

ÉTUDE DE LA PROMOTION ÉLECTROCHIMIQUE DE L'OXYDATION CATALYTIQUE DE L'ÉTHYLÈNE SUR DES OXYDES MÉTALLIQUES

THÈSE N° 1933 (1999)

PRÉSENTÉE AU DÉPARTEMENT DE CHIMIE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES TECHNIQUES

PAR

Jacques NICOLE

Ingénieur chimiste diplômé EPF
originaire du Lieu (VD)

acceptée sur proposition du jury:

Prof. Ch. Comninellis, directeur de thèse
Prof. A. de Battisti, rapporteur
Prof. J. Tarradellas, rapporteur
Prof. P. Vaudano, rapporteur

Lausanne, EPFL
1999

REMERCIEMENTS

Qu'il me soit permis ici de remercier très vivement M. le Professeur Christos Comninellis des précieux conseils qu'il m'a prodigués, de sa constante disponibilité et des encouragements qu'il n'a cessé de me témoigner tout au long de cette étude.

VERSION ABRÉGÉE

La promotion électrochimique des réactions hétérogènes est un sujet qui attire l'attention de la communauté scientifique depuis une dizaine d'années, que ce soit en recherche fondamentale ou pour les possibles applications industrielles directes que pourrait offrir ce phénomène.

Nous avons choisi d'étudier la promotion électrochimique de l'oxydation complète de l'éthylène sur des catalyseurs en oxydes métalliques. Les principaux oxydes que nous avons utilisés sont l'oxyde d'iridium (IrO_2) et des mélanges d'oxyde d'iridium et d'oxyde de titane (TiO_2), déposés sur un support de zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium.

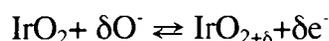
Nous avons montré que la promotion électrochimique de la combustion de l'éthylène était possible sur ces catalyseurs. A la différence de ce qui avait déjà été établi, nous avons pu mettre en évidence une certaine persistance de l'activation de la réaction, principalement sur l'oxyde d'iridium, au-delà de la fin de la polarisation, que nous avons caractérisée par le facteur d'augmentation γ . Ce facteur d'augmentation est fonction de la charge électrique passée, il atteint une valeur plateau proche de 3.

L'autre fait expérimental important pour la catalyse que nous avons mis en évidence est la relation entre promotion chimique et promotion électrochimique. En soumettant un mélange de IrO_2 et TiO_2 à une promotion électrochimique, nous avons cherché à confronter ces deux types de promotion. Le mélange d'oxydes que nous avons choisi est le siège d'une promotion chimique, soit une synergie dans l'activité catalytique de ses deux constituants. Nous montrons que l'amplitude possible de la promotion électrochimique de ce type de catalyseurs mixtes est nettement réduite par rapport à celle d'un catalyseur pur. En effet, le facteur d'accélération maximal de la vitesse de réaction catalytique passe d'une valeur de 12, pour un catalyseur en pur IrO_2 , à une valeur inférieure à 2 quand le catalyseur a une teneur en TiO_2 de 25, 50 et 75 %. Ce résultat nous a permis d'affirmer que les mécanismes de la promotion chimique et de la promotion électrochimique devaient impliquer une espèce active de même type: une forme mobile de surface de l'oxygène. C'est cette espèce qui a des propriétés de modification de l'état de la surface, et qui provoque la promotion de la vitesse catalytique.

La mesure du travail de sortie électronique du catalyseur par une sonde Kelvin, dans les conditions opérationnelles du catalyseur, nous a permis de relier la variation de la vitesse catalytique au changement de travail de sortie et de relier la différence de potentiel avec la variation de travail de sortie, et ce dans toutes les phases d'une application transitoire de courant. Nous avons montré que la phase d'activation persistante correspond à une augmentation persistante du travail de sortie électronique du catalyseur.

La voltamétrie cyclique a constitué l'un des axes majeurs de ce travail. C'est sans doute un des moyens d'investigation qui nous a permis de dégager le plus de faits expérimentaux utiles à la compréhension du phénomène de promotion électrochimique. Nous avons pu observer *in situ* et dans les conditions opérationnelles du catalyseur le comportement de l'interface entre l'électrolyte et le catalyseur, pratiquement sans perturber le système par les conditions de faible amplitude de balayage de potentiel que nous avons utilisées.

Par analogie avec le mécanisme de formation de la charge voltamétrique en milieu liquide, nous proposons le condensateur chimique suivant comme responsable de la charge voltamétrique dans notre système:



Selon cette expression, la réaction qui a lieu entre O^- et IrO_2 ne peut se dérouler qu'à l'interface entre l'électrolyte solide et le catalyseur, là où il y a un contact entre les deux réactifs. Nous avons observé que la charge voltamétrique est proportionnelle à l'épaisseur du catalyseur. Ce fait montre qu'il y a un contact entre toute la surface du catalyseur et l'espèce active issue de l'électrolyte solide: O^- . Ainsi, la voltamétrie cyclique apporte une preuve de l'existence d'un phénomène d'épandage d'une espèce mobile O^- à la surface du catalyseur.

Nous avons pu montrer directement l'existence de cette espèce mobile de surface par des mesures de désorption thermique du catalyseur dans des conditions de promotion électrochimique. Nous avons également mis en évidence, par la forte variation de la température de décomposition de l'oxyde induite par la polarisation du catalyseur, l'action de la polarisation sur la nature du catalyseur lui-même.

ABSTRACT

The electrochemical promotion of heterogeneous catalytic reactions is a new development which draws the attention of the scientific community as much to fundamental research as to the possible direct applications of this phenomenon in automotive and in industrial catalysis.

We have chosen to study the electrochemical promotion of the complete ethylene oxidation on metallic oxides catalysts. The principal oxides which we used has been the iridium oxide (IrO_2) and iridium and titanium oxide mixtures ($\text{IrO}_2 + \text{TiO}_2$), deposited on yttria-stabilized zirconia (YSZ).

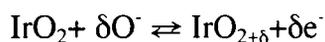
We have proved that the electrochemical promotion of ethylene combustion can be applied to these catalysts. Contrary to what was established before, we have demonstrated a certain persistence of activation of the reaction, mainly on the iridium oxide, after the end of polarization. The persistent reaction rate enhancement ratio is a function of the passed electric charge and levels off at a value of approximately 3.

The other experimental significant fact for heterogeneous catalysis which has been discovered is the relation between chemical promotion and electrochemical promotion. Applying electrochemical promotion to a $\text{IrO}_2 + \text{TiO}_2$ composite catalyst, the two kinds of promotions have been confronted, since a $\text{IrO}_2 + \text{TiO}_2$ composite catalyst presents a chemical promotion, more precisely a synergy between the two components of the catalyst. The maximal amplitude of the electrochemical promotion of such catalysts has been demonstrated to be strongly reduced in comparison with the one of pure catalysts. As the maximal enhancement factor of the catalytic reaction rate was 12 for a pure iridium oxide catalyst, the same factor dropped to less than 2 for a $\text{IrO}_2 + \text{TiO}_2$ composite catalyst. This result has enabled us to affirm that the mechanisms of chemical promotion and electrochemical promotion should involve a common type of surface activating species : a mobile surface spillover oxygen species.

The catalyst work function on-line measurement with a Kelvin probe has enabled us to link the reaction rate with the work function change and to link the applied potential with the work function change, for all the phases of a transient polarisation experiment. The persistent activation of the catalyst after the end of a polarization has been linked to a persistent change in the work function.

A major trend of this research consists in cyclic voltammetry. It is certainly one of the most powerful medium to extract experimental facts which have been useful to understand the electrochemical promotion principles. Due to the small amplitude of the potential which has been used in cyclic voltammetric experiments, the electrolyte-catalyst interface wasn't practically affected by these *in situ* measurements.

By analogy to voltammetric charge formation mechanism in aqueous electrochemistry, we have taken the following chemical capacitance as responsible for the voltammetric charge in our system:



According to this mechanism, the reaction between O^- and IrO_2 can only occur at the interface between solid electrolyte and catalyst, where contact between the two species exists. In our system, voltammetric charge has been demonstrated to be proportional to the thickness of the catalyst, proving by this way that the whole surface of the catalyst is in contact with the O^- activating species coming from the solid electrolyte. So the implication of a spillover oxygen species during electrochemical promotion has been demonstrated by the way of cyclic voltammetry.

The existence of this spillover oxygen species has been also directly proved by thermal desorption experiments under electrochemical promotion conditions. By considering the strong change in the decomposition temperature of the oxide induced by its polarisation, the thermal desorption technique has been used to display the influence of the polarization on the structure of the oxide catalyst itself.

1. PREAMBULE.

« Promotion électrochimique en catalyse hétérogène ».

Quatre mots qui désignent chacun une science en soi : la dynamique des systèmes, l'électrochimie, la catalyse et la science des surfaces. Un simple constat étymologique de ces quatre termes nous montre qu'ils sont constitués chacun de deux racines. En eux-mêmes, ils renferment un aspect constitutif de toute science : l'étude des interactions, car une science pure ne peut être qu'un concept artificiel, pas une réalité.

L'aspect le plus fascinant d'une recherche dans un domaine complexe comme celui de la promotion électrochimique est justement de tenter de comprendre les relations et les interactions entre les différentes phases que ce phénomène implique. Plus prosaïquement, le but de cette recherche est de contribuer à l'élucidation du mécanisme de la promotion électrochimique en catalyse hétérogène, dans un cas particulier qui est celui des oxydes conducteurs.

La polarisation d'un film catalytique conducteur déposé sur un électrolyte solide provoque l'augmentation de la vitesse de la réaction catalysée. C'est ce qui a déjà été observé avec plusieurs métaux et avec l'oxyde d'iridium. Nous nous proposons de poursuivre cette étude sur l'oxyde d'iridium, sur d'autres oxydes purs et sur des mélanges d'oxydes, déposés sur de la zircone.

Nous avons divisé la présentation de notre étude en deux parties. Dans la première, nous faisons le point des connaissances actuelles générales sur le sujet, et nous présentons une revue des techniques expérimentales que nous avons utilisées dans nos travaux. Il n'y a pas de recherche scientifique sans systématique. Nous avons axé notre recherche sur l'étude des principales interfaces impliquées dans la promotion électrochimique. Dans la seconde partie de cette étude, nous présentons des notions bibliographiques spécifiques en tête de chaque chapitre, ainsi que nos résultats expérimentaux, analyses et conclusions. Le chapitre 4 est consacré à l'étude de l'interface catalyseur-électrolyte solide par la voltamétrie cyclique. Le chapitre 5 traite des propriétés catalytiques de l'interface catalyseur-milieu réactionnel et au chapitre 6 nous analysons cette dernière interface par deux méthodes, la mesure du travail de sortie électronique du film catalytique et la désorption thermique programmée.

PREMIÈRE PARTIE

Bibliographie générale et techniques expérimentales

2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE GENERALE.

2.1. Changement de la réactivité des surfaces.

Pour une réaction catalytique hétérogène donnée, en principe il est possible de changer les propriétés du catalyseur par n'importe quel moyen qui altère les propriétés de sa surface. D'un point de vue thermodynamique, ces procédés ont la propriété de changer l'énergie libre de la surface et d'un point de vue microscopique, ces procédés changent la nature des sites de surface qui sont impliqués dans la synthèse du produit.

Au tableau 2-1, nous donnons un résumé synoptique des techniques de traitement des catalyseurs en vue de la modification de leur activité.

Avec la synergie catalytique que nous exposerons en détail à la section 5.2., un des effets connus en catalyse qui montre le plus d'analogies avec la promotion électrochimique est certainement le phénomène de l'interaction métal-support induite par un dopant (*DIMSI, Dopant-Induced Metal-Support Interaction*)¹. Il s'agit d'un phénomène d'altération des propriétés de chimisorption et des propriétés catalytiques de particules métalliques déposées sur un support semi-conducteur (tel que l'oxyde de titane [2]) dopé par un cation de valence différente. Le dopage du support semi-conducteur modifie la structure électronique, en fonction de la valence du ion dopant et dans une mesure qui dépend de la quantité de ions dopants. L'interaction électronique qui se développe entre le catalyseur et le support provoque une modification du travail de sortie électronique du catalyseur métallique, ce qui change les propriétés de chimisorption et les propriétés catalytiques du métal. C'est ainsi que dans de nombreux cas, l'énergie d'adsorption d'un gaz, comme l'oxygène, peut être réduite de manière significative, l'activité catalytique d'un métal augmentée et la sélectivité modifiée dans un sens déterminé par le choix du cation dopant.

¹ Ce phénomène s'inscrit dans un ensemble d'effets de support appelé SMSI (*Strong Metal-Support Interaction*) [1].

Tableau 2-1

Traitement du catalyseur	Moyen d'action	Effet principal	Effets secondaires possibles	Illustration	Références
Agglomération : formation de particules de catalyseur de plus en plus grandes	Traitement thermique	Perte d'activité	Changement de la sélectivité en fonction du changement de la distribution des types de sites ; augmentation de la longévité	Une des causes majeures de la perte d'activité des catalyseurs industriels	[3]
Dispersion	Contrôle de la préparation du catalyseur	Augmentation de l'activité	Changement de la sélectivité en fonction du changement de la distribution des types de sites ; diminution de la longévité	Les catalyseurs métalliques sont souvent thermiquement instables, leur dispersion sur un support en matériau réfractaire (Al_2O_3 , SiO_2) permet d'éviter l'agglomération	[4]
Promotion chimique	Adjonction d'une substance inerte	Augmentation de l'activité	Changement de la sélectivité ou de la longévité	Synergie catalytique entre deux composés	[5]

Tableau 2-1. Les moyens de changer l'activité des catalyseurs.

Traitement du catalyseur	Moyen d'action	Effet principal	Effets secondaires possibles	Illustration	Références
Empoisonnement	Adjonction d'un poison durant la préparation ou l'utilisation du catalyseur	Baisse de l'activité par le blocage des sites actifs, ou modification de la structure atomique de la surface	Changement de sélectivité	Décomposition du plomb tétraéthyle en sulfate de plomb sur des surfaces de Pt ou Pd des catalyseurs automobiles	[6]
Changement de support	Utilisation de différents précurseurs de support lors de la préparation du catalyseur	Changement de l'activité et de la sélectivité en fonction de la dispersion du catalyseur et des effets de transfert de charge	Modification de la teneur à l'empoisonnement ou à la promotion en fonction de la réductibilité du support	SMSI, <i>strong metal-support interaction</i>	[1, 7]
Changement de la taille des pores	Variation de la structure du support ou modification de la méthode de préparation	Diminution de l'activité en cas de limitation par la diffusion	Dans le cas d'un matériau microporeux, changement de la sélectivité en fonction de la taille des réactants et des produits		[8]

Tableau 2-1. (suite). Les moyens de changer l'activité des catalyseurs.

2.2. La promotion électrochimique en catalyse hétérogène.

L'utilisation de l'électrochimie pour activer des processus de catalyse hétérogène est assez récente et est reliée à l'existence des électrolytes solides. Outre leur utilisation classique comme piles à combustibles, des cellules à électrolyte solide du type :

mélange réactionnel gazeux	électrode de travail catalyseur	électrolyte solide	contre-électrode	mélange réactionnel gazeux ou gaz auxiliaire
----------------------------------	---------------------------------------	--------------------	------------------	---

peuvent être utilisées dans des réactions de catalyse hétérogène, comme par exemple l'oxydation de l'éthylène ou de l'hydrogène. Nous donnons une représentation schématique de ce type de cellule et de son environnement à la figure 2-1, dans le cas d'un électrolyte solide conducteur d'ions oxygène et de l'oxydation complète de l'éthylène.

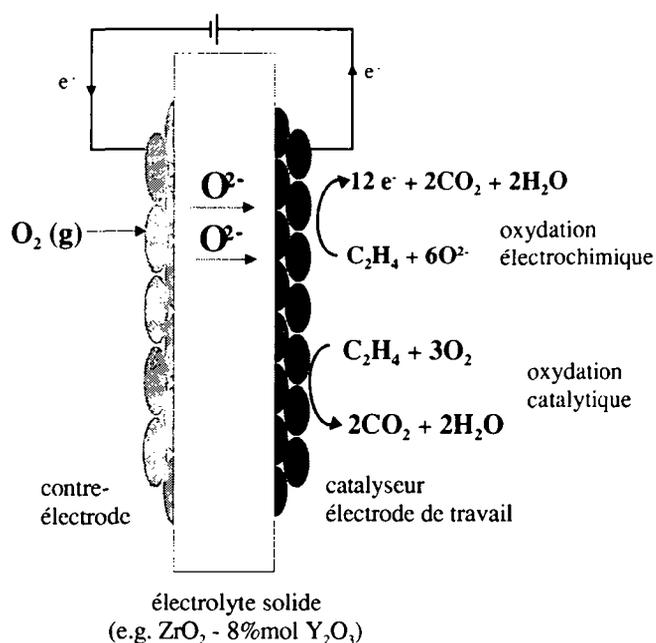


Figure 2-1. Représentation schématique d'une cellule électrochimique à électrolyte solide appliquée à la promotion électrochimique. Cas d'un électrolyte conducteur de O^{2-} et de l'oxydation complète de l'éthylène.

Le catalyseur, constitué soit d'un métal déposé sous forme de couche mince ou d'un film d'oxyde métallique, joue le rôle à la fois d'électrode de travail et de catalyseur. L'application d'une différence de potentiel aux bornes de la cellule affecte la vitesse de réaction électrochimique, liée au transfert de charge, mais surtout la vitesse de réaction

catalytique. La vitesse de réaction mesurée dans ces conditions peut être augmentée d'un facteur 100 ou plus par rapport à la vitesse obtenue en circuit ouvert et est 10 à 10^5 fois plus élevée que la vitesse (I/zF) de réaction faradique liée au transfert des ions de l'électrolyte solide vers le catalyseur². C'est pour cette raison que cet effet est connu sous le nom d'effet NEMCA : *Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity* ou encore *Electrochemical Promotion (EP)*³ et *in situ Controlled Promotion (ICP)*. Depuis quelques années, la promotion électrochimique attire l'attention de la communauté scientifique que ce soit dans le domaine de la catalyse ou de l'électrochimie et le phénomène a déjà été décrit pour près d'une quarantaine de réactions catalytiques et ne semble pas être limité par la nature du catalyseur, de l'électrolyte solide ni de la réaction catalytique. Nous donnons dans le tableau 2-3, en fin de ce chapitre, la liste de toutes les études de promotion électrochimique publiées à ce jour à notre connaissance.

2.2.1. Cellule à électrolyte solide utilisée dans les expériences de promotion électrochimique.

La configuration de la cellule est reprise à la figure 3-4. Elle comprend les gaz réactifs, le catalyseur, le support conducteur ionique, la contre-électrode, l'électrode de référence et les gaz auxiliaires.

a) Electrolyte solide.

Le catalyseur est déposé sur un solide conducteur ionique. La conductivité ionique est liée principalement au saut des ions au travers de sites interstitiels (défauts de Frenkel). La classification de conducteurs ioniques est généralement basée sur la nature de l'ion responsable de la conductivité. Pour les applications en catalyse hétérogène, la conductivité peut être faible ($\approx 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ce qui permet une grande variété dans le choix de l'électrolyte solide et de la gamme de température où le système est utilisé. Les plus utilisés sont repris dans le tableau 2-2.

² Dans le cas de l'électrolyte en zircone stabilisée, représenté à la figure 2-1, z , charge de l'ion mobile est égale à 2 et l'ion est O^{2-} .

³ Nous utiliserons généralement la traduction française de ce terme : **promotion électrochimique**, pour éviter d'insister sur l'aspect non faradique de l'effet, puisque l'interprétation du phénomène ne se base pas sur un processus faradique.

électrolyte solide	ion mobile	température d'utilisation (°C)	références principales
ZrO ₂ dopé par Y ₂ O ₃	O ²⁻	280 à 650	[9-12]
β'' Al ₂ O ₃ dopé par NaCl	Na ⁺	100 à 400	[13-15]
CsHSO ₄	H ⁺	150 à 170	[16]
Nafion [®]	H ⁺	25	[17]
CaF ₂	F ⁻	500 à 700	[18]

Tableau 2-2. Les différents électrolytes solides utilisés en promotion électrochimique.

La promotion électrochimique a été mise en évidence avec des cellules catalytiques utilisant un conducteur mixte ionique et électronique comme le dioxyde de titane [19] et même dans des solutions aqueuses, en l'espèce l'hydroxyde de potassium (0,01 et 0,2 M) à une température de 25 °C, pour l'oxydation de l'hydrogène [20].

b) Electrode de travail.

Les films de catalyseurs métalliques (par exemple Pt [9], Rh [11], Ag [21]) sont généralement préparés à partir de pâtes de métaux commerciales. Cette pâte est appliquée en fines couches sur le support électrolyte solide et est ensuite séchée et calcinée. L'épaisseur du film est de l'ordre de 3 à 30 μm [22]. Les films d'oxydes métalliques (par exemple IrO₂ ou RuO₂) sont eux préparés par décomposition thermique de chlorures de sels métalliques solubilisés dans de l'isopropanol [23, 24].

Les films conducteurs ainsi formés sont connectés au galvanostat-potentiostat et *servent à la fois d'électrode de travail et de catalyseur de la réaction catalytique.*

c) Contre-électrode et électrode de référence.

Comme le montre la figure 3-2, l'électrode de référence et la contre-électrode sont déposées sur la face opposée du support électrolyte solide. Elles sont constituées soit du même

métal que le catalyseur [10], soit d'or, notamment dans le cas des catalyseurs en oxyde de métaux [23, 24].

d) Milieu réactionnel.

L'ensemble électrodes-électrolyte solide est placé dans un réacteur de type continu traversé par le mélange de réactifs gazeux ($O_2 + C_2H_4 + He$, par exemple).

2.2.2. Grandeurs caractéristiques utilisées en promotion électrochimique.

Quelques définitions, présentes dans toute la littérature traitant de la promotion électrochimique doivent être posées :

Le courant I [A] est pris comme positif quand les ions négatifs se déplacent de l'électrolyte solide vers le catalyseur. Le catalyseur tient lieu d'anode dans ce cas.

La vitesse de réaction catalytique initiale r_0 [$molO \cdot s^{-1}$]⁴ est la vitesse de réaction avant la polarisation de la cellule électrochimique.

La vitesse de réaction catalytique r [$molO \cdot s^{-1}$]⁴ est la vitesse de réaction instantanée pendant ou après la polarisation de la cellule électrochimique.

Δr [$molO \cdot s^{-1}$] = $r - r_0$ est l'augmentation de la vitesse de réaction catalytique.

ρ [-] = r/r_0 est le facteur d'augmentation de la vitesse de réaction catalytique (à l'état stationnaire).

Λ [-] = $\Delta r \cdot zF/I$ est le facteur d'augmentation de la réaction, ou efficacité faradique. z est la charge de l'ion mobile. Une valeur de $|\Lambda|$ supérieure à 1 indique un comportement non faradique de la promotion électrochimique.

La constante de temps τ [s], selon une loi de premier ordre lors de la phase transitoire qui suit directement une polarisation : $\Delta r(t) = \Delta r_{max} \{ 1 - \exp(-t/\tau) \}$.

Le nombre de sites actifs du catalyseur N [mol], déterminé par diverses techniques (BET [9], XPS [25]) d'analyses de surface.

⁴ Cette unité représente la quantité d'oxygène consommé par la réaction, elle n'est utilisable que si la réaction catalytique est une oxydation.

Selon certains auteurs [9], une étape importante dans la compréhension de l'origine de la promotion électrochimique est que la valeur absolue $|\Lambda|$ peut être estimée, pour toutes les réactions, par la relation :

$$|\Lambda| \approx 2 F r_0 / I_0 \quad (2-1)$$

où I_0 est le courant d'échange à l'interface catalyseur/électrolyte solide. Ce paramètre peut être facilement déduit des droites de Tafel exprimant l'équation de Butler-Volmer :

$$I/I_0 = \exp(\alpha_a F z/RT) - \exp(\alpha_c F z/RT) \quad (2-2)$$

où α_a et α_c sont les coefficients de transfert anodique et cathodique.

L'analyse des courbes de la vitesse de réaction catalytique obtenues avec différents systèmes étudiés, comportant des conducteurs de O^{2-} , montre que l'amplitude de τ peut être déduite de la relation :

$$\tau = 2 FN/I \quad (2-3)$$

Le terme $2FN/I$ représenterait le temps nécessaire pour former une mono-couche d'ions $O^{\delta-}$ sur la surface du catalyseur.

Cette hypothèse a été confirmée par des mesures de spectroscopie de surface, telle que la spectroscopie photoélectronique-X (XPS) [25] qui tendent à prouver que la promotion électrochimique est due au contrôle électrochimique de l'épandage des ions oxygène de l'électrolyte solide vers la surface active du catalyseur. La promotion électrochimique est un effet catalytique impliquant toute l'interface catalyseur-gaz et pas seulement l'interface triple : métal-électrolyte solide-gaz. La promotion électrochimique est jusqu'à maintenant connue comme étant un effet réversible.

2.2.3. Origine de la promotion électrochimique.

Le fait qu'une cellule à électrolyte solide peut être utilisée à la fois pour modifier et contrôler le travail de sortie électronique des surfaces d'électrodes exposées aux gaz est un

facteur important dans la compréhension de la promotion électrochimique. Il a été montré théoriquement⁵ et expérimentalement [26, 27] que :

$$e V_{wr}^{\circ} = e\phi_w - e\phi_r \quad (2-4)$$

$$e \Delta V_{wr} = \Delta(e\phi_w) \quad (2-5)$$

où V_{wr}° est la différence de potentiel présente entre l'électrode de référence et l'électrode de travail, dont on a déduit la chute ohmique, $e\phi_w$ est le travail de sortie électronique du catalyseur (électrode de travail) et $e\phi_r$ celui de l'électrode de référence. Ces deux électrodes doivent être du même matériau pour appliquer l'équation 2-4, mais l'équation 2-5 n'est pas sujette à cette restriction.

La validité des équations 2-4 et 2-5 a été démontrée par la mesure du travail de sortie $e\phi_w$ de surfaces catalytiques impliquées dans une promotion électrochimique en utilisant une sonde Kelvin [26] ou des mesures de spectroscopie photoélectronique par ultra-violets (UPS) [28].

Les réactions catalytiques promues par une impulsion électrochimique peuvent être regroupées en deux catégories.

- Les **réactions électrophobes** où la vitesse de réaction catalytique augmente avec la différence de potentiel appliquée et donc avec la variation du travail de sortie:

$$\partial r / \partial V_{wr} > 0 \text{ et } \partial r / \partial (e\phi) > 0 \quad (2-6)$$

C'est par exemple le cas de l'oxydation de l'éthylène sur le platine [9].

- Les **réactions électrophiles** où la vitesse de réaction diminue avec la différence de potentiel appliquée et donc avec la variation du travail de sortie:

$$\partial r / \partial V_{wr} < 0 \text{ et } \partial r / \partial (e\phi) < 0 \quad (2-7)$$

⁵ Nous reviendrons en détail sur ce point au paragraphe 6.1.2.

Un exemple type de ce cas est la réduction du monoxyde d'azote par l'éthylène sur le platine [15].

En résumé, l'application d'un courant ou d'une différence de potentiel au cours d'une réaction catalytique conduit à une modification de V_{wr} et donc du travail de sortie moyen $e\phi$ (équation 2-5). Un courant positif fait augmenter $e\phi$ et un courant négatif la fait diminuer. D'un point de vue moléculaire, la variation de $e\phi$ serait due à l'épandage des ions de la surface externe ou vers la surface externe du catalyseur.

Une relation a pu être déduite [13,22] d'une grande série de mesures *in situ* au cours de réactions catalytiques promues électrochimiquement. Pour une grande gamme de changement de travail de sortie $\Delta e\phi$ (0 - 1,0 eV), la vitesse de réaction catalytique dépend exponentiellement du changement de travail de sortie du catalyseur :

$$\ln(r/r_0) = \alpha(e\phi - e\phi^*)/k_bT \quad (2-8)$$

où α est positif pour des réactions électrophobes et négatif pour celles électrophiles ($-1 \leq \alpha \leq 1$) et $e\phi^*$ est une constante relative au catalyseur.

La modification de l'activité catalytique serait donc due à l'épandage (*spillover*) des ions O^δ de l'électrolyte solide sur toute la surface du catalyseur exposée aux gaz réactifs. Ces ions sont accompagnés par leur charge de neutralisation dans le métal, ce système peut donc être associé à la formation de dipôles. Une double couche électrochimique est donc formée à la surface active du catalyseur augmentant le travail de sortie du métal et affectant en conséquence les forces de liaison des espèces réactives et intermédiaires chimisorbées. La modification des forces de liaison de chimisorption provoque alors des changements notoires dans les vitesses de réactions catalytiques.

Tableau 2-3 : Réactions montrant une aptitude à la promotion électrochimique. Réactions électrophobes.

Réactifs	Produits	Catalyseur	Electrolyte (ion mobile)	température °C	Λ	ρ	note	références
C_2H_4, O_2	CO_2	Pt	YSZ (O^{2-})	260-450	$3 \cdot 10^5$	55		[9], [10]
C_2H_4, O_2	CO_2	Rh	YSZ (O^{2-})	250-400	$5 \cdot 10^4$	90		[29]
C_2H_4, O_2	CO_2	IrO ₂	YSZ (O^{2-})	330-450	1000	15		[24, 30]
C_2H_4, O_2	CO_2	RuO ₂	YSZ (O^{2-})	350-450	1200	115		[31]
C_2H_4, O_2	C_2H_4O, CO_2	Ag	YSZ (O^{2-})	320-470	300	30	a	[21]
C_2H_6, O_2	CO_2	Pt	YSZ (O^{2-})	270-500	300	20		[12]
C_3H_6, O_2	C_3H_6O, CO_2	Ag	YSZ (O^{2-})	320-420	300	2	a	[21, 32]
CH_4, O_2	CO_2	Pt	YSZ (O^{2-})	600-750	5	70	b	[33]
CH_4, O_2	CO_2, C_2H_4, C_2H_6	Ag	YSZ (O^{2-})	650-850	5	30	a	[34]
CO, O_2	CO_2	Pt	YSZ (O^{2-})	300-550	2000	3	b	[35]
CO, O_2	CO_2	Pd	YSZ (O^{2-})	400-550	1000	2		[10]
CO, O_2	CO_2	Ag	YSZ (O^{2-})	350-450	20	5	b	[10]
CH_3OH, O_2	H_2CO, CO_2	Pt	YSZ (O^{2-})	300-500	10^4	4	a, b	[36]
CO_2, H_2	CH_4, CO	Rh	YSZ (O^{2-})	300-450	200	3	a	[22]

CO, H ₂	C _x H _y , C _x H _y O _z	Pd	YSZ (O ²⁻)	300-370	10	3	a	[22]
CH ₄ , H ₂ O	CO, CO ₂	Ni	YSZ (O ²⁻)	600-900	12	2	a	[22]
H ₂ S	S _x , H ₂	Pd	YSZ (O ²⁻)	600-750	-	11		[22]
C ₂ H ₄ , O ₂	CO ₂	Pt	β''-Al ₂ O ₃ (Na ⁺)	180-300	5·10 ⁴	0,25		[10]
CO, O ₂	CO ₂	Pt	β''-Al ₂ O ₃ (Na ⁺)	300-450	10 ⁵	0,3		[13]
C ₆ H ₆ , H ₂	C ₆ H ₁₂	Pt	β''-Al ₂ O ₃ (Na ⁺)	100-150	-	-0		[22]
CH ₄	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄	Ag	SrCe _{0,95} Yb _{0,05} O ₃ (H ⁺)	750	-	11	a	[22]
C ₂ H ₄ , H ₂	C ₂ H ₆	Ni	C ₈ H ₁₆ SO ₄ (H ⁺)	150-170	300	2		[22]
H ₂ , O ₂	H ₂ O	Pt	Nafion [®] (H ⁺)	25	20	6		[17]
H ₂ , O ₂	H ₂ O	Pt	KOH (aq) (OH ⁻)	25-50	20	6		[37]
CO, O ₂	CO ₂	Pt	CaF ₂ (F ⁻)	500-700	200	2,5		[18]
C ₂ H ₄ , O ₂	CO ₂	Pt	TiO ₂ (TiO _x ⁺ , O ²⁻)	450-600	5000	20	b	[11]
CO, NO	CO ₂ , N ₂ , N ₂ O	Pt	YSZ (O ²⁻)	350			a	[38]
C ₃ H ₆ , NO	CO ₂ , N ₂ , N ₂ O	Pt	YSZ (O ²⁻)	350				[38]

Notes :

a : la promotion induit également un changement de sélectivité de la réaction.

b : une promotion a également été observée avec des courants négatifs.

Λ et ρ sont définis au paragraphe 2.2.2.

Tableau 2-3 : Réactions montrant une aptitude à la promotion électrochimique. Réactions électrophiles

Réactifs	Produits	Catalyseur	Electrolyte (ion mobile)	température, °C	Δ	ρ	note	références
C ₂ H ₆ , O ₂	CO ₂	Pt	YSZ (O ²⁻)	270-500	-100	7		[12]
C ₃ H ₆ , O ₂	CO ₂	Pt	YSZ (O ²⁻)	350-480	-3000	6		[12]
CO, O ₂	CO ₂	Pt	YSZ (O ²⁻)	300-550	-500	6		[22]
CO, O ₂	CO ₂	Au	YSZ (O ²⁻)	450-600	-60	3		[22]
CO ₂ , H ₂	CO	Pd	YSZ (O ²⁻)	500-590	-50	10		[10]
CH ₃ OH, O ₂	H ₂ CO, CO ₂	Pt	YSZ (O ²⁻)	300-550	-10 ⁴	15	a	[36]
CH ₃ OH	H ₂ CO, CO, CH ₄	Ag	YSZ (O ²⁻)	550-750	-25	6	a	[10]
CH ₃ OH	H ₂ CO, CO, CH ₄	Pt	YSZ (O ²⁻)	400-500	-10	3	a	[10]
CH ₄ , O ₂	CO ₂	Au	YSZ (O ²⁻)	700-750	-3	3		[22]
CH ₄ , O ₂	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , CO ₂	Ag	YSZ (O ²⁻)	700-750	-1,2	8	a	[22]
CO, O ₂	CO ₂	Pt	β'' -Al ₂ O ₃ (Na ⁺)	300-450	-10 ⁵	8		[13]
C ₂ H ₄ , NO	CO ₂ , N ₂	Pt	β'' -Al ₂ O ₃ (Na ⁺)	400	-	∞		[15]

Notes :

a : la promotion induit également un changement de sélectivité de la réaction.

A et ρ sont définis au paragraphe 2.2.2.

2.3. Liste des symboles et abréviations.

α_a	[-]	coefficient de transfert anodique
α_c	[-]	coefficient de transfert cathodique
BET		Brunauer, Emmett, Teller
CE		contre-électrode
e	[C]	charge élémentaire
$e\phi$	[eV]	travail de sortie électronique
F	[C·mol ⁻¹]	constante de Faraday (valeur : 96485)
i, I	[A]	courant électrique
I_o	[A]	courant d'échange
k_b	[J·K ⁻¹]	constante de Boltzmann (valeur : 1,3807·10 ⁻²³)
Λ	[-]	facteur d'augmentation de la réaction, ou efficacité faradique
N	[mol]	nombre de sites catalytiques actifs
r	[molO·s ⁻¹]	vitesse de réaction catalytique
ρ	[-]	facteur d'augmentation de la vitesse de réaction catalytique
R	[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	constante des gaz parfaits (valeur : 8,3144)
r_0	[molO·s ⁻¹]	vitesse de réaction catalytique, avant la polarisation de la cellule
RE		électrode de référence
τ	[s]	constante de temps d'une loi cinétique de premier ordre
T	[K], [°C]	température
t	[s]	temps
V_{wr}	[V]	différence de potentiel entre WE et RE
WE		électrode de travail
XPS		spectroscopie de photoélectrons X
YSZ		zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (<i>Yttria-Stabilized-Zirconia</i>)
z	[-]	nombre de charge

2.4. Références citées dans le chapitre 2.

1. O. Lavanchy, *Etude de l'effet du support pour Fe₂O₃ déposé sur Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ et ZrO₂. Application à la réduction de NO par CO*, Thèse N°1669. Lausanne, 1996, EPFL.
2. T. Ioannides et X. Verykios, "Effects of Altrivalent Cation Doping of TiO₂ on H₂ and CO Adsorption on Supported Rh", *J. Catal.*, **145** 479-490 (1994).
3. C.N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Practice*. New York, 1980, MacGraw-Hill.
4. G.A. Somorjai et M.-P. Delplancke, *Chimie des surfaces et catalyse*. Paris, 1995, Ediscience International.
5. F. Melo-Faus, B. Zhou et H. Matralis, "Catalytic Cooperation between MoO₃ and Sb₂O₄ in N-Ethyl Formamide Dehydration. III. Comparison of a Mathematical Model Based on the Remote Control Mechanism with Experimental Results", *J. Catal.*, **132** 200-209 (1991).
6. J.M. Thomas et W.J. Thomas, *Principles and practice of heterogeneous catalysis*. New York, 1996, John Wiley & Sons.
7. A. Nobile Jr. et M.W. Davis Jr., "The strong metal-support interaction (SMSI) in the system consisting of iron supported on high-surface-area titania", *J. Catal.*, **116** (2), 383 (1989).
8. M. Bowker, *The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis*. Oxford, 1998, Oxford University Press.
9. S. Bebelis et C.G. Vayenas, "Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity", *J. Catal.*, **118** 125-146 (1989).
10. C.G. Vayenas, S. Bebelis, I.V. Yentekakis et H.G. Lintz, "Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity: A Status Report", *Catalysis Today*, **11** (3), 303-442 (1992).
11. C. Pliangos, I.V. Yentekakis et C.G. Vayenas, "Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity. VIII. Rh-Catalyzed C₂H₄ Oxidation", *J. Catal.*, **154** 124-136 (1995).
12. A. Kaloyannis et C.G. Vayenas, "Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity. 11. Ethane Oxidation on Pt", *J. Catal.*, **171** (1), 148-159 (1997).
13. I.V. Yentekakis, G. Moggridge, C.G. Vayenas et R. Lambert, "In Situ Controlled Promotion of Catalyst Surfaces via NEMCA: The Effect of Na on the Pt-Catalyzed CO Oxidation", *J. Catal.*, **146** (1), 292-305 (1994).
14. C.G. Vayenas, S. Bebelis, S. Neophytides et I.V. Yentekakis, "Non-Faradaic electrochemical modification of catalytic activity: the work function of metal electrodes in solid electrolyte cells", *Solid State Ionics*, **53-56** 97-110 (1992).
15. I.R. Harkness et R.M. Lambert, "Electrochemical promotion of the NO+ethylene reaction over platinum", *J. Catal.*, **152** 211 (1995).
16. T.I. Politova, V.A. Sobyenin et V.D. Belyaev, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **41** 321 (1990).
17. D. Tsiplakides, S. Neophytides, O. Enea, M. Jaksic et C. Vayenas, "Non-Faradaic Electrochemical Modification of the Catalytic Activity of Pt-black film deposited on NAFION[®]117 Solid Polymer Electrolyte", *J. Electrochem. Soc.*, **144** (6), 2072-2078 (1997).

18. I.V. Yentekakis et C.G. Vayenas, "In Situ Controlled Promotion of Pt for CO Oxidation via NEMCA Using CaF_2 as the Solid Electrolyte", *J. Catal.*, **149** (1), 238-242 (1994).
19. C. Pliangos, I.V. Yentekakis, S. Ladas et C.G. Vayenas, "Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity: 9. Ethylene oxidation on Pt deposited on TiO_2 ", *J. Catal.*, **159** 189-203 (1996).
20. S. Neophytides, D. Tsiplakides, M. Jaksic, P. Stonehart et C.G. Vayenas, "Non-Faradaic Activation of Catalysis in Aqueous Electrochemistry", *Nature*, **370** 292-294 (1994).
21. S. Bebelis et C. Vayenas, "Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity. 6. Ethylene Epoxidation on Ag Deposited on Stabilized ZrO_2 ", *J. Catal.*, **138** (2), 588 (1992).
22. C.G. Vayenas, M.M. Jaksic, S.I. Bebelis et S.G. Neophytides, *The Electrochemical Activation of Catalytic Reactions*, Modern Aspects of Electrochemistry, éd. J.O.M. Bockris, Vol. 29. New York, 1996, Plenum Press.
23. E. Varkaraki, J. Nicole, E. Plattner, C. Comninellis et C.G. Vayenas, "Electrochemical promotion of IrO_2 catalyst for the gas phase combustion of ethylene", *J. Electrochem. Soc.*, **25** 978-980 (1995).
24. E. Varkaraki, *Electrochemical promotion of an IrO_2 catalyst for the gas phase oxidation of ethylene*, Thèse No 1455. Lausanne, 1996, EPFL.
25. S. Ladas, S. Kennou, S. Bebelis et C.G. Vayenas, "Origin of Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity", *J. Phys. Chem.*, **97** 8845-8848 (1993).
26. C.G. Vayenas, S. Bebelis, S. Neophytides et I.V. Yentekakis, "Dependence of catalytic rates on catalyst work function", *Nature*, **343** 625-627 (1990).
27. S. Ladas, S. Bebelis et C.G. Vayenas, "Work function measurements on catalyst films subject to in situ electrochemical promotion", *Surf. Sci.*, **251/252** 1062-1068 (1991).
28. W. Zipprich, H.-D. Wiemhofer et W. Gopel, "In-Situ Photoelectron-Spectroscopy of Oxygen Electrodes on Stabilised Zirconia", *Ber. Bunsengesel. Phys. Chem.*, **99** (11), 1406 (1995).
29. C. Pliangos, I.V. Yentekakis, V.G. Papadakis, C.G. Vayenas et X.E. Verykios, "Support-induced promotional effects on the activity of automotive exhaust catalysts: 1. the case of oxidation of light hydrocarbons (C_2H_4)", *Applied Catalysis B: Environmental*, **14** 161-173 (1997).
30. J. Nicole, D.T. Tsiplakides, S. Wodiunig et C. Comninellis, "Activation of catalyst for Gas-Phase Combustion by Electrochemical Pretreatment", *J. Electrochem. Soc.*, **144** (12), L312-L314 (1997).
31. S. Wodiunig, C. Comninellis et C. Mousty, "Electrochemical Promotion of Ruthenium Oxide Catalysts for the Gas Phase Combustion of Ethylene", in *Energy and Electrochemical Processing for a Cleaner Environment*, ed. L.J.J. Janssen. W.A. Adams, E.J. Rudd, J. Thonstad, C.W. Walton. Vol. 97-28. 1997. 147-158.
32. C. Karavasilis, S. Bebelis et C.G. Vayenas, "In Situ Controlled Promotion of Catalyst Surfaces via NEMCA: The Effect of Na on the Ag-Catalyzed Ethylene Epoxidation in the Presence of Chlorine Moderators.", *J. Catal.*, **160** (2), 205 (1996).
33. P. Tsiakaras et C.G. Vayenas, "Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity. VII. The Case of Methane Oxidation on Platinum", *J. Catal.*, **140** 53-70 (1993).

34. P. Tsiakaras et C.G. Vayenas, "Oxidative Coupling of CH₄ on Ag Catalyst-Electrodes Deposited on ZrO₂ (8 mol % Y₂O₃)", *J. Catal.*, **144** (1), 333-347 (1993).
35. I.V. Yentekakis et C.G. Vayenas, "The Effect on Electrochemical Oxygen Pumping on the Steady-State and Oscillatory Behavior of CO Oxidation on Polycrystalline Pt", *J. Catal.*, **111** 170-188 (1988).
36. C.G. Vayenas et S. Neophytides, "Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity. III. The Case of Methanol Oxidation on Pt", *J. Catal.*, **127** (2), 645-664 (1991).
37. S. Neophytides, D. Tsiplakides, P. Stonehart, M. Jaksic et C.G. Vayenas, "Electrochemical Enhancement of a Catalytic Reaction in Aqueous-Solution", *Nature*, **370** (6484), 45-47 (1994).
38. R. Lambert, M. Thikov, A. Palermo, I.V. Yentekakis et C.G. Vayenas, "Electrochemical Promotion of Environmentally Important Catalytic Reactions", *Ionics*, **1** 366-376 (1995).

3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

3.1. Schéma des flux.

Les réactifs sont des mélanges certifiés de Carbagas (Lausanne, Suisse) de C₂H₄ 1% et O₂ 20% dans He 99,999 % qui peuvent être ensuite dilués dans He 99,999 %. Le débit massique de chaque réactif est contrôlé par un débitmètre (F-201C, Bronkhorst Hi-Tec, AK Ruurlo, Pays-Bas) et un boîtier de contrôle (E-5514-FA, Bronkhorst Hi-Tec, AK Ruurlo, Pays-Bas) sur une gamme de 0 à 8,3 mLN·s⁻¹. Les débitmètres ont été calibrés fréquemment par un débitmètre à film de savon. Les réactifs sont mélangés à pression ambiante et sont introduits dans le réacteur après une vanne à trois voies qui permet également le by-pass du réacteur à fin d'analyse des réactifs.

Les conduites de gaz sont en acier inoxydable ($\varnothing = 1/8''$), à l'exception des conduites de l'intérieur du réacteur, visibles sur la figure 3-2, qui sont en alumine (KER 610, Firag, Ebmatingen, Suisse).

3.2. Le réacteur.

Le réacteur est un tube de verre de 19 cm de longueur de diamètre intérieur de 2,9 cm et d'un volume de 110 mL. Le couvercle du réacteur est constitué de deux plaques de Teflon[®] enserrant une plaque de caoutchouc, pressés ensemble et scellés au silicone. Les deux tubes d'alumine traversent le couvercle. Les fils d'or sont dans une gaine d'alumine qui les préserve du contact avec les réactifs sur la plus grande partie de la longueur du réacteur. Le chauffage est constitué de deux double coques cylindriques (Sotelem 350 W - 220 V), la partie supérieure du réacteur reste en dehors du corps de chauffe pour éviter un échauffement trop important du joint supérieur. La température de chaque corps de chauffe est réglée séparément par un régulateur PID (REX-F7, RKC, West Instruments, Brighton, Grande-Bretagne) et un thermocouple en contact avec le réacteur.

Pour caractériser la dynamique du réacteur, nous avons injecté des impulsions de CO₂ en tête du réacteur et mesuré la réponse de l'analyseur de gaz par infrarouge. Un modèle mathématique tente de reproduire la distribution de temps de séjour (DTS) résultante.

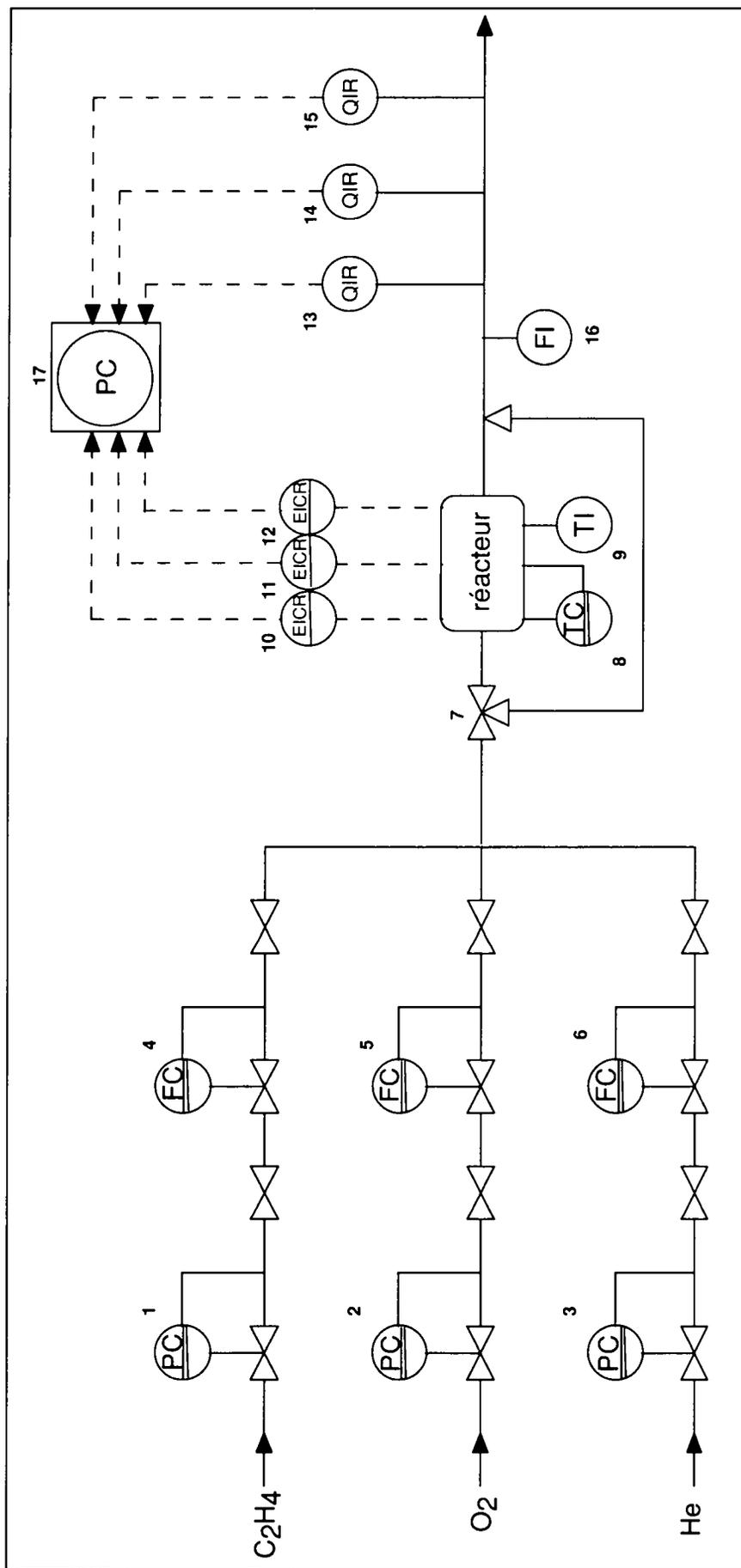


Figure 3-1. Schéma de l'appareillage (légende détaillée à la page suivante).
(symboles selon les normes DIN 19227 et 28004)

Légende de la figure 3-1.

- 1 Poste de détente de l'éthylène (BS 300/3, Alphagaz, Air Liquide, Paris, France).
- 2 Poste de détente de l'hélium (BS 300/3, Alphagaz, Air Liquide, Paris, France).
- 3 Poste de détente de l'oxygène (BS 300/3, Alphagaz, Air Liquide, Paris, France).
- 4 Contrôleur de débit massique de l'éthylène (F-201C, E-5514-FA, Bronkhorst Hi-Tec, AK Ruurlo, Pays-Bas).
- 5 Contrôleur de débit massique de l'hélium (F-201C, E-5514-FA, Bronkhorst Hi-Tec, AK Ruurlo, Pays-Bas).
- 6 Contrôleur de débit massique de l'oxygène (F-201C, E-5514-FA, Bronkhorst Hi-Tec, AK Ruurlo, Pays-Bas).
- 7 vanne à trois voies.
- 8 Régulateur PID de température (Eurotherm, Malmö, Suède).
- 9 Mesure de la température du réacteur par thermocouple (type K, Thermocoax).
- 10 Mesure et contrôle de V_{wr} (Model 362, EG&G, Princeton Applied Research, Oak Ridge, Tennessee, Etats-Unis).
- 11 Mesure et contrôle de V_{wc} (Model 362, EG&G, Princeton Applied Research, Oak Ridge, Tennessee, Etats-Unis).
- 12 Mesure et contrôle de I (Model 362, EG&G, Princeton Applied Research, Oak Ridge, Tennessee, Etats-Unis).
- 13 Analyseur de CO_2 et C_2H_4 par infrarouge (Ultramat 5E-2R, Siemens, Munich, Allemagne).
- 14 Chromatographe de phase gazeuse (GC-8 A, Shimadzu, Kyoto, Japon).
- 15 Spectromètre de masse (QMG 421, Balzers Instruments, Balzers, Liechtenstein).
- 16 Débitmètre à film de savon.
- 17 Ordinateur personnel (486, Intel, Santa Clara, Californie, Etats-Unis),
Logiciel d'acquisition de données (Labtech Notebook 6.12, Andover, Massachusetts, Etats-Unis).

Nous présentons une DTS expérimentale et un modèle mathématique [1] correspondant à la figure 3-3. La combinaison en série de deux cuves agitées et d'un élément à écoulement piston explique de manière satisfaisante les valeurs expérimentales. On imagine aisément que l'élément à écoulement piston du modèle correspond à la partie supérieure du réacteur, faiblement agitée et aux éléments de conduites allant du réacteur à l'analyseur de gaz par infrarouge, les cuves agitées correspondant aux zones agitées du réacteur et de la chambre de mesure de l'analyseur de gaz par infrarouge.

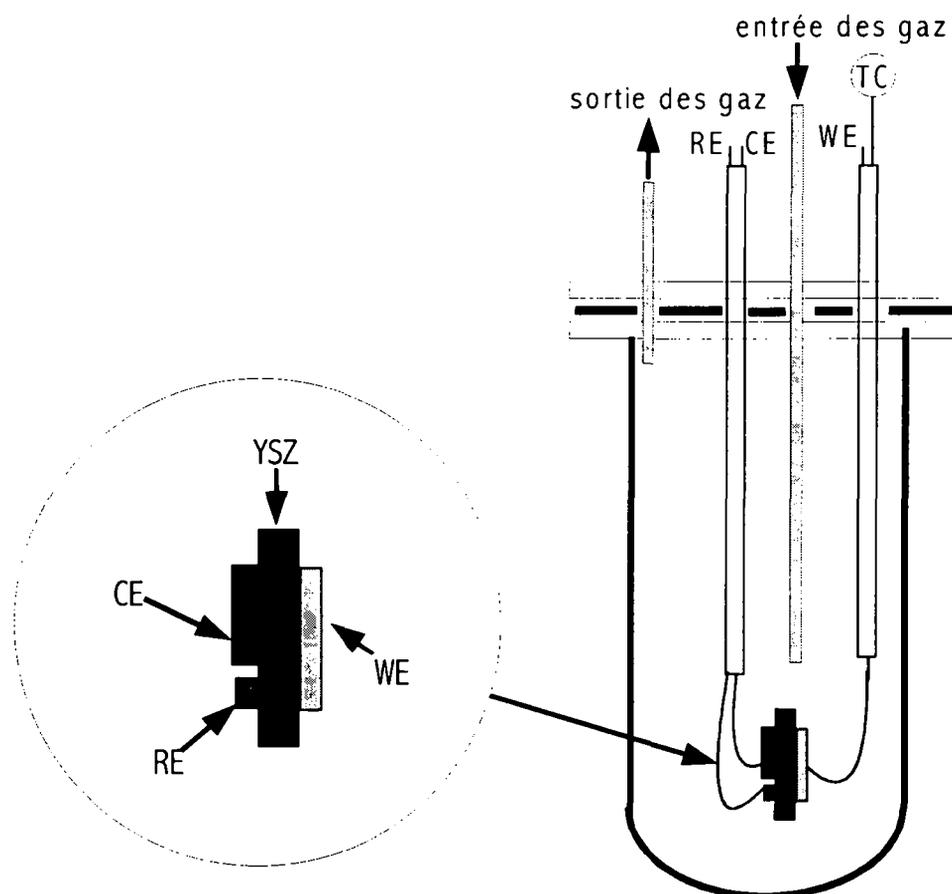


Figure 3-2. Schéma du réacteur, de type cuve agitée en continu.

- CE** : contre-électrode
- RE** : électrode de référence
- TC** : contrôle de température
- WE** : électrode de travail
- YSZ** : plaque en zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (*Ytria-Stabilized-Zirconia*)

Comme le catalyseur est dans un élément du réacteur de type cuve agitée, et que la réaction n'a lieu que sur le catalyseur, la concentration mesurée à la sortie du réacteur correspond à la concentration dans la zone où se trouve le catalyseur.

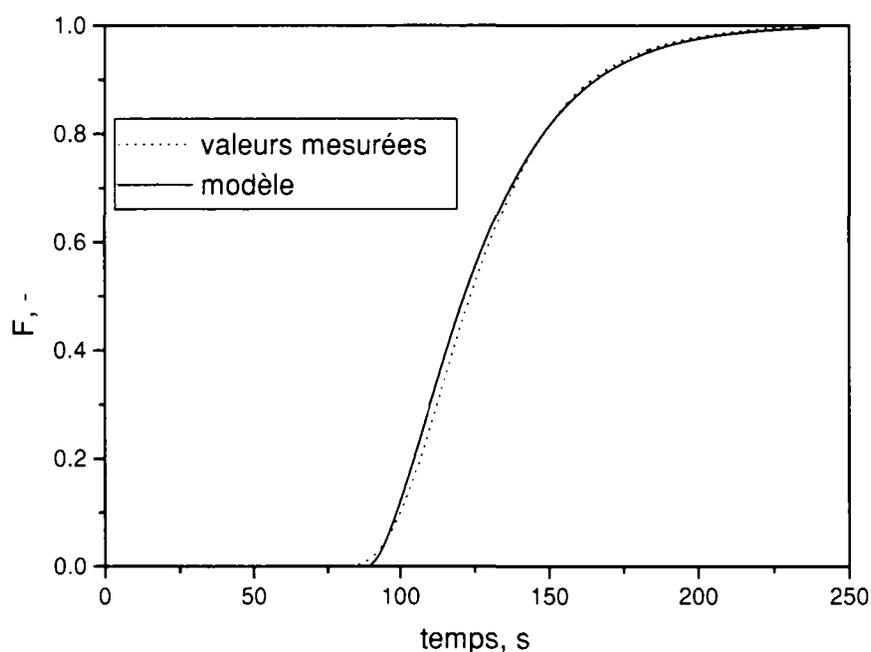


Figure 3-3. Distribution de temps de séjour dans le réacteur. Courbe F , cas d'un débit de gaz de $3,30 \text{ mLN}\cdot\text{s}^{-1}$, $T = 380^\circ\text{C}$. Paramètres du modèle : élément piston d'un volume de 88 mL , en série avec deux cuves agitées de 40 mL de volume.

3.2.1. La cellule.

La géométrie de la cellule est montrée à la figure 3-4. La contre-électrode et l'électrode de référence sont situées du côté opposé à celui du dépôt catalytique. Cette géométrie est celle qui est généralement appliquée dans le cas d'une cellule non divisée [2]. Elle permet de minimiser l'adsorption sur l'électrode de référence des produits de la réaction catalytique. Il est évident que dans ce type de cellule, le potentiel de l'électrode de référence varie en fonction de la composition du milieu.

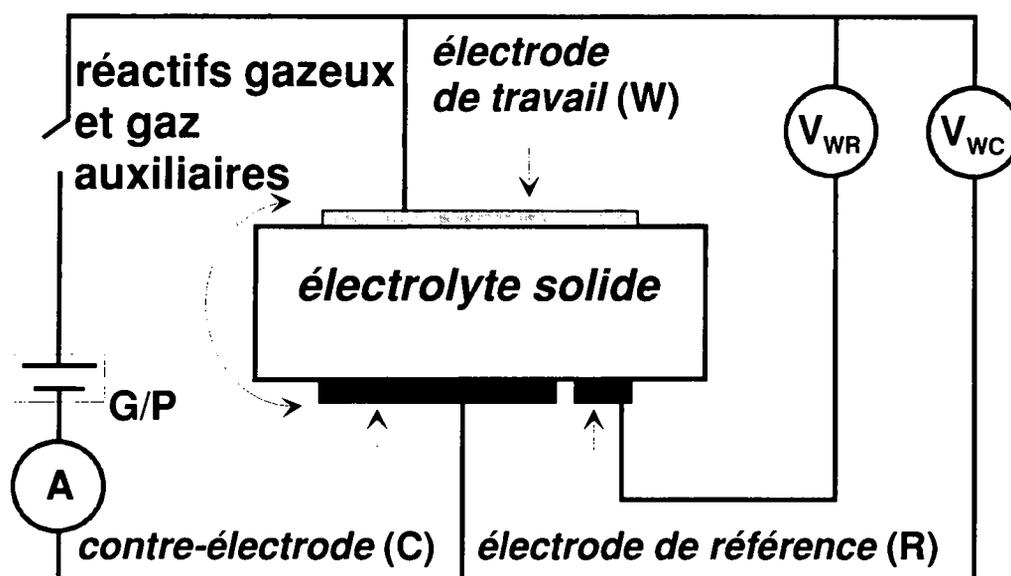


Figure 3-4. Schéma de la cellule électrochimique. **G/P** : galvanostat-potentiostat.

3.2.1.1. L'électrolyte solide.

Notre choix s'est porté sur un électrolyte solide en zircone (ZrO_2) stabilisée par 8 % mol d'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) (8YSZ, Metoxit, Thyngen, Suisse). Ce type d'électrolyte est celui qui est le plus utilisé dans les études de promotion électrochimique, il est résistant et stable dans les conditions opérationnelles que nous avons utilisées. Il est préparé par pressage isobare d'une poudre dont la taille moyenne des grains est de 20 à 30 μm , il n'est pas poreux. Dans le tableau 3-1, nous donnons quelques caractéristiques de l'électrolyte, fournies par le fabricant.

Masse spécifique	5800	$kg \cdot m^{-3}$
Module d'élasticité	1,5	GPa
Conductivité thermique	2,5	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
Chaleur spécifique	500	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
Coefficient d'expansion thermique	10^{-5}	K^{-1}
Résistivité électrique à 20 °C	10^{15}	$\Omega \cdot cm$
Résistivité électrique à 1000 °C	3,0	$\Omega \cdot cm$

Tableau 3-1. Quelques propriétés de l'électrolyte solide (YSZ), données par le fabricant (Metoxit).

Nous avons utilisé des plaques de 26×12 mm et de 1,0 mm d'épaisseur. Des analyses de la structure et de la composition du matériau par diffraction de rayons X sont présentées en détails à la référence [2]. La figure 3-5 montre une photographie MEB de l'électrolyte solide.

3.2.1.2. Les dépôts catalytiques.

Tous les dépôts catalytiques ont été préparés par décomposition thermique d'une solution de précurseur. Les détails de la composition des solutions de précurseur sont donnés au tableau 5-1. Tous les produits proviennent du même fournisseur (Fluka, Buchs, Suisse). La surface géométrique du dépôt catalytique est toujours de 0,5 cm², quel que soit le type de catalyseur⁶. Nous déposons la solution sur le support avec une micropipette (Proline 0,1-9 µL, Biohit, Helsinki, Finlande), ce qui nous permet de contrôler la quantité de solution déposée. Entre chaque dépôt de 1 µL de solution, le solvant est évaporé à 60 °C. Tous les 3 µL, le dépôt est décomposé par un traitement thermique de 10 min à 550 °C, suivant une rampe de température de 20 °C/min. Un traitement final unique de 60 min à 550 °C est appliqué après le dernier dépôt de solution de précurseur. Le contact électrique entre le fil d'or et le dépôt catalytique est assuré par un point d'or (Leitgold M8000, Demetron, Munich, Allemagne) déposé sur la surface du catalyseur et dans lequel est noyé le fil d'or. Le fil est maintenu fixé à la plaque de zircone par un ciment d'alumine (Feuerfestkitt 1500, Firag, Ebmatingen, Suisse). Les photographies MEB que nous présentons à la figure 3-5 ne présentent pas de différences majeures avec des photographies de dépôts d'oxyde d'iridium sur des supports métalliques [3]. Des analyses de surfaces par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) nous ont permis de confirmer que l'iridium est sous la forme de l'oxyde IrO₂ et le titane sous la forme de l'oxyde TiO₂ dans les dépôts catalytiques. Ces mêmes analyses confirment, avec un écart de moins de 5% relatifs, la composition relative en IrO₂ et TiO₂ des mélanges d'oxydes.

⁶ Les vitesses de la réaction catalytique seront toujours données en mol O·s⁻¹, pour obtenir une vitesse spécifique relative à la surface géométrique du catalyseur, en mol O·s⁻¹·m⁻², il faut multiplier la valeur brute en mol O·s⁻¹ par 2·10⁴.



IrO_2 pur



$\text{IrO}_2 + \text{TiO}_2$ (Ir : Ti = 3 : 1)



$\text{IrO}_2 + \text{TiO}_2$ (Ir : Ti = 1 : 1)



$\text{IrO}_2 + \text{TiO}_2$ (Ir : Ti = 1 : 3)



support (YSZ)

Figure 3-5. Photographies MEB de quatre dépôts de catalyseur de compositions différentes (IrO_2 pur et 3 mélanges $\text{IrO}_2 + \text{TiO}_2$), et du support en zircone, agrandissement de 1000 fois.

3.2.1.3. La contre-électrode et l'électrode de référence.

Chronologiquement, la contre-électrode et l'électrode de référence sont préparées avant le dépôt catalytique, puisque leur précurseur d'or (Leitgold M8000, Demetron, Munich, Allemagne) doit être décomposé à 800 °C, température trop élevée pour la décomposition en oxydes des précurseurs des catalyseurs. Les connexions électriques sont établies de la même manière que celle du dépôt catalytique (cf. le point 3.2.1.2). Le précurseur est déposé au pinceau, nous ne contrôlons pas la quantité d'or déposée. La surface de la contre électrode est de 0,4 cm² et celle de l'électrode de référence de 0,1 cm². Des analyses, par diffraction des rayons X, du dépôt final obtenu par décomposition à 800 °C pendant 1 heure du même précurseur ont montré uniquement la présence d'or, préférentiellement dans la phase cristalline cubique d'orientation 111 [2].

3.3. Voltamétrie cyclique.

La voltamétrie cyclique, méthode fonctionnant à potentiel contrôlé, est une technique couramment utilisée [4] en électrochimie pour suivre les réactions aux électrodes. Cette méthode fait appel à un montage constitué de trois électrodes, l'électrode de travail, l'électrode de référence et la contre électrode. L'électrode de travail est l'électrode qui est étudiée, elle peut être polarisée anodiquement ou cathodiquement. L'électrode de référence est une électrode dont on connaît le potentiel par rapport à une autre électrode de référence définie par les électrochimistes qui est l'électrode à hydrogène H₂ / H⁺ dont le potentiel vaut 0 par convention. Cette électrode de référence n'est pas polarisée et n'est pas traversée par un courant. La contre électrode, aux réactions de laquelle on ne s'intéresse pas, sert à fermer la boucle de courant. Une différence linéaire triangulaire de potentiel est imposée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence par l'intermédiaire d'un potentiostat. La réponse enregistrée est le courant traversant le système électrochimique qui varie en fonction du potentiel de l'électrode de travail. L'analyse de la réponse en courant peut donner des informations relatives aux transferts électroniques à l'interface électrode-électrolyte, ou à la cinétique des réactions électrochimiques. Nous reviendrons en détail sur cette technique au chapitre 4.

3.4. Mesures du travail de sortie par sonde Kelvin.

Pour déterminer la valeur du travail de sortie d'un échantillon, il existe plusieurs méthodes, que l'on peut diviser en deux groupes principaux : les méthodes absolues et les méthodes relatives. Le premier groupe de méthodes utilise l'émission d'électrons de l'échantillon, lui-même stimulé par une température élevée (émission thermoionique), par l'irradiation par la lumière (photoémission), ou par un champ électrique (émission de champ). Les méthodes relatives se basent sur la différence de potentiel de contact qui existe, du fait de la différence de travail de sortie, entre une électrode de référence et l'échantillon en contact ohmique avec elle. Les valeurs de travail de sortie que l'on peut obtenir par ce genre de méthode sont par conséquent toujours relatives à la valeur du travail de sortie de l'électrode de référence. Nous avons choisi d'utiliser une méthode de ce second type, essentiellement pour deux raisons. D'une part la plus grande simplicité de la mise en œuvre des méthodes relatives et d'autre part, la possibilité que nous offre ce genre de méthodes de travailler dans les conditions opérationnelles (température et composition du milieu gazeux) du catalyseur, et sans l'effet perturbateur sur la nature de la surface de l'émission d'électrons des méthodes absolues. Enfin, dans notre cas, le fait de ne pas pouvoir connaître directement la valeur absolue du travail de sortie de l'échantillon n'est pas un inconvénient majeur.

Pour les mesures du travail de sortie, nous avons utilisé une sonde Kelvin (type S, Besocke Delta Phi GmbH, Jülich, Allemagne) dont nous donnons une représentation schématique à la figure 3-6.

Le principe de la sonde Kelvin⁷ est le suivant : en changeant d'une manière ou d'une autre la capacité C entre deux plans, le courant qui traverse le circuit reliant les deux plans vaut i :

$$i = U \cdot \frac{dC}{dt} \quad (3-1)$$

U , différence de potentiel entre les deux plans du condensateur est donné par la somme de la différence de potentiel de contact ($\Delta U_c = \Delta e\phi/e$) et U_s , différence de potentiel de la

⁷ William Thomson, plus tard Lord Kelvin, posa le principe de la sonde en 1861 et la réalisa techniquement 21 ans plus tard.

source de tension. Pour déterminer ΔU_c , U_s doit être ajusté de telle manière qu'aucun courant ne traverse le circuit, si bien que :

$$U = \frac{\Delta\phi}{e} + U_s = 0 \quad (3-2)$$

et

$$U_s = \frac{-\Delta\phi}{e} \quad (3-3)$$

Le changement de la capacité est produit par la vibration d'un des plans du condensateur, dans notre cas, d'une grille d'or, par la vibration d'un élément piézo-électrique. On utilise un *lock-in amplifier* (type 07, Besocke Delta Phi GmbH, Jülich, Allemagne) pour détecter les conditions de courant nul.

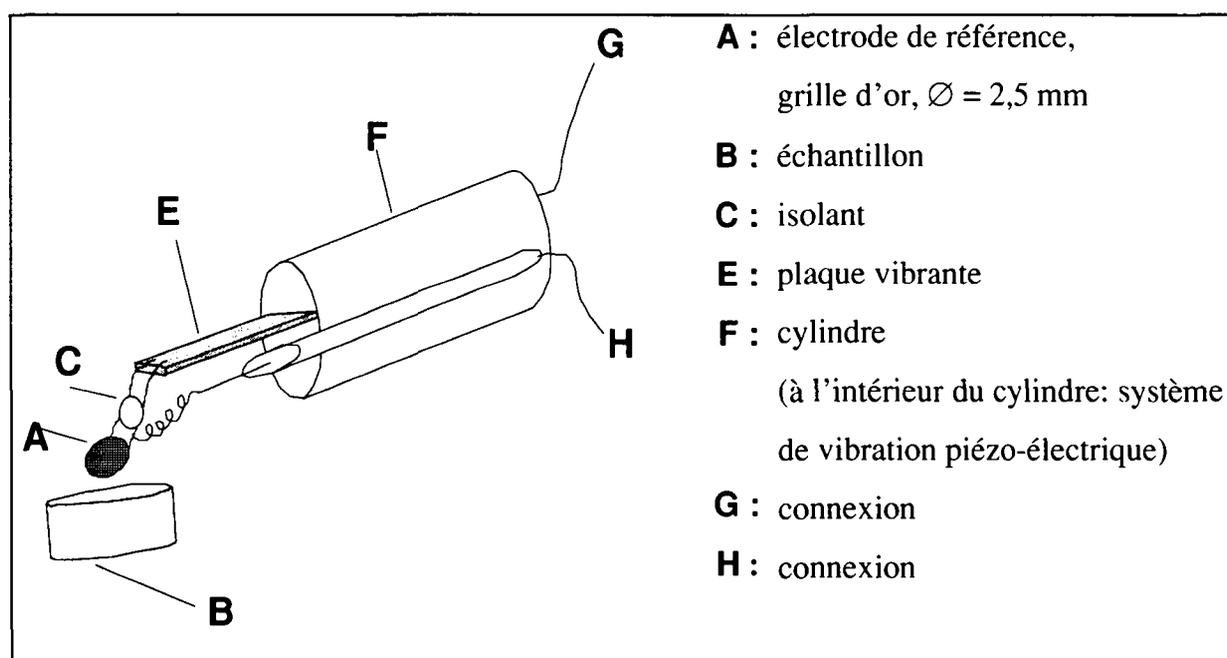


Figure 3-6. Schéma de la sonde Kelvin, (type S, Besocke Delta Phi GmbH, Jülich, Allemagne).

Dans le montage utilisé pour les mesures de travail de sortie, les unités d'alimentation et d'analyse des gaz sont les mêmes que celles du réacteur principal. Le réacteur est adapté pour inclure la sonde Kelvin en son sein. L'élément piézo-électrique et les connexions

(C et E sur la figure 3-6) sont maintenues à une température inférieure à 200 °C par un système de refroidissement, en cuivre, à circulation d'eau.

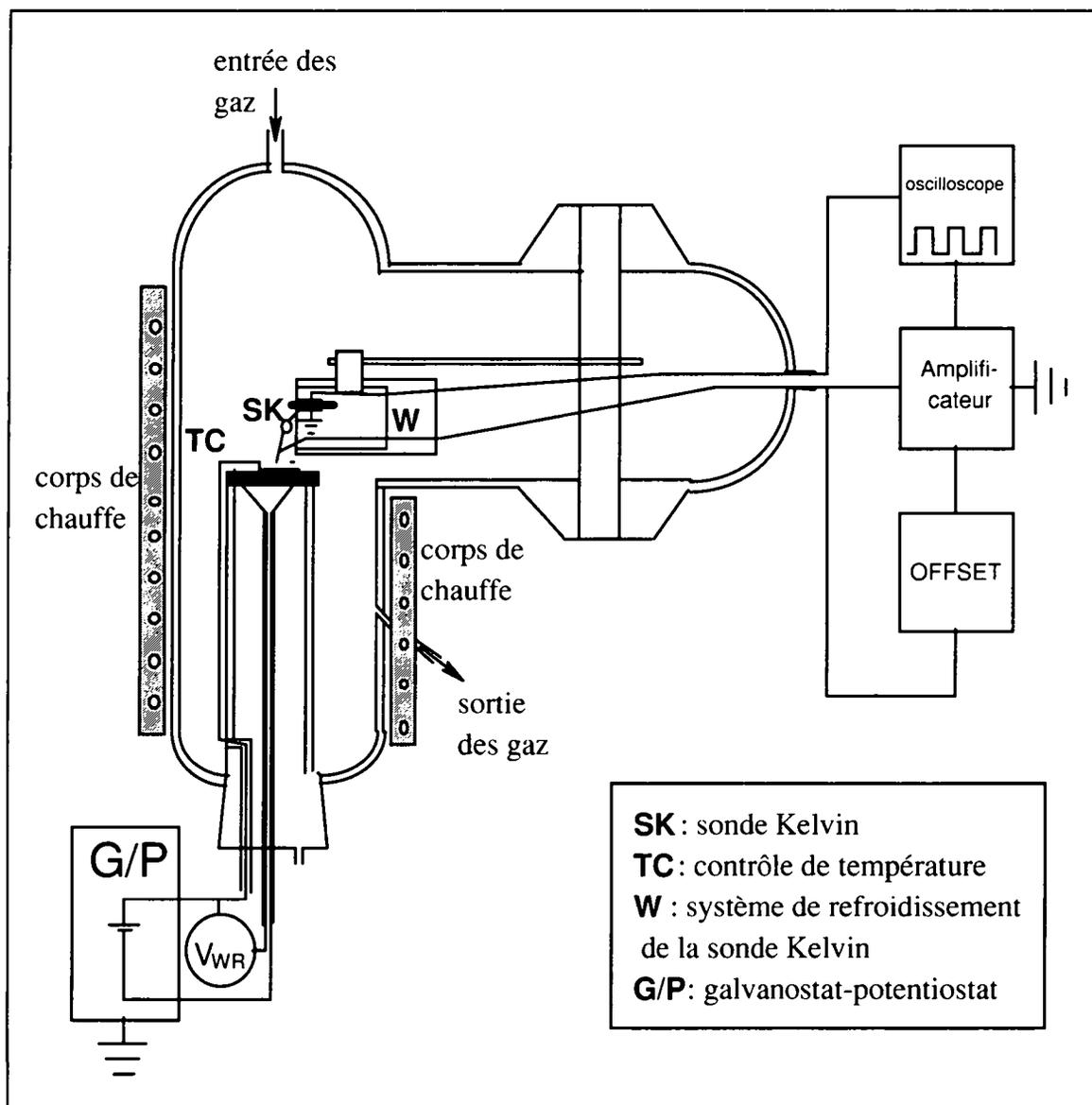


Figure 3-7. Schéma du réacteur électrochimique pour la mesure en ligne du travail de sortie du catalyseur sous conditions opérationnelles.

La distance entre l'échantillon et la grille de la sonde Kelvin est ajustable, nous l'avons fixée à une valeur d'environ 0,5 mm. Nous avons vérifié que cette distance, soit la distance exacte entre les deux éléments de la capacité électrique, n'avait pas une influence significative sur la valeur des mesures du travail de sortie. Comme nous le montrons à la

figure 3-7, dans la configuration de la sonde que nous avons adoptée, le signal de la sonde Kelvin est issu de la grille d'or, si bien que le circuit de l'amplificateur de la sonde est totalement indépendant du circuit électrique de la cellule électrochimique.

3.5. Désorption thermique programmée.

La cellule électrochimique utilisée dans les expériences de désorption thermique est différente de celles utilisées pour les mesures d'activité catalytique et de travail de sortie qui sont décrites aux sections 3.2. et 3.4. Il s'agit d'un tube de zircone stabilisée par Y_2O_3 (8% mol) (dimensions du tube: diamètre extérieur : 19 mm, diamètre intérieur : 13 mm, longueur : 30 mm), avec la contre-électrode et l'électrode de référence à l'intérieur et l'électrode de travail à l'extérieur, disposées selon le schéma de la figure 3-8.

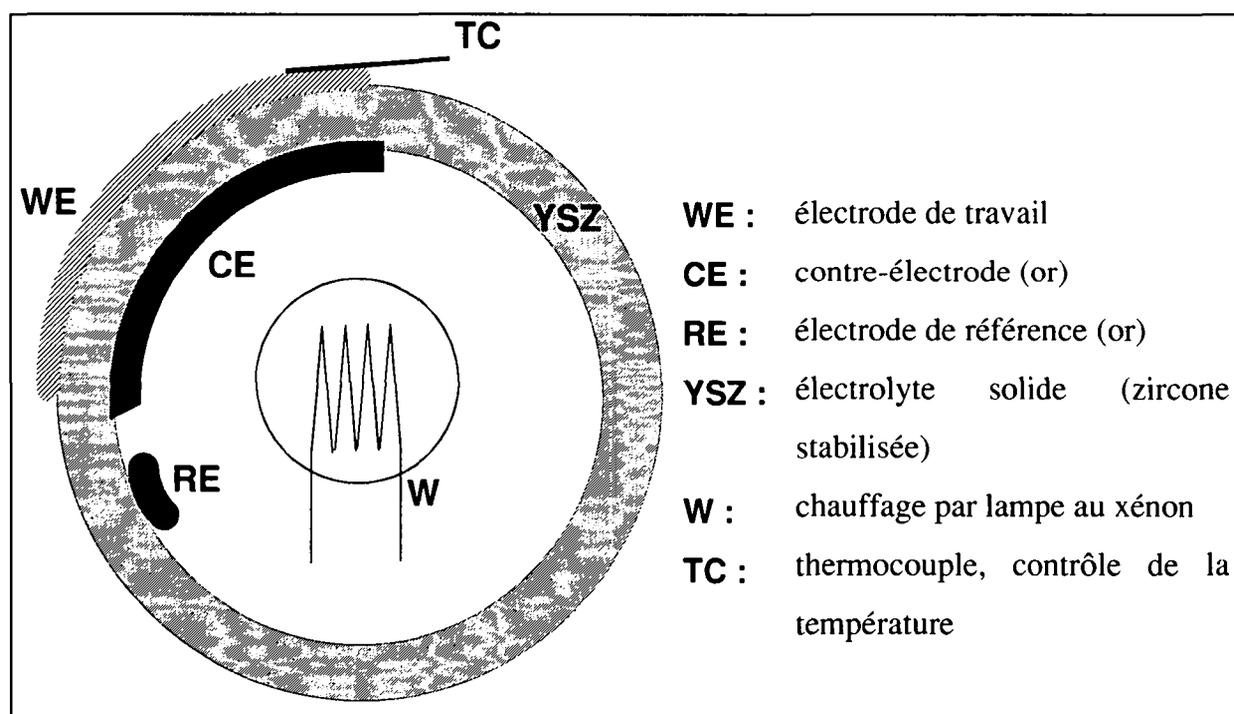


Figure 3-8. Schéma de la configuration de la cellule électrochimique tubulaire pour la mesure de désorption thermique. Coupe transversale.

Les électrodes en or sont préparées par décomposition thermique à 850 °C d'un précurseur (A-1118, Engelhard, Carteret, New Jersey, Etats-Unis). Les électrodes de travail sont préparées selon la procédure décrite au point 3.2.1.2. et ont une surface géométrique de

1,2 cm². La cellule se trouve dans une chambre à ultra haut vide (pression de base : $1,3 \cdot 10^{-7}$ Pa), équipée d'un spectromètre de masse (QMG 420, Balzers Instruments, Balzers, Liechtenstein). L'échantillon est chauffé par une lampe (Xenon, Osram, Munich, Allemagne). La température est variée linéairement avec une rampe de $1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$, contrôlée par un régulateur PID (Eurotherm, Malmö, Suède).

La cellule est reliée à un potentiostat (553, AMEL, Milan, Italie).

3.6. Liste des symboles et abréviations.

∅	["], [m]	diamètre
C	[F]	capacité électrique
CE		contre-électrode
DTS		distribution de temps de séjour
e	[C]	charge élémentaire
eφ	[eV]	travail de sortie électronique
i, I	[A]	courant électrique
MEB		microscopie électronique à balayage
PID		proportionnel intégral dérivé
RE		électrode de référence
T	[K], [°C]	température
t	[s]	temps
U	[V]	différence de potentiel
V _{wc}	[V]	différence de potentiel entre WE et CE
V _{wr}	[V]	différence de potentiel entre WE et RE
WE		électrode de travail
YSZ		zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (<i>Yttria-Stabilized-Zirconia</i>)

3.7. Références citées dans le chapitre 3.

1. O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*. New York, 1972, John Wiley & sons.
2. E. Varkaraki, *Electrochemical promotion of an IrO₂ catalyst for the gas phase oxidation of ethylene*, Thèse No 1455. Lausanne, 1996, EPFL.
3. B. Correa-Lozano, *Développement d'une anode électrocatalytique du type substrat-SnO₂*, Thèse N° 1297. Lausanne, 1994, EPFL.
4. A.J. Bard et L.R. Faulkner, *Electrochimie: principes, méthodes et applications*. Paris, 1983, Masson.

DEUXIÈME PARTIE

Bibliographies spécifiques, résultats, analyses et conclusions

*Communs sont dans le cercle
commencement et fin.*

Héraclite

4. VOLTAMETRIE CYCLIQUE.

La voltamétrie cyclique est un des axes majeurs de ce travail. C'est sans doute un des moyens d'investigation qui nous a permis de dégager le plus de faits expérimentaux utiles à la compréhension du phénomène de promotion électrochimique en catalyse hétérogène. Cette technique a pour elle de nombreux avantages. Bien que d'une extrême simplicité expérimentale, elle permet en particulier d'observer *in situ* le comportement de l'interface entre l'électrolyte et le catalyseur. De plus, en tous les cas dans les conditions de faible amplitude de balayage de potentiel que nous avons utilisées, elle ne perturbe pratiquement pas le système.

4.1. Bibliographie.

4.1.1. Electrolytes liquides et électrolytes solides.

Dans l'idée de clarifier la présentation des résultats et leur analyse comparative, il est utile de mettre l'accent sur quelques différences qui existent entre l'électrochimie en milieu solide et l'électrochimie en milieu liquide.

En électrochimie en phase liquide, ou en présence d'électrolyte de sel fondu, la totalité de la surface de l'électrode de métal est électrocatalytique; les réactions de transfert de charge peuvent avoir lieu partout à l'interface électrolyte-électrode. Même lorsqu'un gaz est produit ou consommé à la surface de l'électrode, l'interphase n'est en général pas perturbée de manière significative, puisqu'un film mince d'électrolyte recouvre la surface de l'électrode. C'est ainsi que dans la plupart des cas, les réactions de transfert de charge ont lieu sur toute la surface immergée de l'électrode.

En électrochimie des solides, les réactions de transfert de charge ne peuvent avoir lieu qu'à l'interface triple métal-électrolyte-gaz. L'interface métal-électrolyte n'est pas le siège de réactions électrocatalytiques, elle agit comme une électrode bloquante, à moins que l'élément porteur de charge dans l'électrolyte ait une certaine solubilité dans le métal, ce

qui est le cas par exemple de l'oxygène dans l'argent [1]. Dans certains cas, la zone électrocatalytique peut s'étendre sur plusieurs unités atomiques sur le métal ou l'électrolyte solide [2]. Ainsi, il est évident que dans la plupart des systèmes utilisant des électrolytes solides, la situation est celle décrite dans la figure 4-1 : les réactions de transfert de charge ont lieu à l'interface triple métal-électrolyte-gaz [3, 4]. Dans ce cas, et pratiquement quelle que soit la dispersion du conducteur électronique, la majeure partie de la surface de l'électrode est exposée au gaz, donc électrochimiquement inactive puisqu'aucune réaction de transfert de charge n'y a lieu [5].

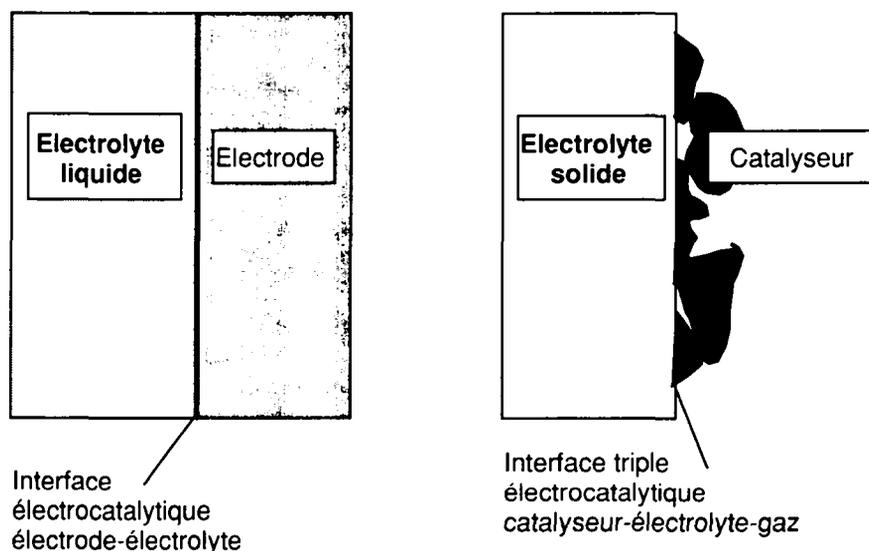


Figure 4-1. Représentation schématique de la localisation des sites électrocatalytiques en électrochimie en milieu liquide et des sites électrocatalytiques et catalytiques en électrochimie en milieu solide.

A titre d'exemple, nous donnons le cas particulier des piles à combustibles où c'est l'interface triple métal-électrolyte solide-gaz qui est le seul siège des réactions d'oxydo-réduction des gaz (voir la figure 4-2 A). La tendance de la technologie actuelle est de tenter d'augmenter la longueur de cette interface, en utilisant notamment comme électrodes des céramiques composites métal-électrolyte solide composées de grains de plus en plus petits [6]. Par cette méthode, outre le fait que la longueur de l'interface triple

métal-électrolyte solide-gaz est plus grande dès l'origine, le risque d'agglomération des grains en cours d'opération de la pile, à haute température, est nettement réduit.

Une autre technique [7] pour augmenter les performances d'une pile à combustible, ou de tout autre procédé impliquant un électrolyte solide, consiste à remplacer le métal de l'électrode par un matériaux conducteur mixte ionique et électronique, comme par exemple $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. C'est le cas décrit par la figure 4-2 B. La zone de réaction électrocatalytique s'étend alors à toute l'interface électrode-gaz.

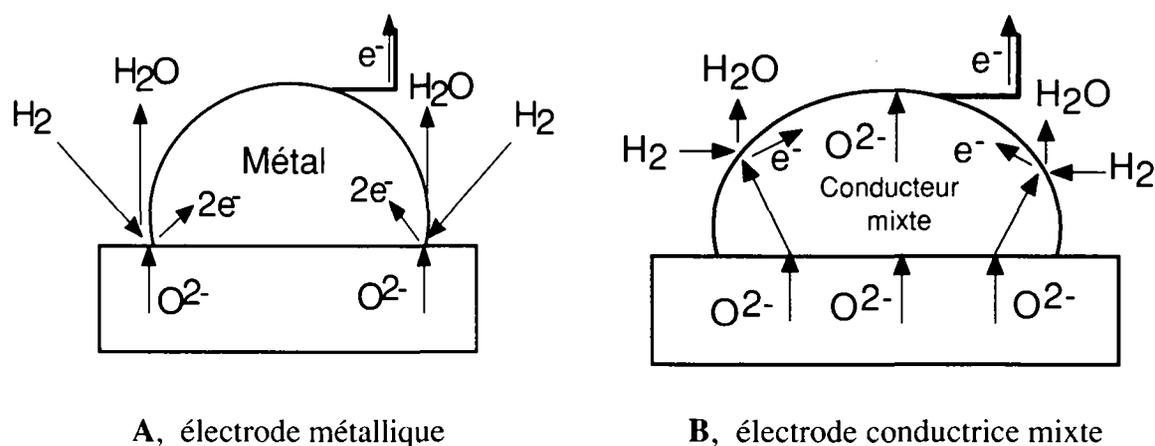


Figure 4-2. Représentation schématique des sites électrocatalytiques sur deux différents types d'interface électrode-électrolyte solide (conducteur de ions O^{2-}). Cas de l'oxydation de l'hydrogène.

Toutefois, il faut signaler que ce point de vue strict sur la localisation des sites électrochimiques n'est pas tout à fait partagé par tous les auteurs. Certains [8] contestent l'idée que la réaction électrochimique ne puisse avoir lieu que sur l'interface triple gaz-électrode-électrolyte. Se basant sur le fait que si c'était le cas, le courant ionique local serait bien au-delà de valeurs limites réalistes, ils postulent soit une étape d'adsorption de l'oxygène sur l'électrolyte suivie d'une migration ou diffusion électronique (figure 4-2 bis B) qui conduit à une expansion de la zone de réaction à l'extérieur de l'électrode, soit une diffusion de l'oxygène à travers l'électrode (figure 4-2 bis C), conduisant à une expansion de la zone de réaction vers l'intérieur de l'électrode. Pour faire une discrimination entre ces deux expansions, ces auteurs proposent de varier le diamètre des microélectrodes et d'observer les variations de la vitesse de réaction qui en découlent.

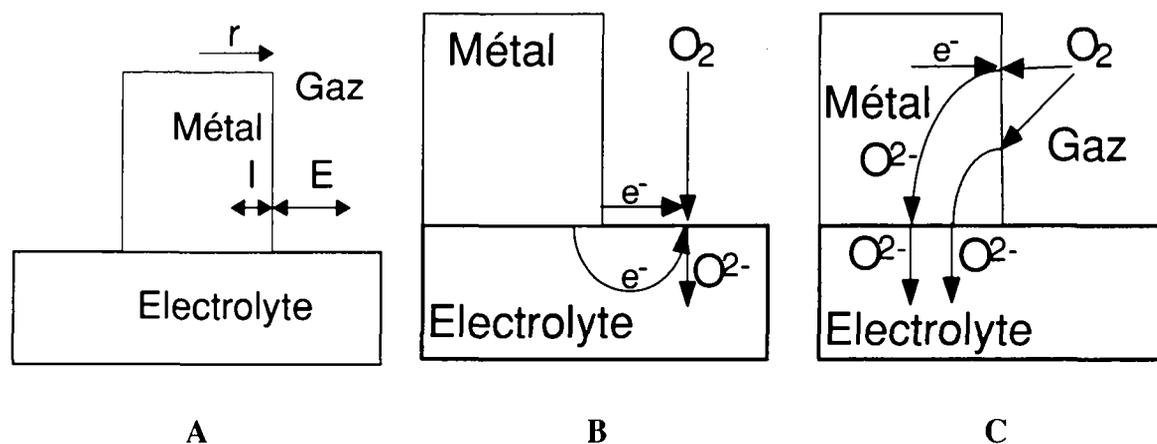


Figure 4-2 bis. A : Représentation schématique d'une microélectrode de rayon r et des expansions de la zone de réaction vers l'intérieur (I) et vers l'extérieur (E) de l'électrode. B et C : Mécanismes de réactions associés à l'expansion de la zone de réaction. Cas de la réduction de l'oxygène.

McBreen [9], dans une étude par voltamétrie cyclique faite sur des électrodes en contact avec des membranes ionomères fait une constatation qui va à l'encontre de l'idée de la seule interface électrolyte-catalyseur électrochimiquement active.

L'auteur utilise une cellule électrochimique à deux compartiments, séparés par une membrane de Nafion[®] et comme électrode de travail une électrode de platine, à savoir un disque poreux de 100 mesh, en contact avec la membrane de Nafion[®]. Les voltamogrammes sont parfaitement semblables à des voltamogrammes obtenus avec un électrolyte liquide et le fait de placer un second et identique disque poreux de platine sur le premier a pour conséquence de *doubler* la charge voltamétrique dans les régions du dégagement d'hydrogène et de formation de l'oxyde. Ainsi, bien que seul un des disques soit en contact direct avec le Nafion[®], la surface des *deux* disques est utilisée par les divers processus d'adsorption et de désorption électrochimiques. De plus, le second disque n'induit pas d'irréversibilité dans le voltamogramme.

La conclusion que l'auteur tire de cette expérience, et d'autres expériences du même type, est un mécanisme de la génération de courant sur des sites qui ne sont pas en contact avec l'électrolyte. Le mécanisme postule une grande mobilité des espèces adsorbées de surface (hydrogène ou hydroxyles dans le cas présent). Cette grande mobilité implique que l'interface électrocatalytique n'est plus à proprement parler la seule interface électrolyte solide-catalyseur, mais toute la surface du catalyseur, comme le montre la figure 4-3.

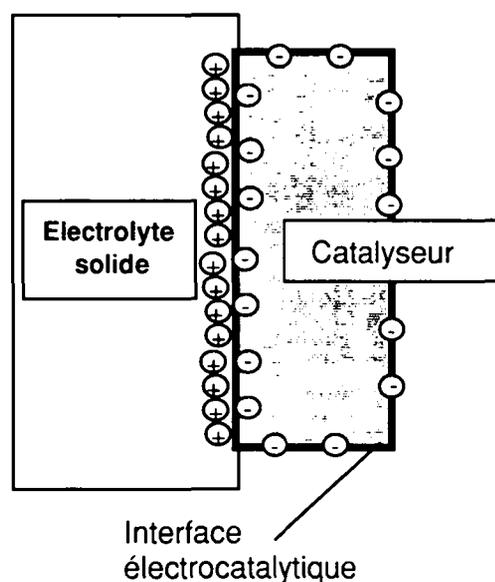


Figure 4-3. Représentation schématique de la localisation des sites électrocatalytiques en électrochimie en milieu solide, selon le mécanisme [9] de la grande mobilité. Les espèces \oplus et \ominus représentent les espèces mobiles qui forment la charge voltamétrique.

Ce modèle a été confirmé par d'autres auteurs [10] qui ont pu montrer, en utilisant également une interface platine/Nafion[®], que la réduction d'un produit organique (en l'espèce le ferrocène) n'a lieu qu'à l'interface entre le platine et le Nafion[®], et que seule cette interface est impliquée dans cette réaction. Lors du processus cathodique, les protons sont réduits en hydrogènes adsorbés à l'interface entre le platine et le Nafion[®], en revanche, ils diffusent ensuite vers le reste de la surface de platine. Symétriquement, lors du processus anodique, les hydrogènes adsorbés sur toute la surface de l'électrode de platine diffusent vers l'interface platine/Nafion[®] où ils sont oxydés. Ainsi, la diffusion, ou l'épandage (*spillover*) d'hydrogènes adsorbés sur la totalité de la surface du platine a pour effet d'agrandir la surface utile de l'électrode.

Après ces considérations d'ordre général sur les différences entre électrolytes liquides et électrolytes solides, et sur la localisation des sites électrocatalytiques, il convient de décrire plus spécifiquement la technique de la voltamétrie cyclique. Dans la section qui suit, nous décrivons les principaux faits expérimentaux et les conclusions tirées de la

voltamétrie cyclique en électrochimie en phase liquide, appliquée à des électrodes formées d'un oxyde métallique.

4.1.2. Charges voltamétriques interne et externe en milieu aqueux.

Dans une publication qui a suscité une certaine polémique [11], Trasatti et ses collaborateurs [12, 13] introduisent la notion de surfaces actives interne et externe d'électrodes de RuO₂. Dans les lignes qui suivent, nous décrirons le point de vue de ces auteurs sur la charge voltamétrique de telles électrodes, ainsi que les constatations qu'ils ont faites [11]. Le type d'analyse et les modèles développés par ces auteurs, bien qu'appliqués à l'électrochimie en phase liquide, nous seront utiles pour l'analyse de nos propres résultats.

Les électrodes de RuO₂ ont été préparées par décomposition thermique d'un précurseur, RuCl₃, selon une technique classique. Le support de ces électrodes était du titane. La température de décomposition du précurseur était une variable, l'autre variable étant la densité de dépôt de RuO₂, qui allait de 6,25 à 50 g/m². Les expériences ont été conduites soit dans un milieu acide (HClO₄ 1M), soit basique (KOH 1M), dans les deux cas à 25°C. L'étude portait essentiellement sur deux points :

- l'examen systématique de la relation entre la charge voltamétrique en milieu acide et en milieu basique,
- l'analyse de la dépendance de la charge voltamétrique en fonction de la vitesse de balayage du potentiel et l'établissement d'un mécanisme de la formation de la charge voltamétrique.

Dans le premier champ d'expérience, les auteurs ont montré que la charge voltamétrique variait linéairement avec la quantité de dépôt de RuO₂, que ce soit en milieu acide, avec une charge spécifique de 4520 C/mol, ou basique, avec une charge spécifique de 5990 C/mol. Précédemment, les mêmes auteurs [14] avaient fait une constatation similaire sur des électrodes d'IrO₂. Dans ce cas, la linéarité entre la densité du dépôt et la charge voltamétrique, avec une charge spécifique de 4260 et 6280 C/mol, selon le milieu, n'était toutefois valable que dans les faibles densités de dépôt, savoir inférieures à 40 g/m². La linéarité entre l'épaisseur du dépôt et la charge indique que le dépôt a une porosité homogène, quelle que soit son épaisseur. Les auteurs ont également montré que la température de décomposition du précurseur de l'oxyde avait une grande influence sur la

valeur de la charge voltamétrique, qui peut varier du simple au double pour une différence de température de décomposition de 150°C. La cristallinité et la taille des cristaux jouent donc un rôle important dans la valeur de la charge voltamétrique.

Ces constatations ne font que confirmer, au moins qualitativement, les observations rapportées par Burke [15] qui note une relation linéaire entre charge voltamétrique et quantité de dépôt de RuO₂ (de 890 à 2930 C/mol) avec une forte dépendance de la température de décomposition thermique du précurseur de l'oxyde.

Dans la deuxième partie de leurs expériences, les auteurs observent que la charge voltamétrique diminue quand la vitesse de balayage du potentiel augmente.

L'interprétation que l'on peut donner de cette constatation se base sur le fait que l'oxyde de ruthénium agit comme condensateur protonique dans l'intervalle de potentiel entre le dégagement de l'hydrogène et le dégagement de l'oxygène. Durant le cycle voltamétrique, la surface est oxydée et réduite de manière réversible selon le mécanisme suivant d'échange de proton avec la solution [16] :



La réaction 4-1 est la même que celle qui est postulée [17] dans la croissance anodique de l'oxyde hydraté.

La différence entre la croissance anodique de l'oxyde et la préparation de l'oxyde par décomposition thermique réside dans le fait que la totalité de la masse de l'oxyde est impliquée dans la réaction 4-1, dans le cas d'une formation anodique, alors que les modifications dues à la réaction 4-1 n'ont lieu qu'à la surface des cristallites dans le cas d'un oxyde préparé thermiquement. C'est ainsi que dans ce dernier cas, la charge voltamétrique peut être considérée comme une mesure du nombre de sites capables d'échanger un proton avec la solution, soit une mesure de la surface active. Toutefois, une comparaison terme à terme précisément entre charge voltamétrique et surface électrochimiquement active est difficile tant que la nature exacte des réactions de surface n'est pas connue.

L'explication de la dépendance de la charge voltamétrique de la vitesse de balayage de potentiel repose sur le postulat qu'il existe des régions de la surface qui sont moins

accessibles que d'autres, on pense notamment aux joints de grains, aux pores, aux fissures et aux cassures du réseau cristallin. Ces régions d'accès difficile sont progressivement exclues à mesure que la vitesse v de balayage du potentiel augmente. Le phénomène devient cinétiquement limitant pour certaines régions d'accès particulièrement difficile, si bien que l'on peut séparer la charge voltamétrique q_T en deux entités distinctes :

$$q_T = q_{int} + q_{ext} \quad (4-2)$$

où q_{int} est la charge interne, liée à la surface peu accessible et q_{ext} est la charge externe, liée à la surface accessible. A partir du moment où on admet que la dépendance de q_T en fonction de v est liée à l'accès, par diffusion, du proton aux régions internes de la surface, on peut poser que q_T est une fonction du temps de diffusion. Bien que cela ne soit strictement exact que pour des expériences de saut de potentiel, on peut quand même admettre que la vitesse de balayage de potentiel v est inversement proportionnelle à un temps de diffusion. Ainsi, si l'on admet une diffusion linéaire semi-infinie, il y a une relation linéaire entre q_T et $v^{-0.5}$:

$$q_T(v) = q_{\infty} + c \cdot v^{-0.5} \quad (4-3)$$

où $q_{\infty} = q_{ext}$ dans l'équation 4-2 et c une constante.

Si q_T diminue en fonction de v à cause d'un phénomène de diffusion, q_T augmente quand v diminue, pour la même raison. Il est donc possible d'extrapoler la valeur $q_T(0)$, par une fonction appropriée $q_T(v)$. Puisque q_T augmente linéairement avec $v^{-0.5}$, $1/q_T$ diminue linéairement avec $v^{0.5}$:

$$1/q_T(v) = 1/q_0 + c' \cdot v^{0.5} \quad (4-4)$$

où $q_0 = q_{int}$ dans l'équation 4-2 et c' une constante.

Il faut insister sur le fait que les équations 4-3 et 4-4 ne sont pas liées analytiquement entre elles. Elles ne sont que des équations purement phénoménologiques.

4.2. Présentation et des résultats

4.2.1. Choix des conditions expérimentales.

De nombreuses expériences préliminaires nous ont conduit à mener les mesures de voltamétrie cyclique dans un domaine restreint de potentiel, soit entre 20 et 50 mV (par rapport à l'électrode de référence décrite au point 3.2.1.3.). Un tel domaine de potentiel permet l'étude des caractéristiques électrochimiques de la cellule en réduisant les

influences de la mesure sur le système. La symétrie que présentent les voltamogrammes, qui se traduit par une égalité des charges anodique et cathodique, montre que dans ces conditions, le système est parfaitement réversible et qu'il n'y a pas de perte de charge significative durant un balayage de potentiel. C'est pour ces raisons que la voltamétrie cyclique constitue une excellente méthode d'analyse en ligne, réversible et peu invasive.

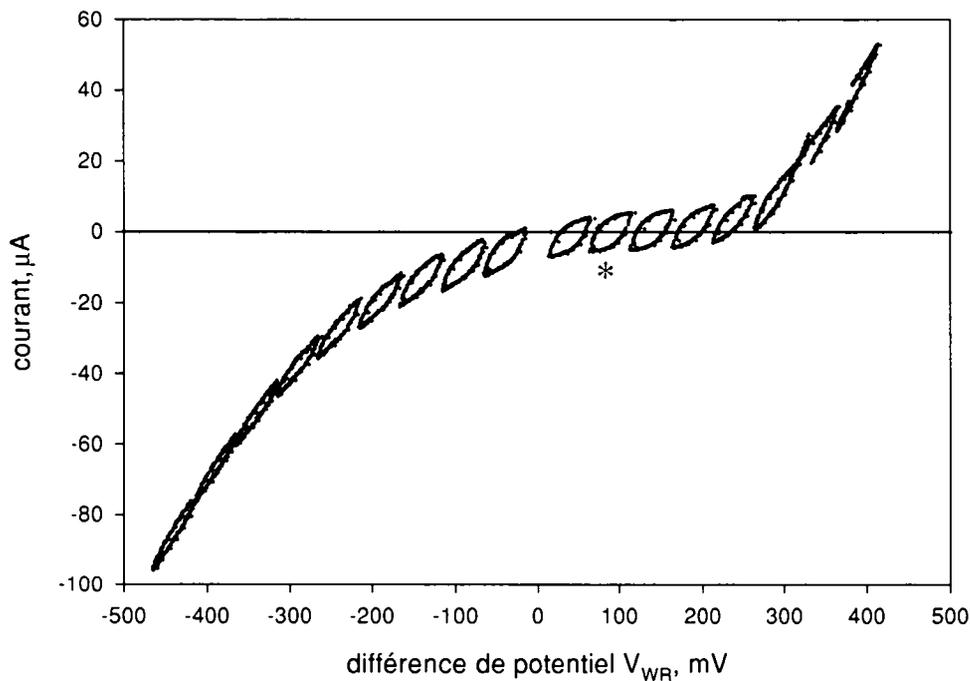


Figure 4-4. Voltamogrammes à différents potentiels centraux autour desquels on effectue un balayage de potentiel. Le balayage de potentiel du voltamogramme marqué (*) est centré sur le potentiel d'immersion V_{wr0} . $T=380^{\circ}\text{C}$, $pO_2 = 20 \text{ kPa}$, sans éthylène, $V_{wr0} = 90 \text{ mV}$, intervalle de potentiel: 50 mV , vitesse de balayage du potentiel: 20 mV/s .

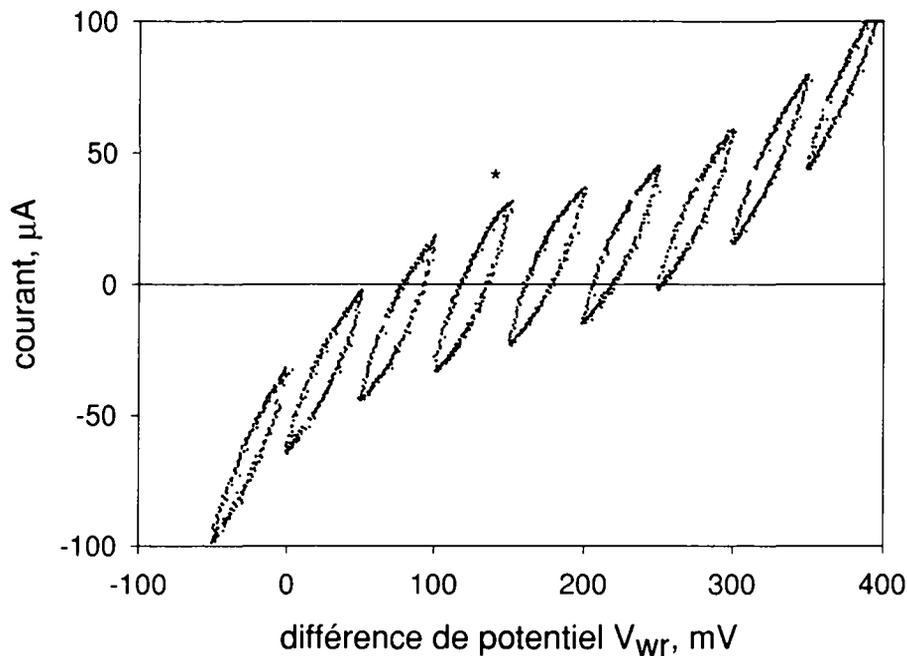


Figure 4-5. Voltammogrammes à différents potentiels centraux autour desquels on effectue un balayage de potentiel. Le balayage de potentiel du voltammogramme marqué (*) est centré sur le potentiel d'immersion $V_{wr(0)}$.

$T = 380^{\circ}\text{C}$, $p\text{O}_2 = 20 \text{ kPa}$, $p\text{C}_2\text{H}_4 = 150 \text{ Pa}$, $V_{wr(0)} = 125 \text{ mV}$, vitesse de balayage du potentiel: 100 mV/s , intervalle de potentiel: 50 mV .

En ce qui concerne la valeur du potentiel autour duquel nous avons fait la plupart des expériences de voltamétrie cyclique, il s'agit du potentiel d'immersion mesuré $V_{wr(0)}$. En présence d'un grand excès d'oxygène, cette valeur est une bonne approximation de la valeur du potentiel d'équilibre de la réduction de l'oxygène. Les figures 4-4 et 4-5 justifient le choix du potentiel $V_{wr(0)}$ comme potentiel central, que ce soit dans un milieu comprenant de l'éthylène ou pas. En effet, c'est autour du potentiel d'immersion que le système est le moins perturbé par la mesure. Il n'y a pas de courant net appliqué lors d'un balayage de potentiel, car dans ce domaine de potentiel, il y a une relation linéaire entre la tension appliquée et le courant I . L'activation électrochimique du catalyseur y est négligeable.

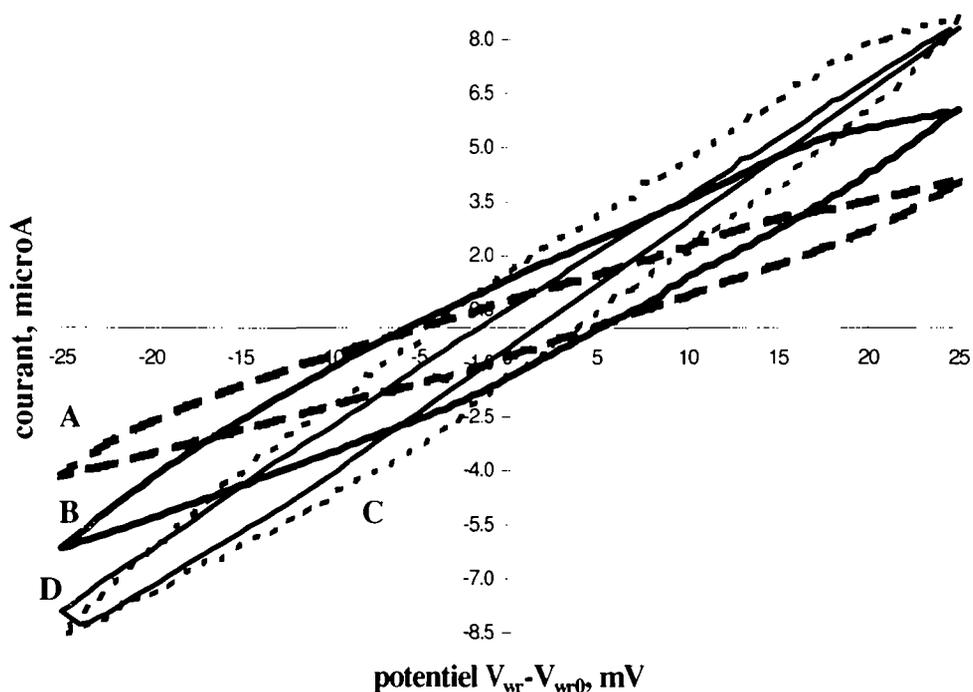


Figure 4-6. Voltammogrammes à différentes vitesses de balayage de potentiel.

Catalyseur : mélange IrO_2 (25% mol) ($0,45 \text{ g IrO}_2/\text{m}^2$) + TiO_2 (75% mol).

$T=380^\circ\text{C}$, $p\text{O}_2=20 \text{ kPa}$, $V_{wr0} = 7,5 \text{ mV}$, intervalle de potentiel: 50 mV ,

vitesses de balayage du potentiel: 10 (A), 50 (B), 100 (C), et 500 (D) mV/s .

Sur des intervalles de potentiel de 10 ou 25 mV de part et d'autre du potentiel d'immersion, les voltammogrammes ne présentent pas de pics et ont une forme proche de celle des voltammogrammes correspondant au circuit R_eR_pC présenté au point 4.2.3.1.

Les figures 4-6 et 4-7 qui montrent une série de voltammogrammes à différentes vitesses de balayage de potentiel dans des conditions identiques pour deux catalyseurs de composition et d'épaisseur différentes indiquent clairement que la nature du catalyseur a une grande influence sur le courant voltamétrique mesuré. Le courant voltamétrique est 15 à 25 fois supérieur, selon la vitesse de balayage de potentiel, dans le cas du catalyseur qui contient 23 fois plus de IrO_2 (figure 4-7), en revanche, la masse spécifique du catalyseur et sa composition ne semblent pas influencer la forme du voltammogramme.

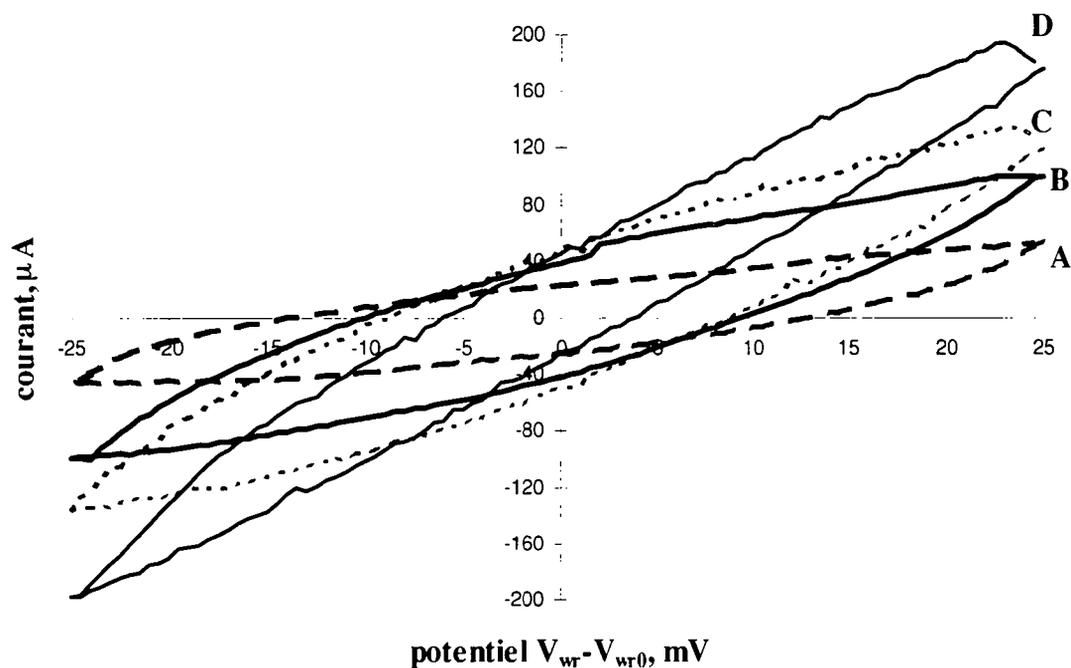


Figure 4-7. Voltammogrammes à différentes vitesses de balayage de potentiel.

Catalyseur : IrO_2 pur, $10,6 \text{ g/m}^2$.

$T=380^\circ\text{C}$, $p\text{O}_2=20 \text{ kPa}$, $V_{\text{wr}0} = 4,0 \text{ mV}$, intervalle de potentiel: 50 mV ,

vitesse de balayage du potentiel: 10 (A) , 50 (B) , 100 (C) , et $500 \text{ (D)} \text{ mV/s}$.

Dans la suite de cette section de présentation des résultats, nous allons essentiellement nous concentrer sur l'analyse d'une grandeur principale : la charge voltamétrique totale q , exprimée en coulomb.

4.2.2. La charge voltamétrique.

4.2.2.1. Définition.

Sous l'expression *charge voltamétrique*, nous désignons la charge voltamétrique totale q , somme des charges cathodique et anodique; elle est proportionnelle à la surface du voltammogramme et s'exprime mathématiquement de la manière suivante :

$$q = \frac{1}{\nu} \cdot \int_{V_1}^{V_2} I dV \quad (4-5)$$

où ν est la vitesse de balayage de potentiel, I le courant, et V_1 et V_2 les bornes de potentiel. Comme dans toutes les expériences la surface géométrique de l'électrode de travail est restée la même, savoir $0,5 \text{ cm}^2$, les valeurs des charges voltamétriques sont données en

valeur absolue en coulomb, il suffit de multiplier ces valeurs par $2 \cdot 10^4$ pour obtenir une valeur de la charge spécifique en C/m^2 .

4.2.2.2. Modèle de la capacité électrochimique pure.

La voltamétrie cyclique est une méthode courante de caractérisation des capacités électrochimiques. Si on considère une pure capacité électrochimique, représentée par le circuit équivalent de la figure 4-8 A, ce qui est le cas, par exemple, de l'oxyde de ruthénium [18], le courant réponse $I(t)$ à une rampe de potentiel $E = E_i + vt$ est donné par l'équation 4-6 :

$$I(t) = vC + \left[\left(\frac{E_i}{R} - vC \right) \exp(-t / RC) \right] \quad (4-6)$$

Le courant stationnaire est simplement le courant capacitif

Ainsi pour un processus électrochimique simple, qui ne se passe qu'à l'interface, il y a une dépendance linéaire du courant capacitif I en fonction de la vitesse de balayage de potentiel. La capacité C du condensateur est alors facile à déterminer ($C = I/v =$ constante), comme on le voit sur la figure 4-8 B ; elle est indépendante de v , bien qu'elle puisse être parfois une fonction du potentiel V .

Si la dépendance du courant capacitif I en fonction de la vitesse de balayage n'est pas linéaire, c'est qu'un autre phénomène qu'un phénomène d'interface apparaît. En général, il s'agit d'un mécanisme contrôlé par la diffusion et le courant capacitif est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage de potentiel ($dI/dv^{0,5} =$ constante) [18]. Dans la pratique, c'est généralement ce cas que l'on observe. On parle alors de pseudo-capacité [19, p1028] puisqu'elle ne représente pas seulement une double couche de charges mais aussi un ensemble de réactions d'oxydo-réduction de surface.

Un processus mixte comportant à la fois des phénomènes d'interface et diffusionnels est toujours possible, dans ce cas :

$$I(v) = k_1 \cdot v + k_2 \cdot v^{0,5} \quad (4-7)$$

Par extension, pour un système purement capacitif, le modèle de l'équation 4-7 s'exprime également en terme de charge voltamétrique :

$$q(v) = k' + k'' \cdot v^{-0.5} \quad (4-8)$$

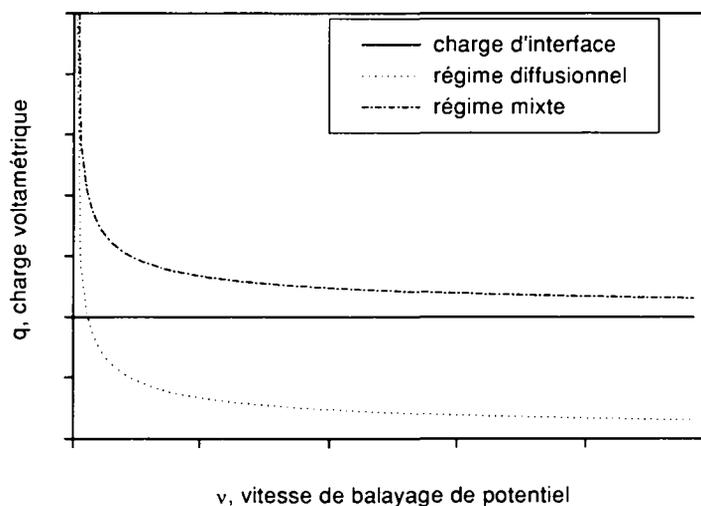
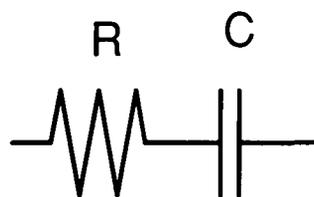


Figure 4-8 A. Circuit électrique équivalent.

Figure 4-8 B. Représentation schématique de la charge voltamétrique en fonction de la vitesse de balayage de potentiel, pour trois mécanismes.

Toutefois, dans le cas d'électrodes poreuses, une relation simple comme celles des équations 4-7 et 4-8 ne correspond pas à ce que l'on observe ; il est fort probable que le signal dV/dt est atténué dans les pores et par conséquent le courant réponse correspondant également.

4.2.2.3. Influence de la vitesse de balayage de potentiel sur la charge voltamétrique.

Les figures 4-6 et 4-7 montrent de manière évidente que la capacité électrochimique n'est pas indépendante de la vitesse de balayage de potentiel. Le chargement de la capacité n'est donc pas qu'un phénomène d'interface mais bien un phénomène diffusionnel ou mixte tel que celui qui est décrit par l'équation 4-8 et la figure 4-8.

Afin de préciser l'influence, visible sur les figures 4-6 et 4-7, de la masse spécifique sur le courant voltamétrique et par conséquent sur la charge voltamétrique, nous avons procédé à

une étude systématique des effets de l'augmentation de la quantité de dépôt catalytique sur les propriétés électrochimiques de la cellule. Pour minimiser les effets négatifs d'un changement de cellule sur la reproductibilité des résultats, nous n'avons fait qu'ajouter du dépôt catalytique sur le dépôt précédent; ainsi, l'électrolyte solide, la contre-électrode, l'électrode de travail et les connexions sont restés les mêmes tout le long des expériences d'augmentation de la masse spécifique du catalyseur.

La figure 4-9 montre que la charge voltamétrique, quelle que soit la masse spécifique du catalyseur, suit une décroissance continue en fonction de la vitesse de balayage et que l'épaisseur du catalyseur a une grande influence sur la valeur absolue de la charge.

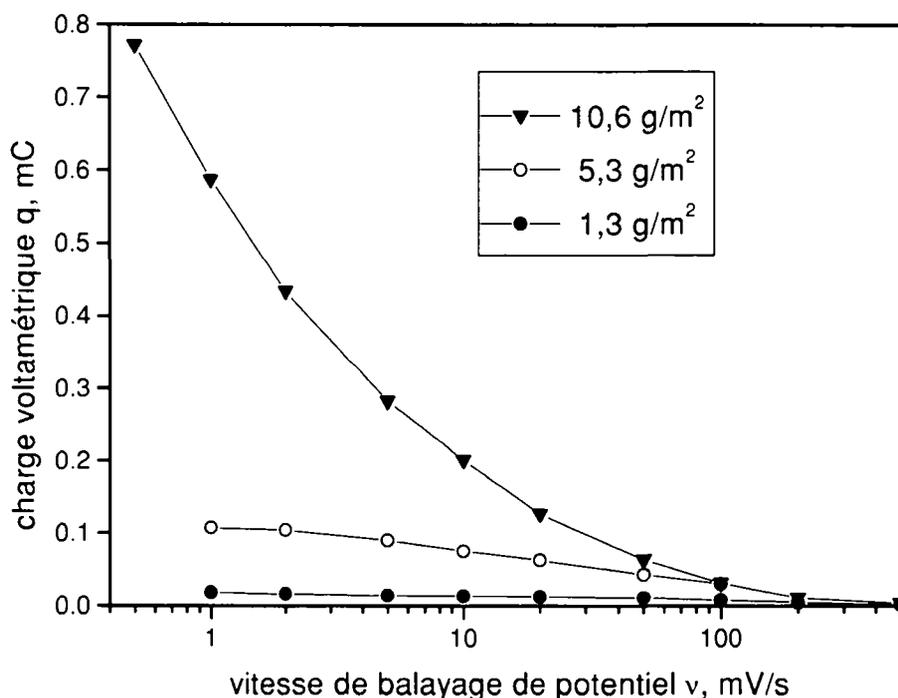


Figure 4-9. Charge voltamétrique q à différentes vitesses de balayage de potentiel v , pour trois catalyseurs IrO_2 de masses spécifiques différentes : 1,3 , 5,3 , et 10,6 g IrO_2/m^2 .

$T=380^\circ\text{C}$, $p\text{O}_2=20 \text{ kPa}$, intervalle de potentiel: 50 mV.

Au moins en ce qui concerne les deux catalyseurs aux masses spécifiques les plus faibles, la charge voltamétrique semble tendre nettement vers une valeur plateau aux basses vitesses de balayage. Cette valeur plateau est atteinte à des vitesses de balayage d'autant

plus basses que la masse spécifique du catalyseur est grande. Ceci est plus évident encore sur la figure 4-10, qui reproduit les mêmes données, mais sous la forme de charge voltamétrique spécifique par unité de masse de catalyseur et en fonction de l'inverse de la racine de la vitesse de balayage. Si aux hautes vitesses de balayage *la charge spécifique est pratiquement la même pour tous les catalyseurs*, quelle que soit leur masse spécifique, cette constatation n'est plus vraie pour les basses vitesses ($v < 20$ mV/s), où la charge spécifique est beaucoup plus élevée pour les grandes masses spécifiques de catalyseur.

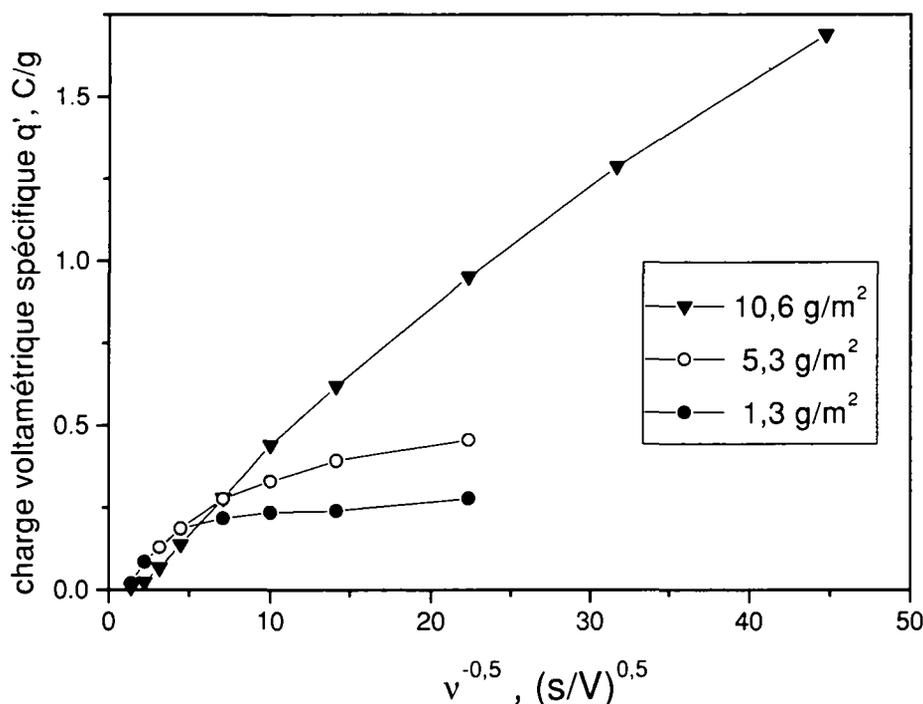


Figure 4-10. Charge voltamétrique spécifique q' à différentes vitesses de balayage de potentiel v , pour trois catalyseurs IrO_2 de masses spécifiques différentes : 1,3 , 5,3 , et 10,6 g IrO_2/m^2 , en fonction de l'inverse de la racine de la vitesse de balayage de potentiel. $T=380^\circ C$, $pO_2=20$ kPa, intervalle de potentiel: 50 mV.

Il est intéressant d'analyser plus précisément l'effet de l'augmentation de la masse spécifique de l'électrode (exprimée en g_{IrO_2}/m^2), ou en d'autres termes de l'augmentation de l'épaisseur de l'électrode, sur l'augmentation de la charge voltamétrique. Nous définissons α [-] comme le facteur d'augmentation de la charge voltamétrique selon l'équation suivante :

$$\frac{q_{m1}}{q_{m2}} = \frac{m_1}{m_2} \cdot \alpha \quad (4-9)$$

où q_{mi} est la charge voltamétrique d'une électrode de masse spécifique m_i . α est donc un facteur de déviation de la proportionnalité entre la charge voltamétrique et la masse spécifique.

On constate sur la figure 4-11 que le facteur α est proportionnel à l'inverse de la racine de la vitesse de balayage de potentiel :

$$\frac{q_{m1}}{q_{m2}} = 0,225 \cdot \frac{m_1}{m_2} \cdot v^{-0,5} \quad (4-10)$$

Cette dernière constatation est importante puisqu'elle nous permet de postuler un mécanisme de formation de la charge voltamétrique contrôlé par la diffusion sur la surface de l'électrode, comme nous l'avons exposé au point 4.2.2.2. [18].

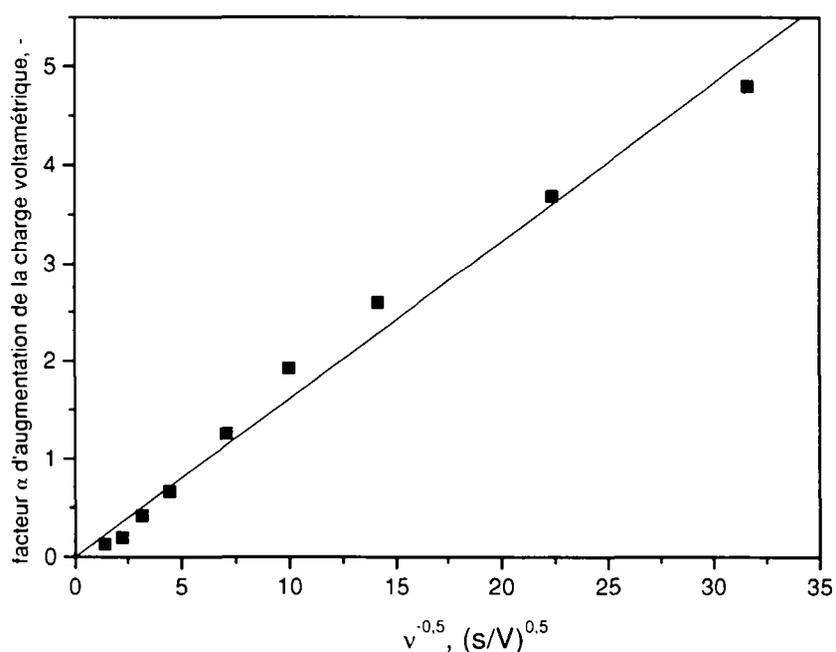


Figure 4-11. Facteur α d'augmentation de la charge voltamétrique par l'effet de la masse de l'électrode. Le facteur est défini par l'équation 4-9. Il existe une relation linéaire entre α et l'inverse de la racine de la vitesse de balayage de potentiel v (équation 4-10).

Comme nous l'avons décrit dans le paragraphe 4.1.2., il est possible de séparer phénoménologiquement la charge voltamétrique entre une charge facilement accessible et

une charge difficilement accessible, ou, respectivement une charge externe et une charge interne.

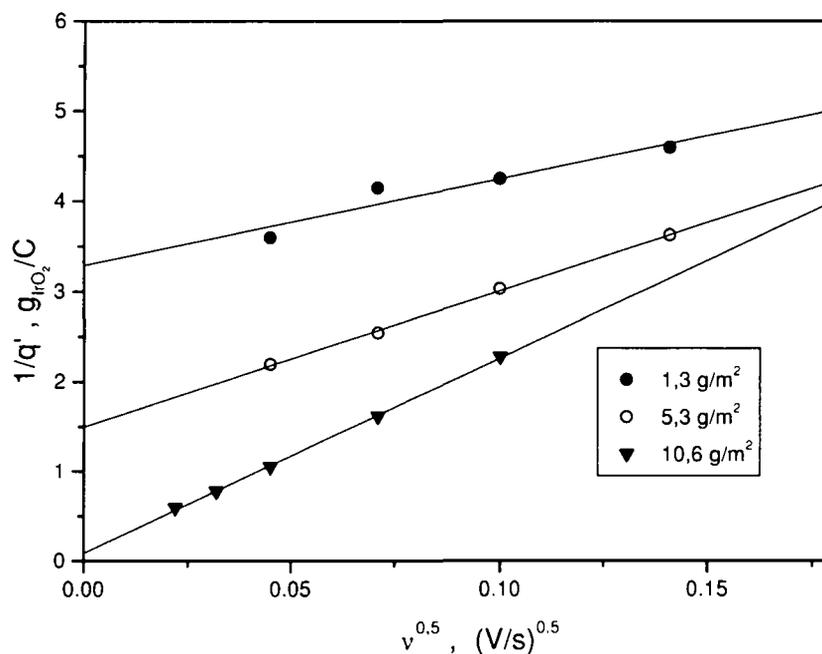


Figure 4-12. Inverse de la charge voltamétrique spécifique q' à différentes vitesses de balayage de potentiel v , pour trois catalyseurs IrO_2 de masses spécifiques différentes : 1,3, 5,3 , et 10,6 $\text{g IrO}_2/\text{m}^2$, en fonction de la racine de la vitesse de balayage de potentiel. L'ordonnée à l'origine correspond à l'inverse de la charge interne spécifique. $T = 380^\circ\text{C}$, $p\text{O}_2 = 20 \text{ kPa}$, intervalle de potentiel: 50 mV.

La figure 4-12 montre la linéarisation des données à basse vitesse de balayage qui permet de déterminer la charge interne [12]. Aux hautes vitesses de balayage, la linéarisation de la charge donne la valeur de la charge externe. Les valeurs des charges interne et externe de trois catalyseurs de masses spécifiques différentes sont groupées dans le tableau 4-1. On constate que la charge externe absolue est du même ordre de grandeur, pour tous les catalyseurs, avec une légère tendance à diminuer en fonction de la masse spécifique, alors que la charge interne et même la charge interne spécifique augmentent fortement avec la masse de catalyseur. Par conséquent, le rapport entre charge interne et charge externe croît avec l'épaisseur de catalyseur.

Masse spécifique du catalyseur	charge externe q_{ext}	charge externe spécifique q'_{ext}	charge interne q_{int}	charge interne spécifique q'_{int}	rapport q_{int}/q_{ext}
g_{IrO_2}/m^2	C	C/gIr	C	C/gIr	-
1,3	$4,21 \cdot 10^{-6}$	$7,29 \cdot 10^{-2}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$	0,303	4,16
5,3	$4,00 \cdot 10^{-6}$	$1,75 \cdot 10^{-2}$	$1,51 \cdot 10^{-4}$	0,661	37,8
10,6	$3,89 \cdot 10^{-6}$	$0,85 \cdot 10^{-2}$	$4,96 \cdot 10^{-3}$	10,86	1275

Tableau 4-1 : comparaison des charges internes et externes pour trois catalyseur de pur IrO_2 , de masses spécifiques différentes.

En ce qui concerne les catalyseurs d'oxydes mixtes de IrO_2 et TiO_2 , les valeurs des charges voltamétriques spécifiques sont du même ordre de grandeur que celles des catalyseurs de pur IrO_2 , comme le montre la figure 4-13. Toutefois, si les catalyseurs avec 25% et 75% Ir montrent des charges spécifiques pratiquement égales, situées entre les valeurs des catalyseurs de masse spécifique 1,3 et 10,6 g/m^2 , le catalyseur avec 50% Ir présente une charge spécifique nettement supérieure. Il faut rappeler ici la différence de méthode de préparation, le précurseur de l'oxyde de titane est différent, entre les catalyseurs 25% et 75% Ir et le catalyseur 50% Ir. La plupart des auteurs cités [12, 15] notent que la charge voltamétrique dépend fortement des conditions de préparation du dépôt catalytique. De ce fait, il est possible que la singularité du catalyseur 50% Ir ne soit due qu'à son mode de préparation particulier et n'ait par conséquent pas de lien avec ses propriétés catalytiques exceptionnelles que nous exposons au chapitre suivant.

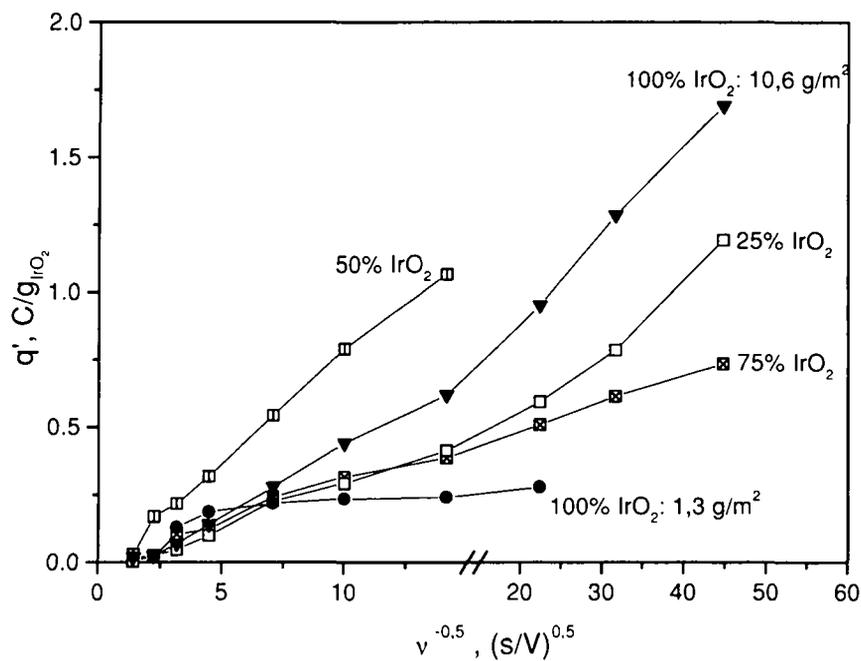


Figure 4-13. Charge voltamétrique spécifique q' à différentes vitesses de balayage de potentiel v , pour trois catalyseurs $\text{IrO}_2 + \text{TiO}_2$ de compositions différentes (25, 50 et 75% Ir) et, par comparaison, deux catalyseurs de pur IrO_2 de masses spécifiques différentes : 1,3 et 10,6 gIrO_2/m^2 , en fonction de l'inverse de la racine de la vitesse de balayage de potentiel.

$T = 380^\circ\text{C}$, $p\text{O}_2 = 20 \text{ kPa}$, intervalle de potentiel: 50 mV.

Afin de simplifier leur interprétation, la plupart des résultats que nous avons présentés jusqu'ici sont tirés d'expériences conduites dans un milieu réactionnel constitué uniquement d'hélium et d'oxygène. Le fait de travailler en l'absence d'éthylène, donc de réaction de catalyse hétérogène, réduit considérablement la complexité du système. La composition du milieu réactionnel ne change pas au cours de l'expérience, de telle sorte que l'électrode de référence n'est pas affectée. Il n'y a qu'une espèce qui peut s'adsorber à la surface du catalyseur, l'oxygène. Les expériences faites dans un tel milieu sont représentatives du comportement électrochimique pur de la cellule.

Un exemple de l'effet de l'éthylène sur l'évolution de la charge voltamétrique en fonction de la vitesse de balayage est donné à la figure 4-14. On voit que l'éthylène a un effet dépolarisant, surtout aux faibles vitesses de balayage, il semble donc que la charge interne soit moins affectée par la présence d'un gaz réducteur que la charge externe.

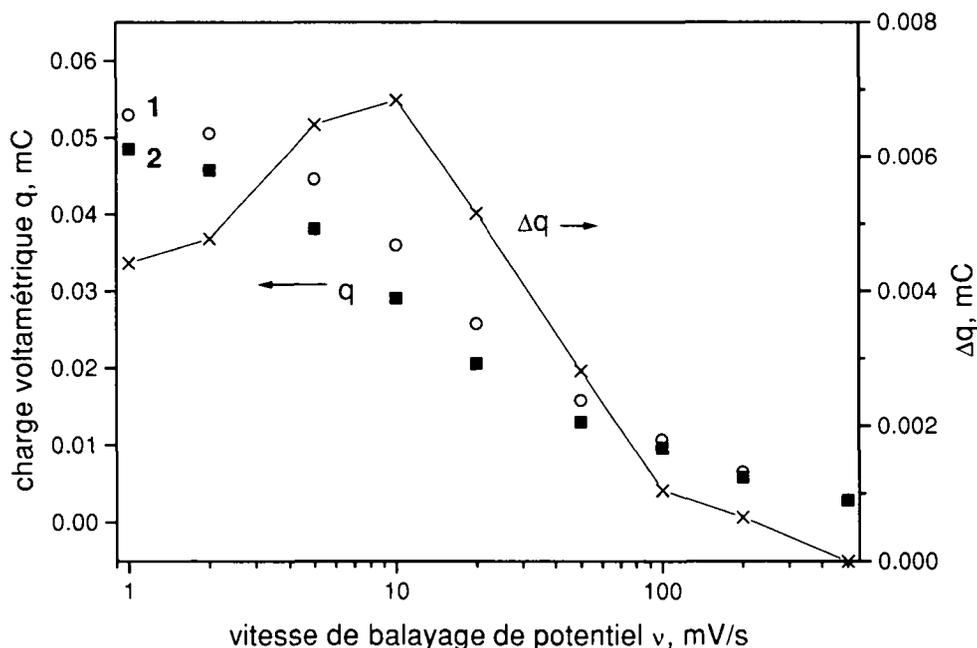


Figure 4-14. Effet dépolarisant de l'éthylène. Charge voltamétrique q à différentes vitesses de balayage de potentiel v , dans deux milieux réactionnels, en fonction de la vitesse de balayage de potentiel v . $T = 380^\circ\text{C}$, intervalle de potentiel: 50 mV.

1. $pO_2 = 20 \text{ kPa}$,

2. $pO_2 = 20 \text{ kPa}$, $pC_2H_4 = 150 \text{ Pa}$.

Δq : différence de charge voltamétrique entre le milieu 1 et le milieu 2. Δq est plus important aux faibles vitesses de balayage.

Dans cette section, nous avons fait une analyse *phénoménologique* des résultats de la voltamétrie cyclique. Nous avons décrété que notre système était une capacité électrochimique dont le chargement était contrôlé par une diffusion de l'espèce O^- de l'électrolyte vers le catalyseur. A côté de cette analyse phénoménologique, il existe une approche *analogique* de la même question: la simulation de l'interface catalyseur-électrolyte par un circuit électrique équivalent. Il faut noter que les deux approches sont tout à fait différentes. Dans le premier cas, on considère qu'il n'y a pas de transfert de

charge, la réaction $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2e^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ n'a pas lieu. En revanche, le circuit électrique équivalent que nous proposons tient compte de cette réaction.

4.2.3. Modélisation de l'interface catalyseur-électrolyte par un circuit électrique RRC.

4.2.3.1. Le circuit électrique RRC.

Le circuit électrique équivalent le plus simple pour une interface métal-électrolyte est une combinaison en parallèle d'une résistance (R_p) et d'une capacité (C) en série avec une seconde résistance (R_e), telle que le montre la figure 4-15 A.

La résistance R_p peut être identifiée à la résistance de transfert de charge, ou résistance de polarisation, et R_e à une pure résistance entre l'électrode et l'électrode de référence. Bien qu'à première vue ce circuit équivalent puisse paraître exagérément simpliste, il représente souvent de manière satisfaisante [20] le comportement de relaxation d'interfaces réelles, en particulier dans le cas où un seul processus de relaxation domine le comportement électrochimique de l'interface, dans la gamme de fréquence considérée.

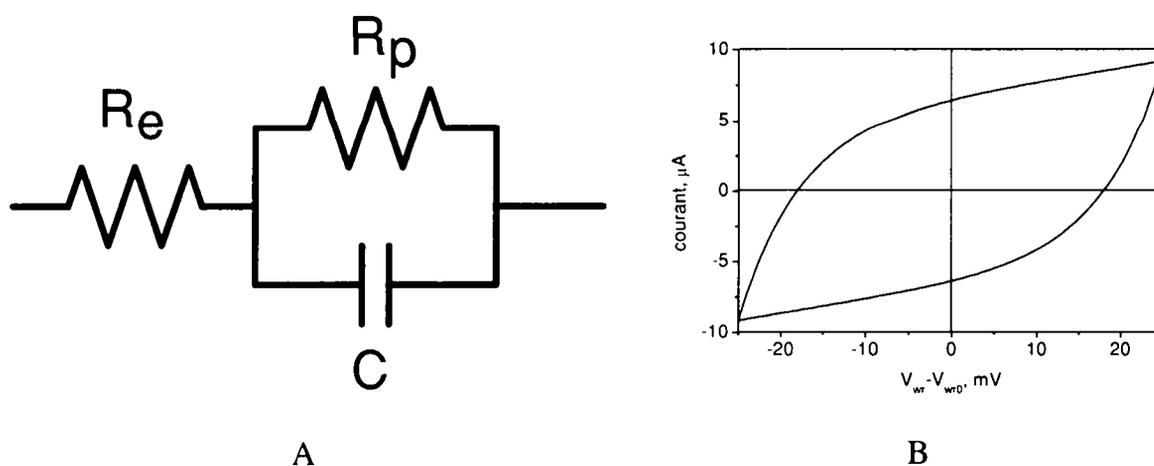


Figure 4-15. A : circuit électrique équivalent au système électrode-électrolyte.

B : voltamogramme cyclique correspondant au circuit équivalent A, avec une vitesse de balayage de potentiel de 50 mV/s, $R_e=500 \Omega$, $R_p=10'000 \Omega$, $C=300 \mu\text{F}$.

L'équation complète du courant en fonction du temps dans le cas d'un changement linéaire du potentiel, $V(t) = v \cdot t$, est relativement facile à dériver [21, 22] :

$$I(t) = \frac{v \cdot t}{R_p + R_e} + \frac{\tau \cdot v \cdot R_p}{R_e \cdot (R_p + R_e)} \cdot \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right\} \quad (4-11)$$

Avec
$$\tau = \frac{R_e \cdot C}{R_e / R_p + 1} \quad (4-12)$$

Le premier terme du membre de droite de l'équation 4-11 est un terme faradique tandis que le second représente le courant capacitif. C'est sur la base de l'équation 4-11 que la simulation du voltamogramme cyclique de la figure 4-15 B est construite.

On peut calculer la charge voltamétrique maximum à partir de l'équation 4-13, où I_s est le courant capacitif maximum, que l'on dérive du second terme de l'équation 4-11, en en prenant la limite pour $t \rightarrow \infty$.

$$q_{\text{maximum}} = \frac{\Delta V \cdot I_s}{v} \quad (4-13)$$

Avec
$$I_s = \frac{\tau \cdot v \cdot R_p}{R_e \cdot (R_p + R_e)} \quad (4-14)$$

Des équations 4-13 et 4-14, on déduit l'expression de la charge voltamétrique maximum en fonction de ΔV , C , R_e et R_p :

$$q_{\text{maximum}} = \frac{\Delta V \cdot C}{\left(\frac{R_e}{R_p} + 1 \right)^2} \quad (4-15)$$

La figure 4-16 montre un voltamogramme cyclique correspondant au circuit équivalent $R_e R_p C$, dans des conditions où la constante de temps τ est telle que la durée du phénomène transitoire de charge de la capacité est négligeable. Le voltamogramme se réduit pratiquement à un parallélogramme de hauteur égale à I_s . La surface de ce parallélogramme est proportionnelle à la charge voltamétrique maximum.

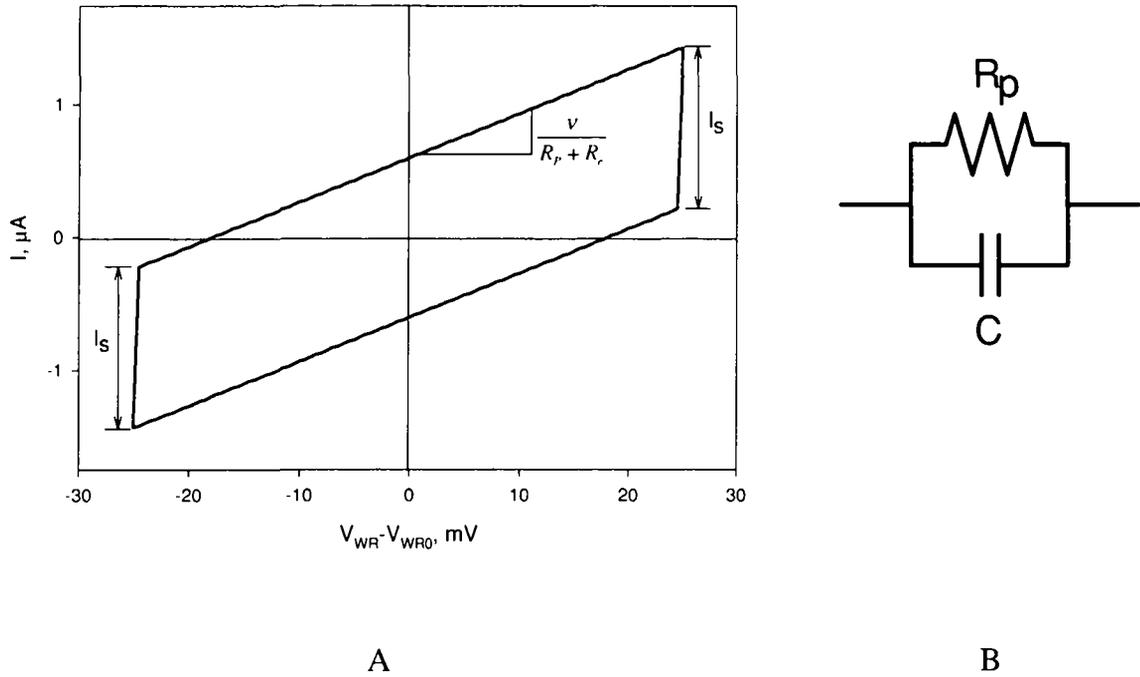


Figure 4-16. A : Voltamogramme cyclique correspondant au circuit équivalent $R_e R_p C$, avec une vitesse de balayage de potentiel de 2 mV/s , $R_e = 15 \Omega$, $R_p = 30 \text{ k}\Omega$, $C = 600 \mu\text{F}$, la constante de temps τ vaut 9 ms . Dans ces conditions, le circuit $R_e R_p C$ se réduit au circuit $R_p C$ en parallèle (B).

La résolution analytique de l'équation de la charge voltamétrique en fonction de la vitesse de balayage de potentiel à partir de l'équation 4-11 est complexe, elle est donnée par l'équation suivante, où $P \equiv R_p$, $E \equiv R_e$, $T \equiv \tau$, $n \equiv v$, $V \equiv \Delta V$:

$$q = \frac{CP^2 \left(VP + VE + 2e \left(-\frac{t}{T} \right) n E C P + V P e \left(-\frac{t}{T} \right) + V e \left(-\frac{t}{T} \right) E - 2 n E C P \right)}{(P + E)^3} \quad (4-16)$$

La valeur q/q_{maximum} , qui est le rapport entre la charge accumulée pendant le temps de balayage de potentiel et la charge maximale possible, exprime le taux de chargement de la capacité et est donné par :

$$\frac{q}{q_{\text{max}}} = \frac{P^2 \left(V P + V E + 2 e^{-\left(\frac{t}{T}\right)} n E C P + V P e^{-\left(\frac{t}{T}\right)} + V e^{-\left(\frac{t}{T}\right)} E - 2 n E C P \right) \left(\frac{E}{P} + 1 \right)^2}{(P + E)^3 V} \quad (4-17)$$

Une analyse complète de ces fonctions sortirait du cadre de ce travail. Néanmoins, nous présentons dans les lignes qui suivent le résultat d'analyses numériques de ces fonctions.

La figure 4-17 montre la charge voltamétrique q , relativement à la charge voltamétrique maximum, du circuit électrique équivalent $R_e R_p C$ en fonction de la vitesse de balayage de potentiel et de la constante de temps τ . La constante de temps a une influence extrêmement

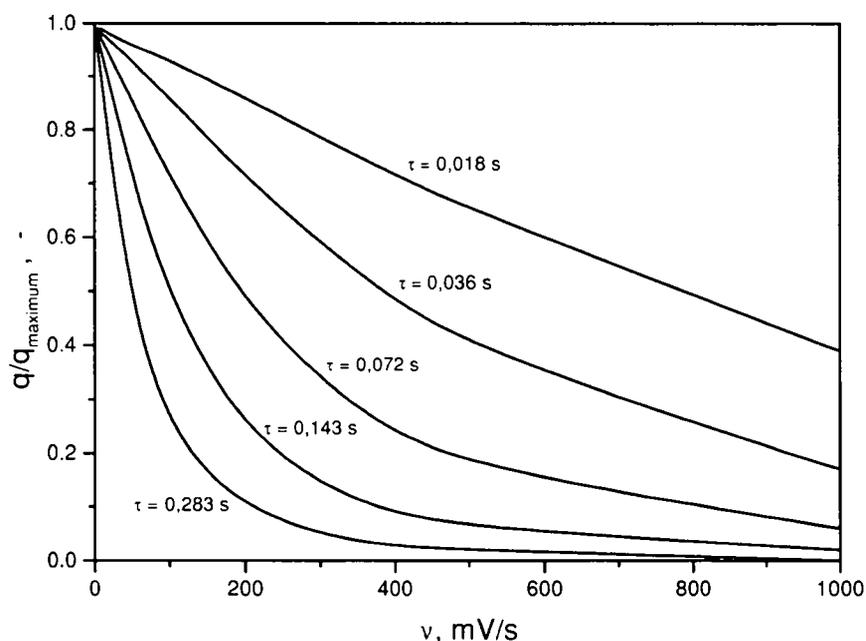
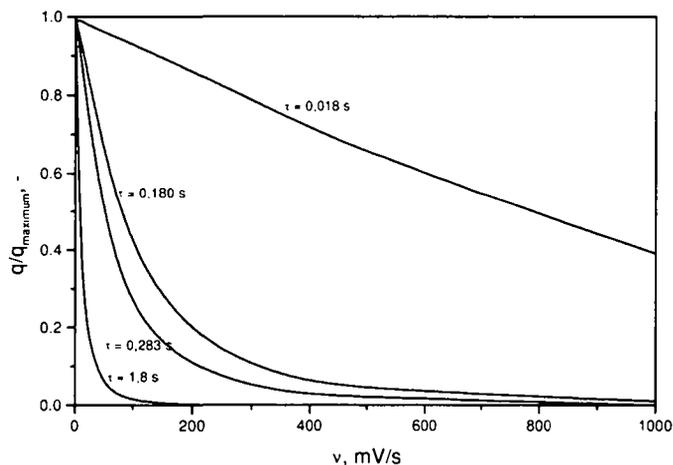


Figure 4-17. Charge voltamétrique du circuit électrique équivalent en fonction de la vitesse de balayage de potentiel et de la constante de temps τ . $R_p = 30 \text{ k}\Omega$, $C = 600 \text{ }\mu\text{F}$, R_e varie de 30 à 480 Ω .

nette sur la charge en fonction de la vitesse de balayage du potentiel. Quand la constante de temps est grande, la durée du phénomène transitoire de charge de la capacité est importante dès les faibles vitesses de balayage et l'on observe une chute nette de la charge voltamétrique en fonction de la vitesse de balayage du potentiel. A contrario, pour des constantes de temps faibles, l'influence du chargement de la capacité ne se fait sentir qu'à haute vitesse de balayage.

La figure 4-18 montre que la représentation de la charge voltamétrique en fonction de la vitesse de balayage de potentiel, sous la forme de charge relative à la charge maximum, ne varie essentiellement qu'en fonction d'un paramètre, la constante de temps τ du circuit. En effet, par comparaison avec la figure 4-17, on voit que pour une même valeur de τ , (dans le cas présent, 0,283 s), obtenue avec des paramètres R_p , R_e et C différents, les deux courbes correspondantes sont les mêmes. En revanche, la valeur de q_{maximum} n'est pas la même pour chacun des deux cas, comme on peut le voir dans le tableau 4-2.



R_e, Ω	480	30
R_p, Ω	30000	30000
C, mF	0.60	9.45
τ, s	0.283	0.283
$q_{\text{maximum}}, \text{C}$	2.906E-5	4.716E-4

Figure 4-18. Charge voltamétrique du circuit électrique équivalent en fonction de la vitesse de balayage de potentiel et de la constante de temps τ . $R_e = 30 \Omega$, $R_p = 30 \text{ k}\Omega$, C varie de 0,6 à 60 mF.

Tableau 4-2. Deux exemples de paramètres R_e, R_p, C , et τ et q_{maximum} correspondants.

Dans ce modèle, la variation de la charge voltamétrique en fonction de la vitesse de balayage de potentiel est liée intrinsèquement à la constante de temps du système, on ne peut pas dire qu'elle dépende d'un phénomène extérieur, tel que la diffusion. Pour un système donné, la valeur de la capacité C est donnée, et le système a une certaine dynamique. Le catalyseur se comporte comme un réservoir de charges et l'application d'une différence de potentiel provoque le remplissage du réservoir de charges, à une vitesse dépendant d'une constante de temps.

4.2.3.2. Résultats présentés selon le modèle de la simulation par un circuit électrique équivalent RRC.

La méthode de modélisation que nous avons adoptée suit toujours la même démarche. Le voltamogramme tiré de l'expérience est réduit à trois paramètres : la charge voltamétrique, l'amplitude de courant totale (ΔI_{\max} sur la figure 4-19) et l'amplitude de courant au potentiel d'immersion (ΔI_0 sur la figure 4-19). On ajuste ensuite les paramètres R_e , R_p et C du modèle avec un programme de calcul basé sur les équations 4-11 et 4-16. Le résultat d'un ajustement est montré à la figure 4-19.

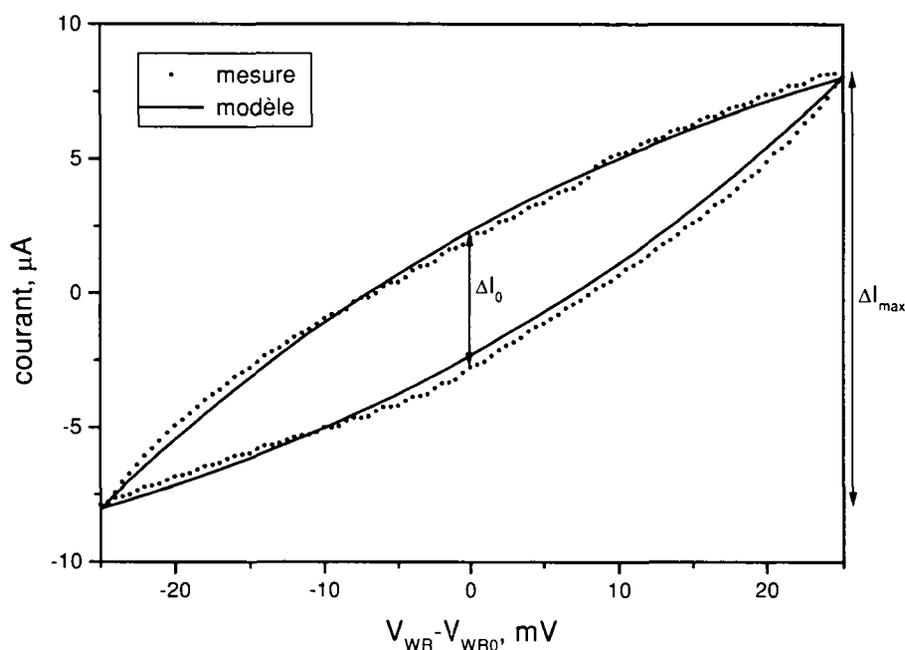


Figure 4-19. Voltamogramme mesuré ($pO_2=20$ kPa, $T=380^\circ\text{C}$, vitesse de balayage de potentiel $v=20$ mV/s) et modèle $R_e R_p C$ correspondant ($R_e=1,8$ k Ω , $R_p=18$ k Ω , $C=110$ μF).

Le fait qu'un voltamogramme mesuré puisse être simulé par cette méthode constitue une première validation du modèle RRC. Le tableau 4-3 et la figure 4-20 qui lui correspond montrent l'évolution des paramètres R_e , R_p et C du modèle en fonction de l'épaisseur d'un catalyseur IrO_2 . Le paramètre R_e qui représente la résistance de l'électrolyte ne suit pas une tendance nette. En revanche, R_p diminue fortement quand l'épaisseur du catalyseur augmente et la capacité C montre un comportement inverse.

masse spécifique	$\text{g IrO}_2 / \text{m}^2$	1,3	5,3	10,7
R_e	Ω	920	158	246
R_p	Ω	62500	11980	1455
C	μF	303	1965	19900
τ	s	1.89E-5	2.35E-5	2.90E-5

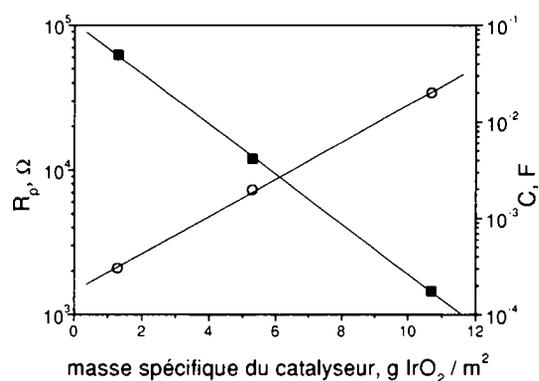


Tableau 4-3. Valeurs des paramètres R_e , R_p et C , ajustés pour $v = 0,5 \text{ mV/s}$ pour trois masses spécifiques de catalyseur différentes.

Figure 4-20. Valeurs des paramètres C (○) et R_p (■) en fonction de la masse spécifique du catalyseur.

Pour être totalement validé, le modèle doit également pouvoir traduire la dynamique du système électrochimique qu'il représente. Ajustés pour une vitesse de balayage de potentiel v , les paramètres R_e , R_p et C du modèle doivent permettre de représenter les voltamogrammes mesurés à d'autres vitesses de balayage de potentiel. La figure 4-21 montre dans quelle mesure la prédiction du modèle RRC de la charge voltamétrique dynamique se vérifie. Les paramètres R_e , R_p et C du modèle ont été déterminés sur la base des voltamogrammes de $v = 0,5 \text{ mV/s}$, pour chacun des trois catalyseurs considérés. Il apparaît nettement que le modèle, s'il prévoit correctement l'évolution de la charge voltamétrique aux basses vitesses de balayage de potentiel, ne décrit que qualitativement l'effet de grandes vitesses de balayage de potentiel sur la charge voltamétrique. La charge voltamétrique mesurée est toujours supérieure aux prédictions du modèle.

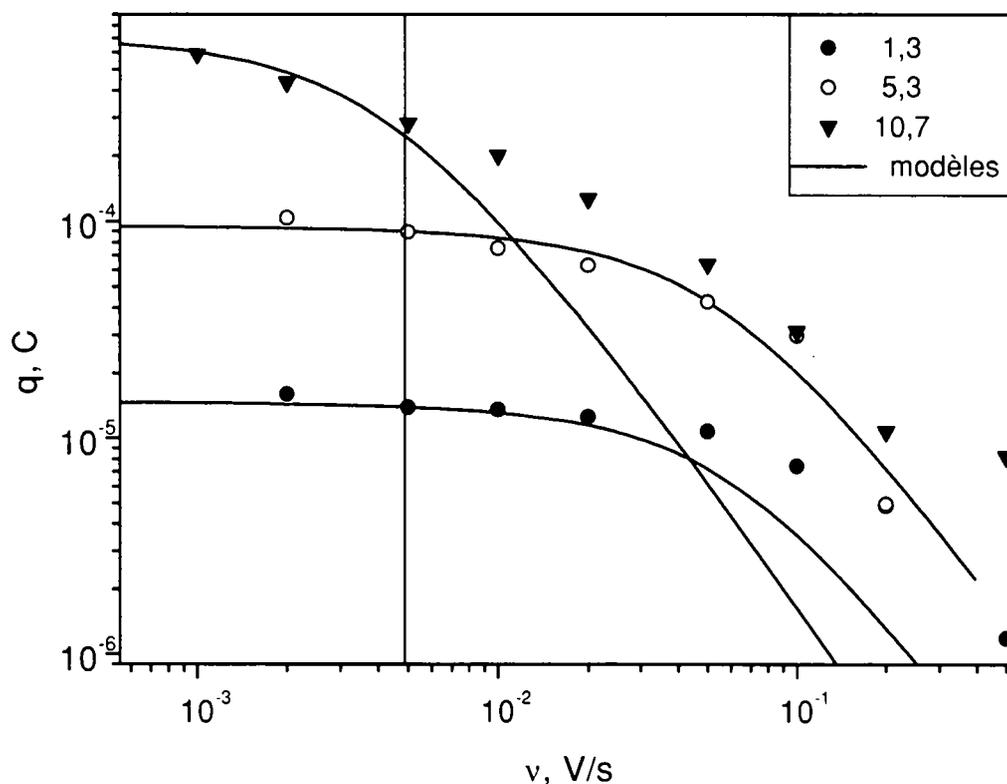


Figure 4-21. Charges voltamétriques mesurées ($pO_2 = 20 \text{ kPa}$, $T = 380^\circ\text{C}$) pour trois masses spécifiques de catalyseur différentes (1,3 , 5,3 et 10,7 $\text{g IrO}_2 / \text{m}^2$) et modèles $R_p R_p C$ correspondants. Les paramètres de chaque modèle sont ajustés au voltamogramme de $v = 5 \text{ mV/s}$ (indiquée par le trait vertical).

Un des avantages de ce modèle à trois paramètres est de permettre d'attribuer spécifiquement à l'un des termes des effets qui sans une analyse de ce type restent confondus ou n'apparaissent même pas. La figure 4-22 en donne un exemple. C'est à une forte diminution de la résistance de polarisation R_p qu'il faut attribuer l'effet de l'éthylène sur la charge voltamétrique et non pas à un effet direct sur la valeur de la capacité. A contrario, la capacité C est même augmentée par la présence d'éthylène.

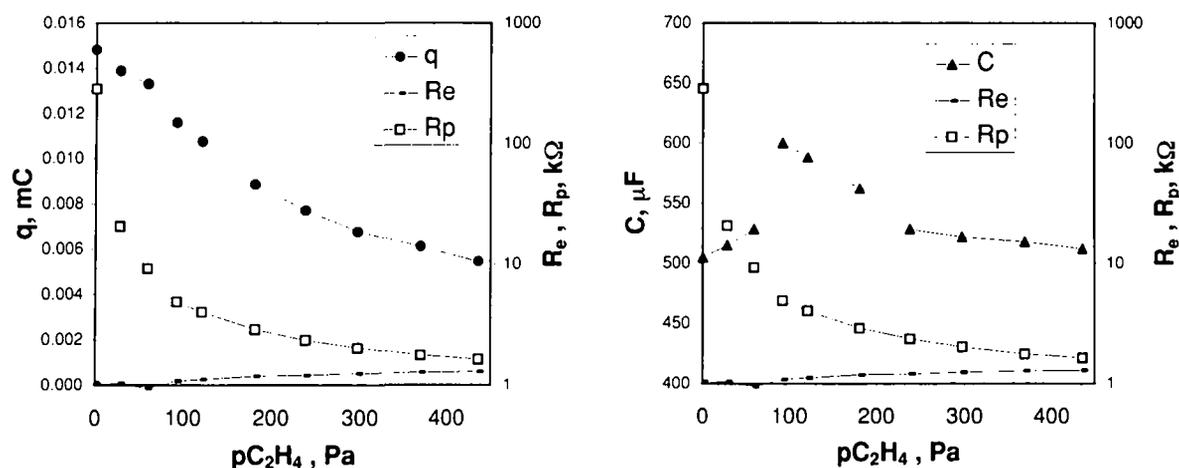


Figure 4-22. Charges voltamétriques mesurées, $\nu = 20$ mV/s, et paramètres correspondants R_e , R_p et C en fonction de la pression partielle d'éthylène ($p_{O_2} = 10$ kPa). $T = 380^\circ\text{C}$. Catalyseur en pur IrO_2 .

Essentiellement pour les catalyseurs en IrO_2 pur, nous avons remarqué que la température pouvait avoir une influence singulière sur la voltamétrie cyclique. Comme le montre le tableau 4-4, en passant d'une température de 390°C à 400°C , la charge voltamétrique double pratiquement, et le phénomène est réversible. Il semble qu'il faille attribuer la majeure partie de cet effet de la température à une modification de la conductivité de l'électrolyte plus qu'à une modification notable de la capacité et de la résistance de polarisation.

T	q	R_e	R_p	C
$^\circ\text{C}$	μC	Ω	$k\Omega$	μF
360	13.1	600.0	17.	588
370	14.5	562.5	34.0	588
380	14.9	553.0	48.5	590
390	15.8	516.0	66.0	599
400	26.7	110.0	100.0	610
410	26.2	121.0	88.0	616
420	20.0	330.0	33.5	602

Tableau 4-4 : Valeurs de la charge voltamétrique mesurée q ($\nu = 20$ mV/s) et valeurs des paramètres R_e , R_p et C correspondants, en fonction de la température. ($p_{O_2} = 20$ kPa, catalyseur IrO_2 , $1,3$ g/m²).

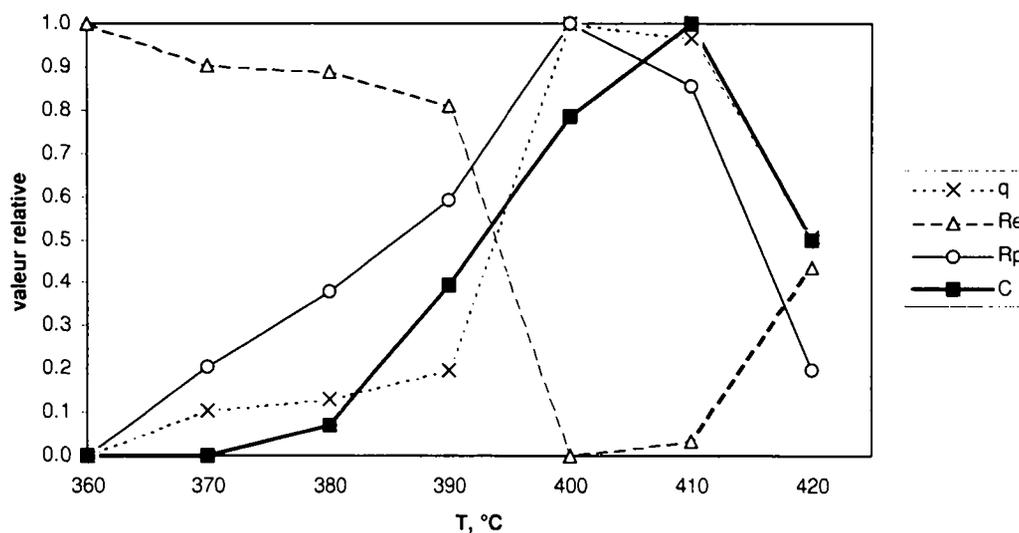


Figure 4-23. Représentation sous forme d'amplitudes relatives des valeurs du tableau 4-3 : 0 correspond à la valeur minimum et 1 à la valeur maximum de chaque variable.

Il convient de mentionner ici, à la fin de ce chapitre, un résultat que nous avons trouvé dans le cadre d'un autre travail [23, 24].

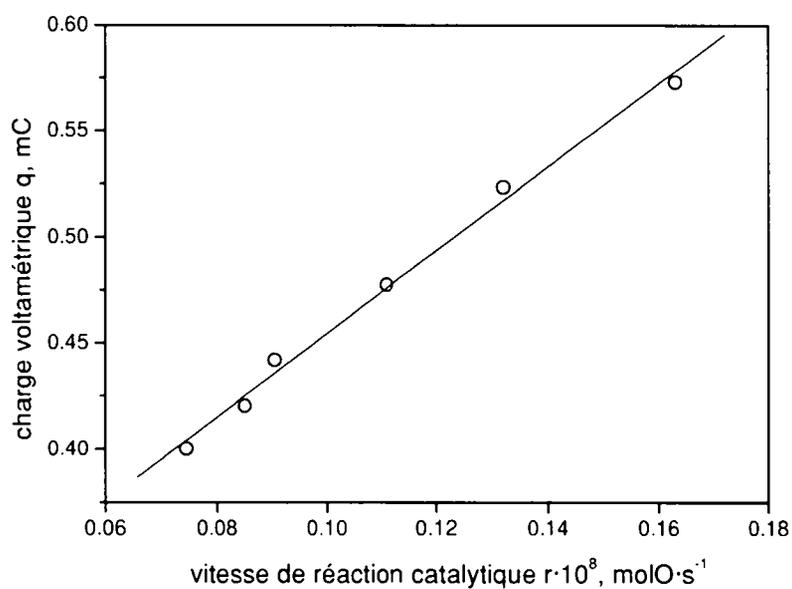


Figure 4-24. Charge voltamétrique q en fonction de la vitesse de réaction catalytique r , valeurs mesurées lors d'une descente d'activité suivant l'application d'un courant de $200 \mu\text{A}$ [23, 24].

Il existe une relation linéaire entre la charge voltamétrique et la vitesse de réaction catalytique dans toutes les phases d'une application transitoire de courant, comme le montre la figure 4-24. C'est une preuve du rôle-clé de l'espèce oxygène mobile de surface, déduite des expériences de voltamétrie cyclique, dans le phénomène de promotion de la vitesse catalytique.

4.3. Synthèse des résultats et conclusion.

Dans la section précédente, nous avons mis en évidence que l'épaisseur du catalyseur avait une grande influence sur la valeur absolue de la charge voltamétrique. Cette dernière constatation est essentielle. Elle constitue un élément-clé de la compréhension du mécanisme de formation de la charge voltamétrique dans notre système, et au-delà, du mécanisme de la promotion électrochimique en catalyse hétérogène en général.

Nous avons décrit dans le paragraphe 4.1.2. (équation 4-1) le mécanisme du condensateur protonique qui explique la présence d'une charge voltamétrique dans un système électrochimique en milieu liquide. Par analogie, nous proposons l'équation 4-18 qui décrit le mécanisme de formation de la charge voltamétrique dans notre système, que nous nous proposons d'appeler condensateur oxydique :



Lors d'un balayage de potentiel par voltamétrie cyclique, l'équilibre décrit par l'équation 4-18 est déplacé d'un côté puis de l'autre. A première vue, la réaction qui a lieu entre O^- et IrO_2 ne peut se dérouler qu'à l'interface entre l'électrolyte solide et le catalyseur, là où il y a un contact entre les deux réactifs. Le fait que la charge voltamétrique soit proportionnelle à l'épaisseur du catalyseur montre qu'il s'agit d'une conception trop simpliste : il y a un contact entre toute la surface du catalyseur et l'espèce active de l'électrolyte solide, O^- . Ainsi, la voltamétrie cyclique est une preuve de l'existence d'un phénomène d'épandage (ou *spillover*) de O^- à la surface du catalyseur. Le phénomène de diffusion est encore corroboré par le type de dépendance entre la charge voltamétrique et l'épaisseur du catalyseur (équation 4-10).

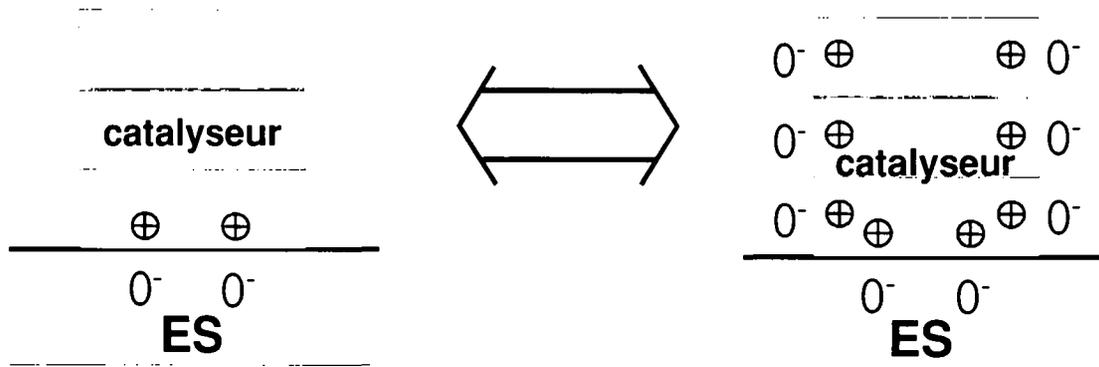


Figure 4-24. Représentation schématique de l'épandage (spillover) de l'espèce active O^- sur toute la surface du catalyseur exposée aux réactifs gazeux. ES : électrolyte solide.

Cette démonstration par voltamétrie cyclique de la présence sur toute la surface du catalyseur d'une espèce active O^- vient à l'appui d'observations directes ou indirectes du même phénomène, notamment par spectroscopie de surface [5].

Les ions formés dans l'électrolyte solide peuvent diffuser et se répandre -d'où le terme de *spillover ions* en anglais- sur la surface de l'électrode exposée au gaz. Ces ions sont accompagnés par leur charge opposée dans le métal et forment ainsi des dipôles. La différence de potentiel créée à la surface du catalyseur modifie les forces d'adsorption des réactifs gazeux et partant les vitesses de réactions catalytiques. Par des mesures de travail de sortie électronique, nous analyserons plus en détail dans le chapitre 6 la différence de potentiel à la surface du catalyseur créée par la diffusion d'une espèce mobile O^- .

Après cette étude de phénomènes purement électrochimiques, le chapitre suivant traitera de la promotion de la vitesse de la réaction catalytique.

4.4. Références citées dans le chapitre 4.

1. S. Bebelis et C.G. Vayenas, "Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity. 6. Ethylene Epoxidation on O Deposited on Stabilized ZrO_2 .", *J. Catal.*, **138** (2), 588 (1992).
2. E.J.L. Schouler et M. Kleitz, "Electrocatalysis and inductive effects at the gas, Pt/stabilised zirconia interface", *J. Electrochem. Soc.*, **134** (5), 1045 (1987).
3. N.L. Robertson et J.N. Michaels, "Oxygen Exchange on Platinum Electrodes in Zirconia Cells: Location of Electrochemical Reaction Sites", *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1), 129 (1990).
4. I.V. Yentekakis et C.G. Vayenas, "Chemical Cogeneration in Solid Electrolyte Cells: The oxidation of H_2S to SO_2 ", *J. Electrochem. Soc.*, **136** (4), 996 (1989).
5. C.G. Vayenas, S. Bebelis et H.G. Lintz, "Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity: A Status Report", *Catalysis Today*, **11** (3), 303-442 (1992).
6. T. Fukui, S. Ohara et K. Mukai, "Long -Term Stability of Ni-YSZ Anode with a New Microstructure Prepared from Composite Powder", *Electrochemical and Solid State Letters*, **1** (3), 120-122 (1998).
7. W. Watanabe, H. Uchida et M. Yoshida, "Effect of ionic conductivity of zirconia electrolytes on the polarization behavior of ceria-based anodes in solid oxide fuel cells", *J. Electrochem. Soc.*, **144** (5), 1739-1743 (1997).
8. R. Jiménez, T. Kloidt et M. Kleitz, "Reaction-Zone Expansions and Mechanism of the O_2 , Ag/Yttria-Stabilized Zirconia Electrode Reaction", *J. Electrochem. Soc.*, **144** (2), 582-585 (1997).
9. J. McBreen, "Voltammetric studies of electrodes in contact with ionomeric membranes", *J. Electrochem. Soc.*, **132** (5), 1112-1116 (1985).
10. J. Jiang, B. Wu, C. Cha et R. Zhai, "Application of SPE composite microelectrodes to the study of the spillover of adsorbed species on electrodes surfaces", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **445**, 13-16 (1998).
11. H. Vogt, "Note on a method to interrelate inner and outer electrode areas", *Electrochim. Acta*, **39** (13), 1981-1983 (1994).
12. S. Ardizzone, G. Fregonara et S. Trasatti, ""Inner" and "outer" active surface of RuO_2 electrodes", *Electrochim. Acta*, **35** (1), 263-267 (1990).
13. D. Baronetto, N. Krstajic et S. Trasatti, "Reply to "Note on a method to interrelate inner and outer electrode areas" by H. Vogt", *Electrochim. Acta*, **39** (16), 2359-2362 (1994).
14. S. Ardizzone, A. Carugati et S. Trasatti, "Properties of thermally prepared iridium dioxide electrodes", *J. Electroanal. Chem.*, **126**, 287-292 (1981).
15. L.D. Burke et O.J. Murphy, "Cyclic voltammetry as a technique for determining the surface area of RuO_2 electrodes", *J. Electroanal. Chem.*, **96**, 19-27 (1979).
16. S. Trasatti et G. Buzzanca, "Ruthenium dioxide as new electrode material; its structure and behaviour", *J. Electroanal. Chem.*, **29**, App 1 (1971).
17. D. Michell, D.A.J. Rand et R. Woods, "A study of Ruthenium electrodes by cyclic voltammetry and X-ray emission spectroscopy", *J. Electroanal. Chem.*, **89**, 11-27 (1978).
18. T.C. Liu, W.G. Pell, B.E. Conway et S.L. Robertson, "Behavior of Molybdenum Nitrides as materials for electrochemical capacitors", *J. Electrochem. Soc.*, **145** (6), 1882-1887 (1998).

19. J. Bockris et A. Reddy, *Modern Electrochemistry*. New York, 1970, Plenum Press.
20. D.D. Macdonald, "An impedance Interpretation of small amplitude cyclic voltammetry, I. Theoretical analysis for a resistive-capacitive system", *J. Electrochem. Soc.*, **125** (9), 1443-1449 (1978).
21. G. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti et F. Bourelier, "The relationship between the impedance of corroding electrode and its polarization resistance determined by a linear voltage sweep technique", *Electrochim. Acta*, **24**, 61-65 (1979).
22. A.J. Bard et L.R. Faulkner, *Electrochimie: principes, méthodes et applications*. Paris, 1983, Masson.
23. J. Nicole, *Modification de l'activité catalytique de l'oxyde d'iridium par application de potentiel*, mémoire de travail de diplôme, 1995, EPFL, Institut de génie chimique, Lausanne. 32p.
24. E. Varkaraki, J. Nicole, E. Plattner, C. Comninellis et C.G. Vayenas, "Electrochemical promotion of IrO₂ catalyst for the gas phase combustion of ethylene", *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 978-980 (1995).

5. PROMOTION ELECTROCHIMIQUE DE L'OXYDATION DE L'ETHYLENE.

5.1. Modèles cinétiques et mécanismes de l'oxydation de l'éthylène.

5.1.1. Cinétique stationnaire d'oxydation de l'éthylène sans application de différence de potentiel extérieure.

La cinétique et le mécanisme d'oxydation complète de l'éthylène sur un catalyseur de platine déposé sur un support de zircone dopée, dans un réacteur du type pile à combustible tel que celui qui est présenté à la figure 5-1, ont été abondamment traités et bien établis par Vayenas et ses collaborateurs [1-3].

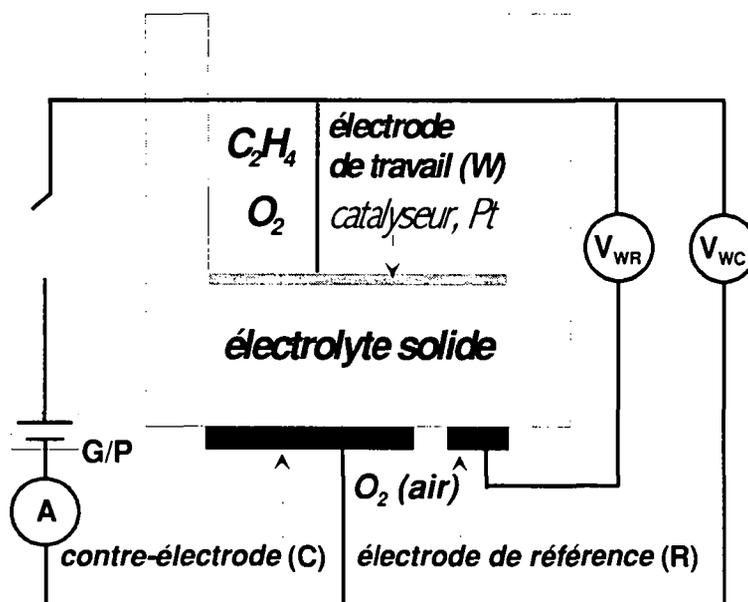
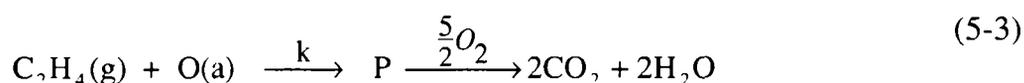
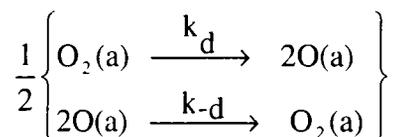
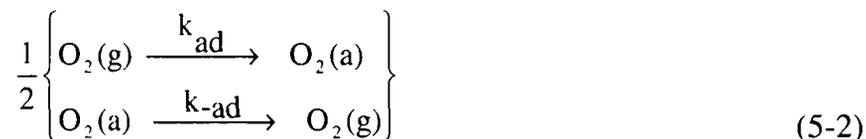


Figure 5-1. Schéma de la configuration du réacteur type pile à combustible pour les mesures de cinétique de l'oxydation de l'éthylène sur un catalyseur de platine. G/P : galvanostat-potentiostat.

De ces études, il ressort principalement que, à des températures supérieures à 280°C, la vitesse de réaction catalytique peut être décrite quantitativement par une expression de ce type:

$$r_0 = \frac{k \cdot k_{ad} \cdot p_{C_2H_4} \cdot p_{O_2}}{k \cdot p_{C_2H_4} + k_{ad} \cdot p_{O_2}} \quad (5-1)$$

et que l'activité⁸ a_o de l'oxygène atomique sur la surface de platine est proportionnelle au rapport $p_{O_2}/p_{C_2H_4}$. Ces deux observations mènent au modèle cinétique suivant :



où on pose que :

$O_2(a)$, oxygène moléculaire adsorbé, précurseur de l'oxygène atomique $O(a)$, a un taux de recouvrement négligeable,

l'intermédiaire réactif P est rapidement oxydé par l'oxygène gazeux, ou l'oxygène adsorbé $O(a)$.

Une fois ces deux postulats admis, les vitesses des étapes décrites par les équations 5-2 et 5-3 deviennent, respectivement :

$$r = k_{ad} \cdot p_{O_2} \cdot (1 - \Theta_o) \quad (5-4)$$

et

$$r = k \cdot p_{C_2H_4} \cdot \Theta_o \quad (5-5)$$

où Θ_o est le taux de recouvrement de l'oxygène chimisorbé $O(a)$.

A l'état stationnaire, les vitesses exprimées par les équations 5-4 et 5-5 sont égales. En égalant les expressions 5-4 et 5-5, et en admettant un isotherme de Langmuir et Hinshelwood pour la chimisorption de l'oxygène atomique :

$$\Theta_o = \frac{k_{ad} \cdot p_{O_2}}{k_{ad} \cdot p_{O_2} + k \cdot p_{C_2H_4}} \quad (5-6)$$

⁸ L'activité a_o de l'oxygène est reliée à la force électromotrice E de la cellule de concentration d'oxygène par

l'équation de Nernst : $E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_o^2}{p_{O_2ref}}$ [2]

on obtient bien l'équation expérimentale 5-1.

Dans des conditions de faible pression partielle d'éthylène ($k_{ad} \cdot p_{O_2} \gg k \cdot p_{C_2H_4}$), le taux de recouvrement de l'oxygène est pratiquement de 1, l'étape limitante de la réaction est celle décrite par l'équation 5-3 et l'équation de vitesse de réaction 5-1 se réduit à

$$r_O = k \cdot p_{C_2H_4} \quad (5-7)$$

Dans l'autre cas extrême, c'est-à-dire avec une forte pression partielle de carburant ($k_{ad} \cdot p_{O_2} \ll k \cdot p_{C_2H_4}$), le taux de recouvrement de l'oxygène est pratiquement nul, l'étape limitante de la réaction est l'adsorption de l'oxygène, décrite par l'équation 5-2, et l'équation de vitesse de réaction 5-1 se réduit à

$$r_O = k_{ad} \cdot p_{O_2} \quad (5-8)$$

5.1.2. Cinétique stationnaire d'oxydation de l'éthylène avec application de différence de potentiel.

Comme le montre la figure 5-2 (tirée de [1]), qui présente le cas de l'oxydation de l'éthylène sur du platine déposé sur zircone, la promotion électrochimique de l'oxydation de l'éthylène n'est manifeste que dans des conditions de fort excès d'oxygène, quand $r_O = k \cdot p_{C_2H_4}$. Dans ce cas particulier, la polarisation du catalyseur provoque une augmentation de la vitesse de réaction de plus de 50 fois. En revanche, il n'y a pratiquement pas d'effet sur la vitesse de réaction quand le mélange réactionnel est riche en hydrocarbure, c'est-à-dire quand $r_O = k_{ad} \cdot p_{O_2}$. Ceci est encore plus évident quand la surface du catalyseur a été totalement réduite au préalable. Il faut noter ici que le prétraitement réductif du catalyseur semble modifier profondément le mécanisme de la réaction. D'un mécanisme de type Eley-Rideal (décrit par l'équation 5-3) sur un catalyseur pré-oxydé, on passe à un mécanisme de type compétitif de Langmuir et Hinshelwood sur le catalyseur pré-réduit [4, p. 66]. Les auteurs n'insistent pas sur ce fait.

Toujours est-il que le comportement complètement différent du catalyseur suivant le type de conditions de la phase gazeuse, oxydante ou réductrice, montre que l'apport de ions O^{2-} , qui résulte de la polarisation du catalyseur, n'a pratiquement aucun effet sur la constante

de vitesse d'adsorption de l'oxygène k_{ad} et un effet très marqué sur la constante de vitesse k de la réaction entre l'éthylène de la phase gazeuse et l'oxygène adsorbé.

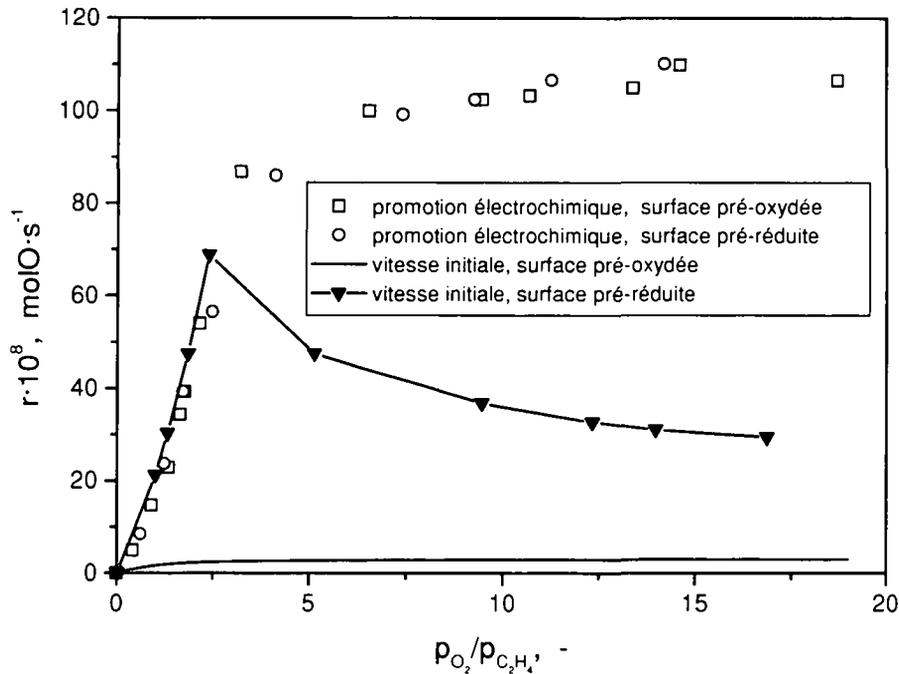


Figure 5-2. Oxydation de l'éthylène sur un catalyseur de platine déposé sur zircone. Résultats expérimentaux tirés de Bebelis et al. [1]. Vitesses de réaction initiales sur deux types de surface, et promotion électrochimique sous une polarisation de $V_{wr} = 1 V$. Conditions expérimentales : $T = 370^\circ C$, $p_{C_2H_4} = 660 Pa$.

Bebelis et ses collaborateurs [1] ont proposé un modèle semi-empirique de l'effet de la polarisation du catalyseur sur la vitesse de réaction, valable non seulement pour un même catalyseur à différentes températures et compositions de gaz mais aussi pour des catalyseurs différents par leur surface, leur densité de courant d'échange i_0 et leur potentiel d'immersion V_{WR0} . Comme l'effet de la polarisation n'existe que dans des conditions où la vitesse de réaction est proportionnelle à la constante k , le modèle ne fait porter l'action de la polarisation que sur cette constante. Toutes les données peuvent être ramenées à l'équation suivante :

$$\ln(k/k_0) = \frac{\alpha F}{RT} \cdot (V_{WR} - V_{WR}^*) \quad (5-9)$$

où V_{WR}^* est une différence de potentiel minimum nécessaire à la promotion électrochimique. α et V_{WR}^* sont des valeurs empiriques qui dépendent du catalyseur. En définissant la grandeur Π comme une fonction de la différence de potentiel appliquée :

$$\Pi = \frac{F}{RT} \cdot (V_{WR} - V_{WR}^*) \quad (5-10)$$

On démontre que l'équation 5-1 qui décrit la cinétique normale de l'oxydation de l'éthylène sur le platine reste valable pour décrire la vitesse sous promotion électrochimique, si l'on remplace la valeur de la constante de vitesse k par l'expression tirée des équations 5-9 et 5-10:

$$r = \frac{k \cdot k_{ad} \cdot p_{C_2H_4} \cdot p_{O_2} \cdot \exp(\alpha\Pi)}{k \cdot p_{C_2H_4} \cdot \exp(\alpha\Pi) + k_{ad} \cdot p_{O_2}} \quad (5-11)$$

L'équation 5-11 a la même forme générale que l'équation 5-1. Vayenas [5] et Bebelis [1] en déduisent que le schéma réactionnel des équations 5-2 et 5-3 qu'ils proposent pour l'oxydation de l'éthylène sur le platine reste également valable en cas de promotion électrochimique.

Les mêmes auteurs ont encore linéarisé la valeur de k en fonction de la température selon la loi d'Arrhénius et ils ont pu rationaliser l'effet de la différence de potentiel appliquée $V_{WR} - V_{WR}^*$ sur l'énergie d'activation E_a et le facteur de fréquence k^0 de la réaction. L'énergie d'activation et le logarithme de k^0 décroissent linéairement avec la différence de potentiel appliquée.

5.2. Effets de synergie en catalyse hétérogène.

Les surfaces des catalyseurs solides sont par essence très hétérogènes. Les arêtes, les escaliers, les bords, les créneaux ou les lacunes des métaux déposés sur des supports, ou les oxydes mixtes sont fondus dans le terme de « sites actifs catalytiques ». C'est ce concept de site actif que Langmuir et Hinshelwood ont utilisé pour décrire les cinétiques des réactions hétérogènes. En particulier, pour les métaux déposés sur des supports, le

support n'était perçu que comme un agent de dispersion de l'élément actif, qui ne faisait qu'augmenter et maintenir la surface effective du catalyseur. Ce n'est que relativement récemment que l'on a admis que le support pouvait influencer l'activité d'un catalyseur, comme par exemple par l'effet d'interaction forte métal-support (SIMSI).

Les modèles cinétiques de Langmuir et Hinshelwood partent du principe que le nombre de sites actifs présents initialement sur le catalyseur ou induits par les réactifs est fixe et que les réactifs s'adsorbent sur des sites isolés. Ils ne tiennent pas compte de l'éventuelle mobilité d'une espèce sur la surface du catalyseur.

Un des aspects spécifiques les plus intéressants des espèces mobiles de surface, telles que nous les avons décrites plus haut, est la réaction des espèces mobiles avec la surface d'une phase catalytique et la création de nouveaux sites actifs ou sélectifs, en d'autres termes, le contrôle à distance de la réaction catalytique.

Une des premières mises en évidence de l'action sur les sites actifs catalytiques des espèces mobiles a été décrite par Lacroix [6] qui a montré d'une façon très élégante que l'activité d'un catalyseur pouvait être augmentée grâce à un *prétraitement* par des espèces mobiles. L'expérience consistait à mettre en contact, sous hydrogène pendant plusieurs heures, une poudre d'alumine, de silice ou de magnésie avec un composé donneur d'hydrogène mobile (en l'occurrence le platine ou le nickel). Quand on mesurait l'activité catalytique de la poudre, après avoir retiré la nacelle contenant le donneur d'hydrogène mobile, on observait que de nouveaux sites catalytiques avaient été créés.

A partir d'une telle constatation, il était tentant d'imaginer qu'une espèce mobile pût avoir le même effet, non seulement lors d'un prétraitement, mais aussi pendant une réaction catalytique. Depuis lors de nombreux faits expérimentaux, essentiellement liés à des réactions d'oxydation ou d'hydrogénation, dont nous présentons un exemple à la figure 5-3, sont venus confirmer cette intuition, et Delmon [7] a proposé un mécanisme que nous exposons ici.

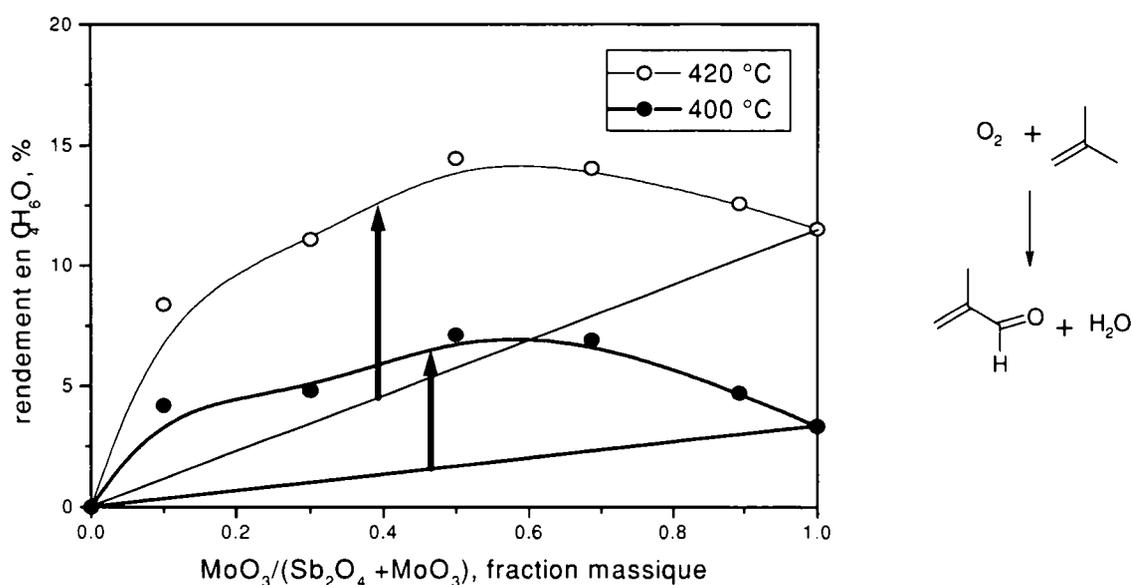


Figure 5-3. Synergie entre $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ et MoO_3 dans le cas de l'oxydation sélective de l'isobutylène en méthacroléine. La masse totale de catalyseur est la même pour toute les compositions. Résultats expérimentaux tirés de Delmon [8]. Les valeurs relativement basses du rendement sont la conséquence d'un faible taux de conversion.

La figure 5-4 présente schématiquement le concept de contrôle à distance de la réaction catalytique par une espèce mobile de surface, ici l'oxygène. Le catalyseur est composé de deux phases distinctes : un donneur et un accepteur d'espèce mobile. Expérimentalement, les particules constitutives de chacune des phases ont un diamètre de l'ordre de $0,5 \mu\text{m}$, mais certaines d'entre elles peuvent former des agrégats. En principe, le donneur seul n'est pas catalytique. L'oxygène de la phase gazeuse agit suivant deux voies : d'une part l'adsorption et la dissociation sur le site accepteur, et d'autre part la dissociation en un oxygène mobile sur la phase donneur. Ce dernier type d'oxygène migre jusqu'à l'accepteur et réagit avec la surface pour donner un site catalytiquement actif et sélectif envers une réaction chimique spécifique. L'oxygène mobile a une réactivité vis-à-vis de la surface de l'accepteur bien plus grande que celle de l'oxygène adsorbé sur la surface de l'accepteur. Les tailles relatives des flèches dessinées sur la figure 5-4 suggèrent que le flux d'oxygènes mobiles est nettement plus petit que celui de l'autre type d'oxygène. Le flux d'oxygènes mobiles est régi par la plus ou moins grande tendance qu'ont les sites

catalytiques de l'accepteur à être réduits. Si la réaction catalytique est rapide, le gradient est certainement plus grand et par conséquent le flux d'oxygènes mobiles également.

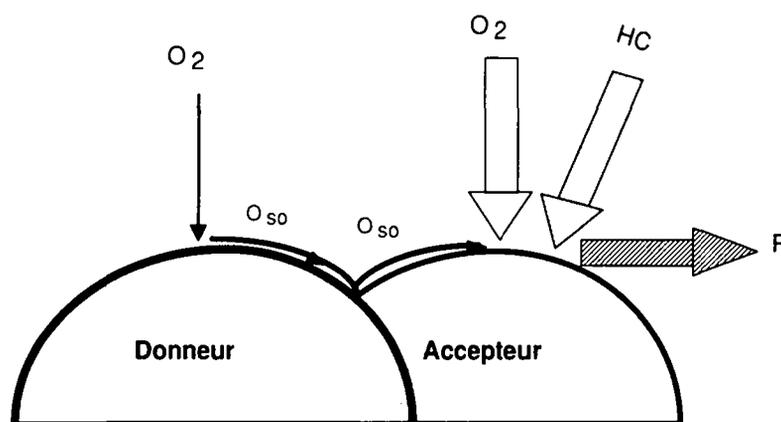


Figure 5-4. Représentation schématique du phénomène de contrôle catalytique à distance entre un donneur et un accepteur par l'épandage d'une espèce mobile de surface O_{so} (oxygène spillover). Cas de l'oxydation d'un hydrocarbure.

En résumé, les donneurs, qui sont pratiquement inactifs du point de vue de la réaction catalytique, ont une activité qui se limite à leur faculté de dissocier l'oxygène en une espèce mobile de surface, et l'accepteur qui réagit avec cette espèce mobile de surface devient potentiellement actif pour une réaction catalytique spécifique.

Les espèces mobiles restructurent continuellement la surface du catalyseur en maintenant une coordination adéquate des atomes ayant une action catalytique, ou de façon plus générale, en contrôlant l'état de surface du catalyseur. Il reste néanmoins que la communauté scientifique est encore très partagée sur ce sujet et que la théorie du contrôle à distance due à Delmon et que nous venons d'exposer ici ne fait pas l'unanimité [9]. Nous osons croire que la comparaison du phénomène de contrôle à distance et de la promotion électrochimique que nous présenterons ici, au paragraphe 5.3.5., contribuera à consolider à la fois les interprétations de chacun des deux phénomènes.

5.3. Résultats expérimentaux et discussion.

5.3.1. Cinétique de l'oxydation de l'éthylène sur l'oxyde d'iridium.

Nous n'avons trouvé qu'une mention [10] d'une étude semi-quantitative de la cinétique de l'oxydation catalytique de l'éthylène sur un oxyde métallique, il s'agit en l'occurrence de l'oxyde d'iridium (IrO_2), entre 250 et 450 °C, cette étude a été conduite dans notre laboratoire. Cette étude précise que dans ces conditions de température, la sélectivité est totale vers l'oxydation complète de l'éthylène, selon la réaction 5-12 :



Contrairement à ce que nous avons exposé au paragraphe 5.1.1. au sujet de catalyseurs de platine, l'oxydation de l'éthylène sur l'oxyde d'iridium ne suit pas un mécanisme du type de celui d'Eley-Rideal, mais un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood [10]. La position du maximum de la vitesse de réaction ne dépend pas de la pression partielle d'un des réactifs mais du rapport $p_{\text{C}_2\text{H}_4}/p_{\text{O}_2}$, variant de 0,10 à 0,37 selon la température.

5.3.2. Cinétique de l'oxydation de l'éthylène sur différents oxydes métalliques.

Quel que soit le type de catalyseurs que nous avons étudié, au moins dans les conditions de température et de pressions partielles des réactifs que nous avons utilisées, nous n'avons pas observé d'autres produits d'oxydation que le dioxyde de carbone. La sélectivité est donc totale vers l'oxydation complète de l'éthylène, selon la réaction 5-12. C'est pourquoi, par souci de simplification, nous emploierons le terme général de vitesse de réaction pour la vitesse de réaction d'oxydation complète de l'éthylène. L'unité de cette vitesse sera la mole d'oxygène atomique par seconde ($\text{molO}\cdot\text{s}^{-1}$), qui représente la quantité d'oxygène consommé par la réaction 5-12. Cette unité est celle qui est généralement utilisée pour les expériences de promotion électrochimique, puisqu'elle permet de comparer facilement les flux d'oxygène chimique et électrochimique.

Afin de mesurer l'ampleur des réactions purement thermiques dans notre système, par rapport à la réaction d'oxydation catalytique, nous avons fait des expériences dans le réacteur en l'absence de dépôt catalytique, toutes choses étant égales par ailleurs. Ces

expériences préliminaires ont montré que dans les conditions réactionnelles de température et de pressions partielles utilisées, la vitesse de combustion purement thermique non catalytique de l'éthylène était en tous les cas inférieure à 1% de ce qu'est la vitesse d'oxydation en présence d'un catalyseur. Pour des températures inférieures à 370°C, aucun produit de réaction homogène n'a même pu être détecté.

Les résultats que nous allons présenter ici porteront sur divers types d'oxydes métalliques ou mélanges d'oxydes métalliques, savoir :

- IrO₂ pur
- des mélanges de IrO₂ et de TiO₂
- TiO₂ pur
- IrO₂ pur sur TiO₂ pur
- RuO₂ pur.

Le tableau 5-1 donne un résumé des caractéristiques de chacun des types de catalyseurs dont nous présentons les résultats.

Les compositions des catalyseurs mixtes sont exprimées en fraction molaire du métal considéré par rapport à l'ensemble des métaux dont est constitué le catalyseur. A titre d'exemple, Ir 75% +Ti 25% signifie qu'il y a trois équivalents molaires d'iridium pour un équivalent molaire de titane.

N°	type	S	%Ir	%Ti	%Ru	IrO ₂	TiO ₂	RuO ₂	précurseur	solvant
		cm ²	%	%	%	mg	mg	mg		
3a	IrO ₂ pur	0,5	100	0	0	0,067	0	0	H ₂ IrCl ₆	a
3b	IrO ₂ pur	0,5	100	0	0	0,269	0	0	H ₂ IrCl ₆	a
3c	IrO ₂ pur	0,5	100	0	0	0,538	0	0	H ₂ IrCl ₆	a
6	IrO ₂ +TiO ₂	0,5	50	50	0	0,045	0,016	0	H ₂ IrCl ₆ +TiCl ₃	a+b+c (10: 9:1)
7	IrO ₂ +TiO ₂	0,5	76,5	23,5	0	0,069	0,008	0	H ₂ IrCl ₆ +TiCl ₄	a
8	IrO ₂ +TiO ₂	0,5	25	75	0	0,028	0,030	0	H ₂ IrCl ₆ +TiCl ₄	a
9	TiO ₂ pur	0,5	0	100	0	0	0,032	0	TiCl ₃	b+c (9:1)
10	IrO ₂ sur TiO ₂	0,5	42,7	57,3	0	0,067	0,032	0	H ₂ IrCl ₆ et TiCl ₃	a et b+c (9:1)
11	RuO ₂ pur	0,5	0	0	100	0	0	pas déterminé	RuCl ₃	a

Tableau 5-1. Caractéristiques des différents types de catalyseurs utilisés dans cette étude.

S : surface géométrique, a : isopropanol, b : eau, c : éthanol.

L'effet de la température sur la vitesse de réaction est un phénomène complexe, comme le montre la figure 5-5. L'effet n'est pas le même à différentes pressions partielles de réactifs et l'effet n'est pas le même pour tous les types de catalyseurs.

Pour les catalyseurs à un composant, IrO₂ ou RuO₂, on observe un maximum de la vitesse de réaction à respectivement 290°C ou 320°C dans un milieu réactionnel riche en oxygène. Un tel maximum n'est pas visible dans un milieu réactionnel relativement pauvre

en oxygène. Pour un catalyseur mixte $\text{IrO}_2+\text{TiO}_2$, quelle que soit sa composition dans une gamme de 25% à 75% Ir, la vitesse de réaction n'atteint pas de maximum vers 300°C dans un milieu réactionnel riche en oxygène. Dans un tel milieu réactionnel, la vitesse montre un comportement proche de celui que l'on observe sur tous les catalyseurs dans un milieu pauvre en oxygène. Cette différence est une des différences majeures qui distinguent les catalyseurs purs des catalyseurs mixtes.

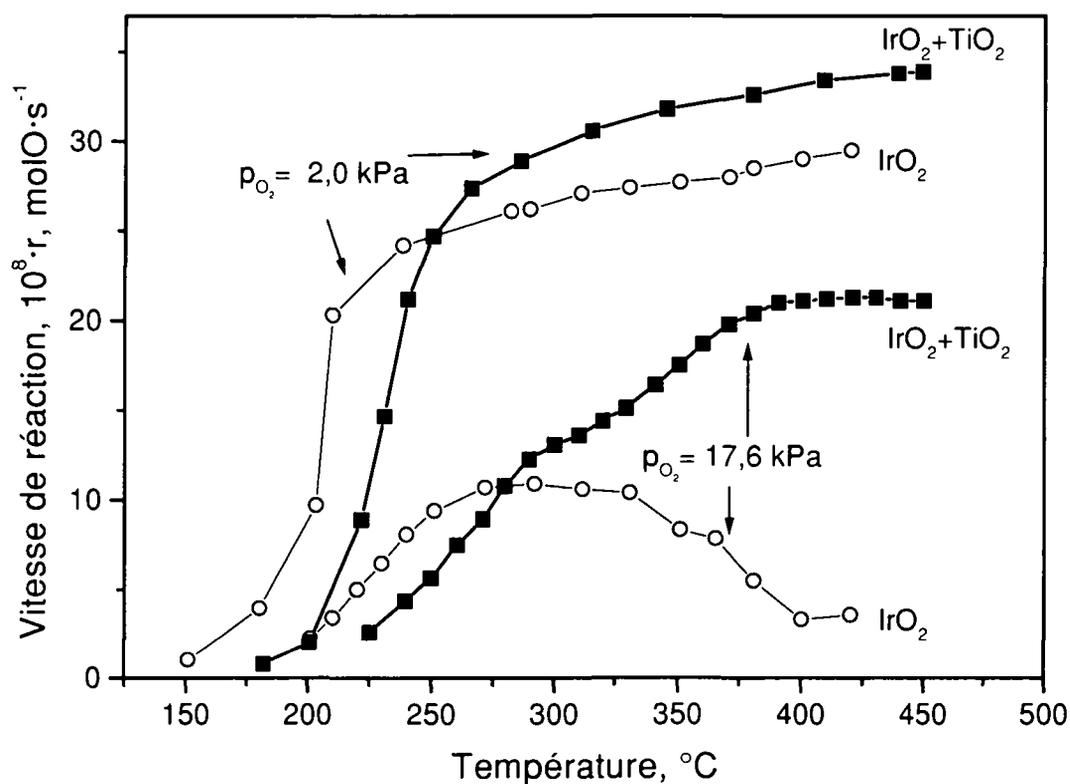


Figure 5-5. Vitesse de réaction en fonction de la température, pour deux types de catalyseurs différents : IrO_2 pur et un mélange $\text{IrO}_2 + \text{TiO}_2$ (50%Ir+50%Ti), à deux p_{O_2} différentes (2k Pa et 17,6 kPa), $p_{\text{C}_2\text{H}_4}$ étant constante : 150 Pa.

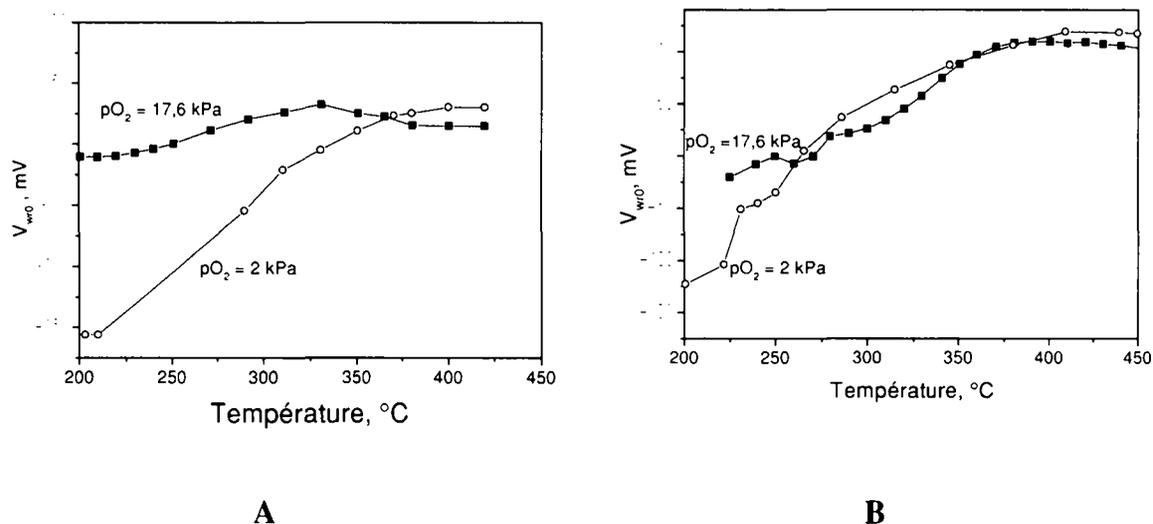


Figure 5-6. Potentiel d'immersion V_{wr0} en fonction de la température, pour deux types de catalyseurs différents : **A** : IrO_2 pur, **B** : un mélange $IrO_2 + TiO_2$ (50%Ir+50%Ti), à deux pO_2 différentes (2 kPa et 17,6 kPa), pC_2H_4 étant constante : 150 Pa.

Le potentiel d'immersion V_{wr0} , qui est directement lié au travail de sortie électronique $e\Phi^9$, donne une indication sur le type d'espèce qui recouvre le catalyseur. Le fait d'adsorber de l'éthylène sur le catalyseur réduit le travail de sortie et le potentiel d'immersion. On voit sur la figure 5-6 B que quel que soit le type de milieu réactionnel, le potentiel d'immersion V_{wr} du catalyseur mixte suit le même profil en fonction de la température. Ce n'est pas le cas (figure 5-6 A) du catalyseur à un composant (IrO_2).

Le mécanisme réactionnel que nous avons présenté au paragraphe 5.1.1. avec des constantes de vitesse et d'adsorption évoluant selon la loi d'Arrhénius pourrait expliquer le comportement de la vitesse de réaction en fonction de la température dans un milieu réactionnel donné. En effet, la saturation, ou même dans certains cas la diminution, de la vitesse de réaction en fonction de l'élévation de la température peut s'expliquer par la combinaison d'un effet positif de la température sur la constante de vitesse de réaction k et un effet négatif sur la constante d'adsorption k_{ad} . Mais changer les seules pressions partielles dans l'équation 5-1, tout en gardant les mêmes paramètres d'activation (énergie

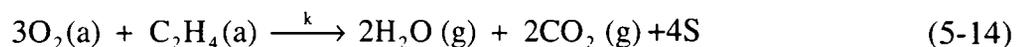
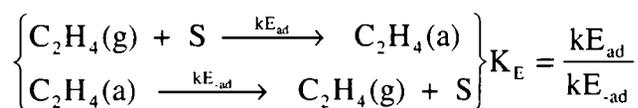
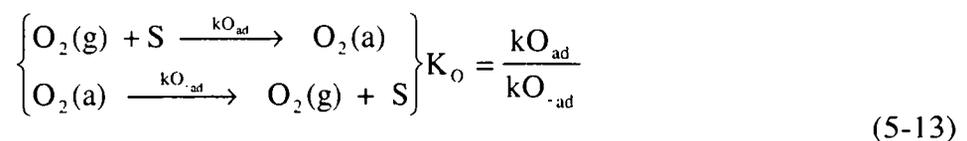
⁹ Voir le paragraphe 6.1.4.

d'activation et facteur de fréquence) pour les constantes de vitesse et d'adsorption ne suffit pas à décrire la différence de comportement du catalyseur dans deux milieux réactionnels différents. C'est une première défaillance du modèle présenté au paragraphe 5.1.1.

La seconde inadéquation de ce modèle est visible à la figure 5-7 qui montre la dépendance de la vitesse de réaction en fonction de la pression partielle d'oxygène, pour une pression partielle d'éthylène constante. Pour tous les types de catalyseur, la vitesse atteint un maximum avant de diminuer quand le milieu devient riche en oxygène. Il est évident que le modèle que nous avons exposé au paragraphe 5.1.1. ne peut décrire cette dépendance de manière satisfaisante. Un modèle de type Langmuir-Hinshelwood avec adsorption des deux réactifs semble le plus adéquat. Nous en exposons les hypothèses et les conclusions au point suivant.

5.3.2.1. Modèle cinétique stationnaire de l'oxydation de l'éthylène.

Les équations 5-13 et 5-14 décrivent les processus d'adsorption et de réaction que nous proposons. L'oxygène et l'éthylène s'adsorbent compétitivement sur les mêmes sites S, et réagissent pour donner les produits qui ne s'adsorbent pas.



Si l'on considère une adsorption selon un isotherme de Langmuir-Hinshelwood [4], la loi de vitesse de la réaction correspondant au mécanisme décrit par les équations 5-13 et 5-14 est la suivante :

$$r = k \cdot \Theta_{\text{O}} \cdot \Theta_{\text{E}} = k \cdot \frac{K_{\text{O}} \cdot p_{\text{O}_2} \cdot K_{\text{E}} \cdot p_{\text{C}_2\text{H}_4}}{(1 + K_{\text{O}} \cdot p_{\text{O}_2} + K_{\text{E}} \cdot p_{\text{C}_2\text{H}_4})^2} \quad (5-15)$$

Ce modèle explique parfaitement (cf. figure 5-7) les mesures de cinétique à pression partielle d'éthylène constante sur des catalyseurs purs (IrO_2 et RuO_2), seule la constante de

vitesse k est fonction du catalyseur. Six ordres de grandeur séparent la valeur optimale de la constante d'équilibre K_O de celle de K_E , on peut donc négliger le terme d'adsorption de l'éthylène et l'équation de vitesse se réduit à une expression plus simple :

$$r = k \cdot \frac{K_O \cdot p_{O_2} \cdot K_E \cdot p_{C_2H_4}}{(1 + K_O \cdot p_{O_2})^2} \quad (5-16)$$

En revanche, ce modèle ne décrit pas de manière satisfaisante la variation de la vitesse de réaction dans le cas d'un catalyseur mixte IrO_2+TiO_2 . La stabilisation de la vitesse de réaction à des valeurs élevées à de grandes pressions partielles d'oxygène ne peut pas s'expliquer par le modèle simple des équations 5-13 et 5-14. Un autre modèle ou au moins une étape supplémentaire impliquant un processus d'adsorption différent sur l'oxyde de titane serait nécessaire.

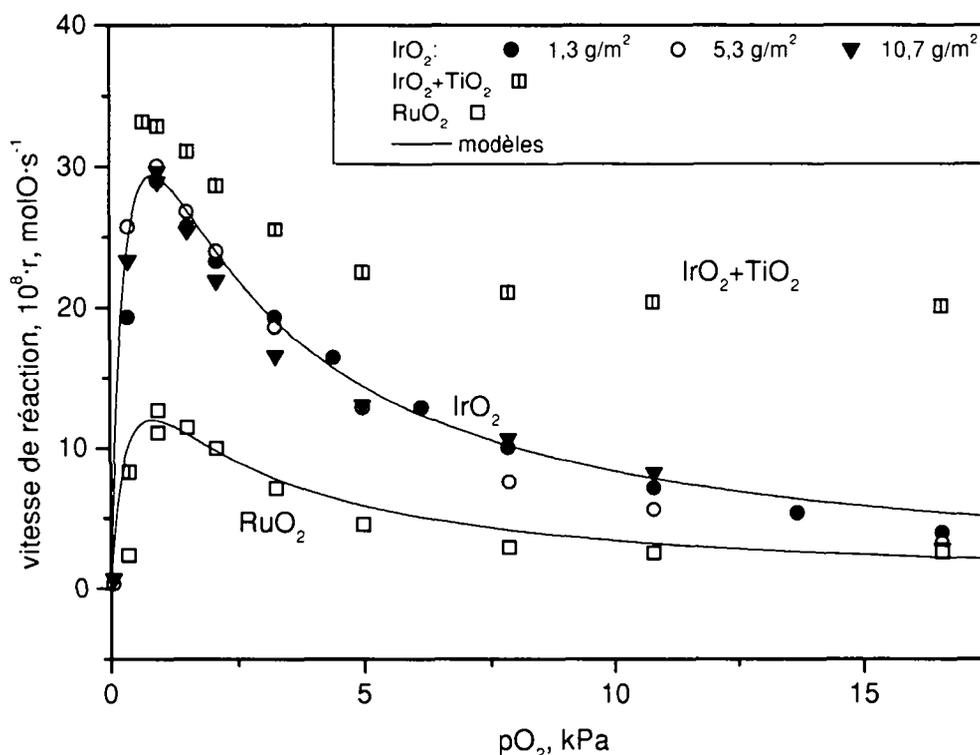
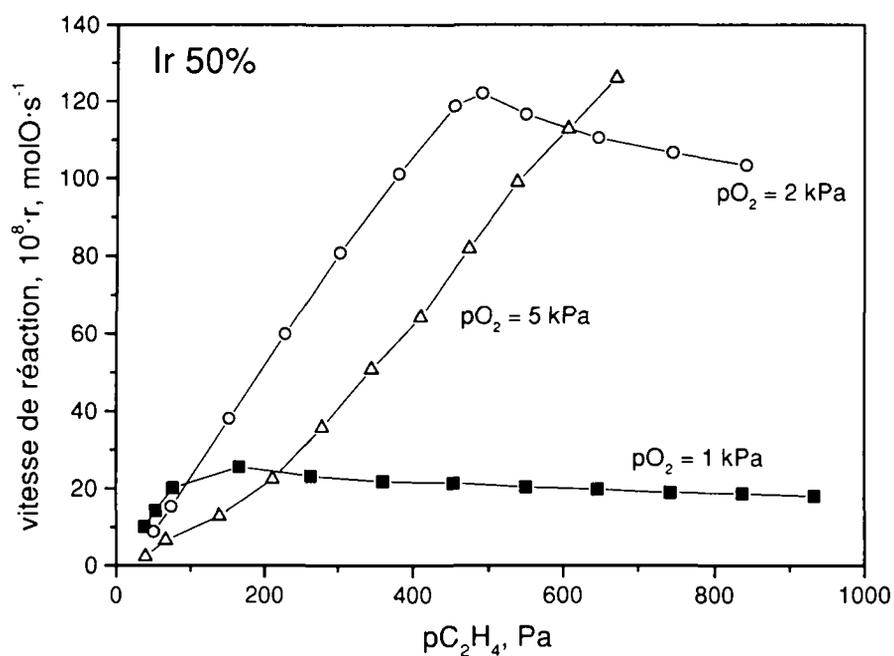
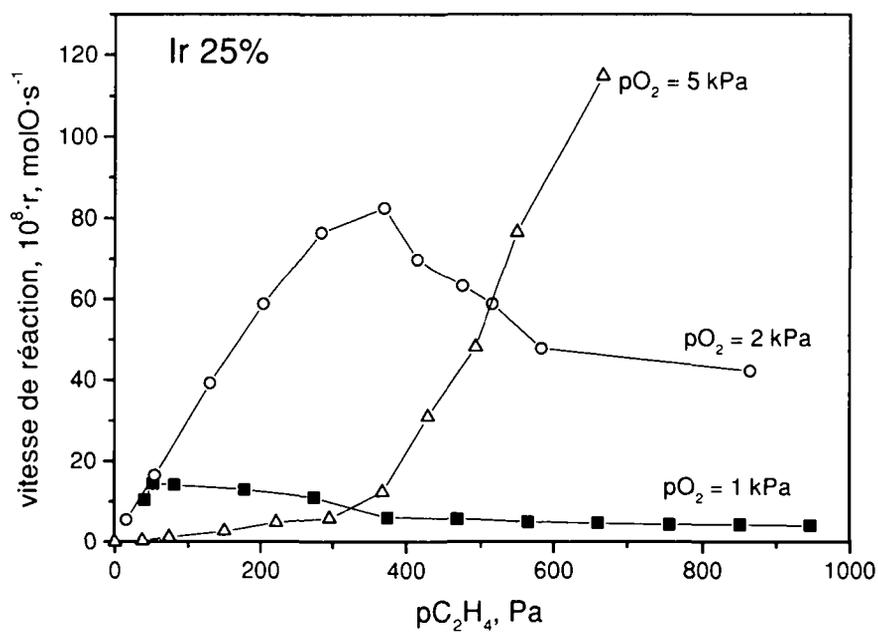


Figure 5-7. Vitesse de réaction en fonction de la pression partielle d'oxygène, pour des catalyseurs IrO_2 pur de trois masses spécifiques, un catalyseur $IrO_2 + TiO_2$ (50%Ir+50%Ti) et un catalyseur de RuO_2 , $p_{C_2H_4}$ étant constante : 140 Pa.



A



B

Figure 5-8. Vitesse de réaction en fonction de la pression partielle d'éthylène pour trois pressions partielles d'oxygène, pour deux catalyseurs $IrO_2 + TiO_2$:

A : 50%Ir+50%Ti.

B : 25%Ir+75%Ti.

Le modèle cinétique décrit par l'équation 5-15 n'est pas satisfaisant non plus pour expliquer les phases non-linéaires des courbes présentées à la figure 5-8, qui montre la vitesse de réaction en fonction de la pression partielle d'éthylène pour trois pressions partielles d'oxygène, pour deux catalyseurs mixtes.

Le fait-même qu'un modèle cinétique basé sur les postulats de Langmuir et Hinshelwood, c'est-à-dire sur le principe que le nombre de sites actifs présents initialement sur le catalyseur est fixe et que les réactifs s'adsorbent sur des sites isolés, ne donne pas satisfaction dans le cas d'un catalyseur mixte est un élément en faveur d'un mécanisme réactionnel plus complexe où la notion de site actif est différente. Le modèle du contrôle à distance de la vitesse de réaction catalytique par une espèce mobile de surface, tel que nous l'avons décrit à la section 5.2. apparaît par conséquent nettement plus adéquat pour des catalyseurs mixtes.

Nous avons insisté dans le chapitre précédent sur les propriétés électriques et électrochimiques fort différentes de l'interface électrolyte solide-catalyseur en fonction de l'épaisseur du dépôt catalytique. En ce qui concerne les propriétés catalytiques de ces différents dépôts, il n'y a pas de différences majeures. L'activité catalytique dépend principalement de l'interface gaz-catalyseur, il normal que l'augmentation de l'épaisseur du catalyseur n'en change pas fondamentalement ses propriétés. Toutefois, comme le suggère la figure 5-9, la rugosité du dépôt catalytique change en fonction de son épaisseur. Si pratiquement aucune limitation de la vitesse de réaction par la diffusion n'est visible pour un dépôt de faible épaisseur, ce n'est plus vrai pour un dépôt d'une masse spécifique de $10,7 \text{ g IrO}_2 / \text{m}^2$.

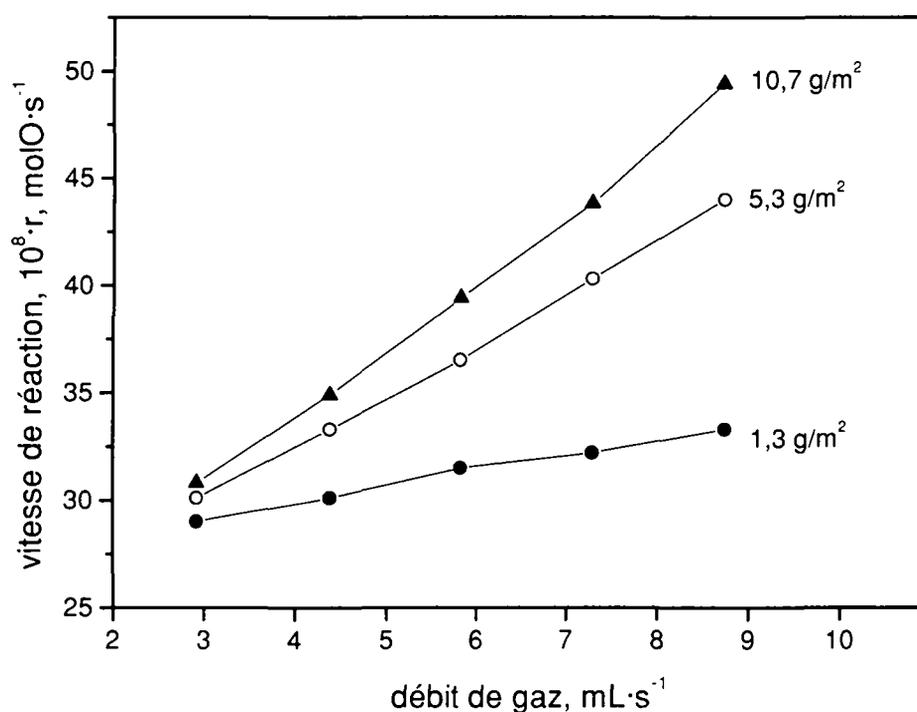


Figure 5-9. Influence du débit de gaz total sur la vitesse de réaction pour trois catalyseurs IrO_2 de masses spécifiques différentes. $T = 380^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1700 \text{ Pa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 150 \text{ Pa}$.

Les catalyseurs $\text{IrO}_2 + \text{TiO}_2$ sont les seuls avec lesquels nous avons observé des phénomènes d'oscillations de la vitesse de réaction telles que celles qui sont présentées à la figure 5-10. Ces oscillations n'apparaissent que dans des domaines de concentration très étroits. Delmon [11] a établi un modèle basé sur la notion de contrôle à distance que nous avons exposée à la section 5.2. et qui explique la bistabilité de certains catalyseurs mixtes. Ce même modèle peut expliquer également le comportement oscillant de la vitesse d'une réaction sur un catalyseur mixte. Le potentiel d'immersion suit les oscillations de la valeur de la vitesse de réaction, indiquant par là la modification du type de recouvrement de la surface du catalyseur.

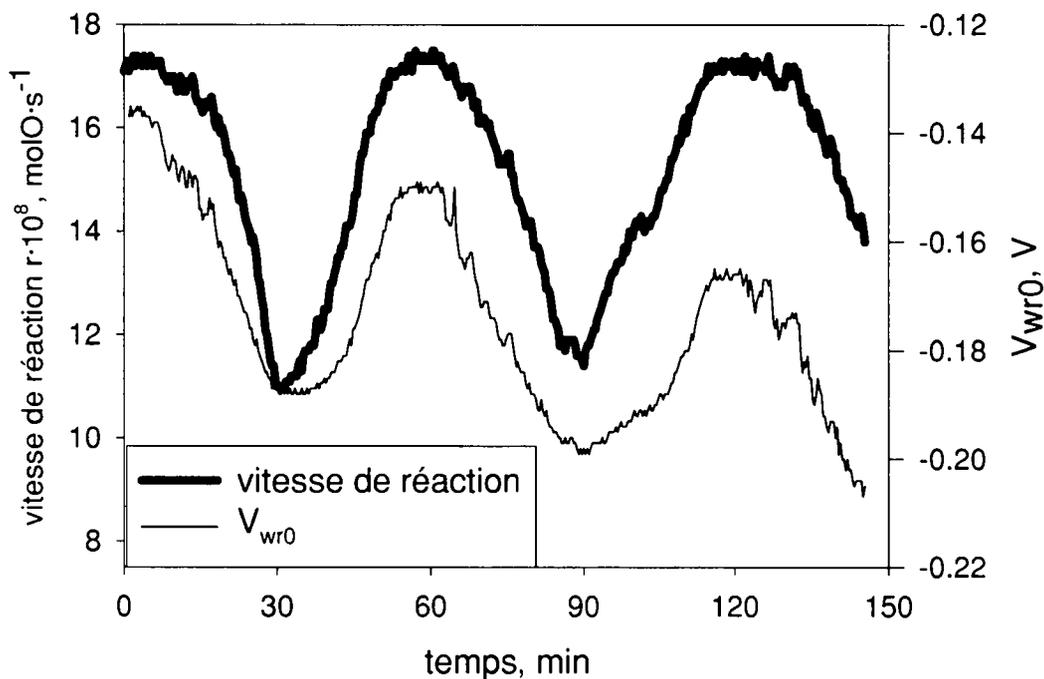


Figure 5-10. Vitesse de réaction et potentiel d'immersion V_{wr0} , en régime oscillant.
Catalyseurs $\text{IrO}_2 + \text{TiO}_2$: 25%Ir+75%Ti ; $T = 380^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 96 \text{ Pa}$.

5.3.3. Promotion électrochimique.

Hormis l'activation persistante que nous détaillons dans le paragraphe suivant, les résultats de promotion électrochimique de l'oxyde d'iridium que nous avons obtenus nous ont permis de confirmer les constatations qui ont été faites par d'autres auteurs [10, 12] sur l'amplitude de la promotion électrochimique possible de ce catalyseur.

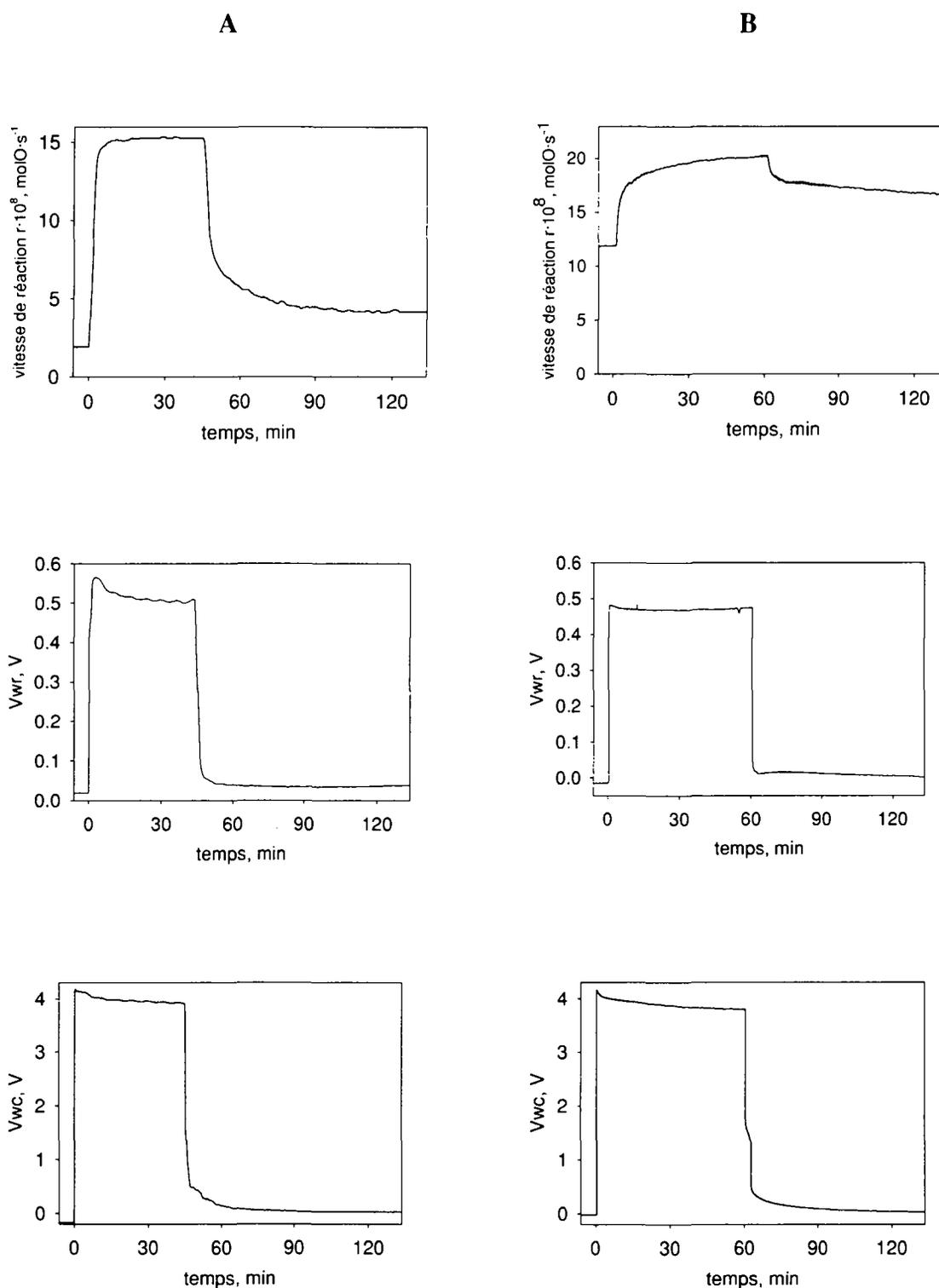


Figure 5-11. Réponse de la vitesse de réaction, du potentiel V_{wr} et du potentiel de cellule V_{wc} à l'application d'un courant de $300 \mu\text{A}$ pendant 45 et 60 minutes. $T = 380 \text{ }^\circ\text{C}$, $p\text{O}_2 = 20 \text{ kPa}$, $p\text{C}_2\text{H}_4 = 150 \text{ Pa}$. Cas de deux catalyseurs différents :

A : IrO_2 ($1,3 \text{ g IrO}_2 / \text{m}^2$).

B : $\text{IrO}_2 + \text{TiO}_2$: (75% Ir + 25% Ti), ($1,38 \text{ g IrO}_2 / \text{m}^2$).

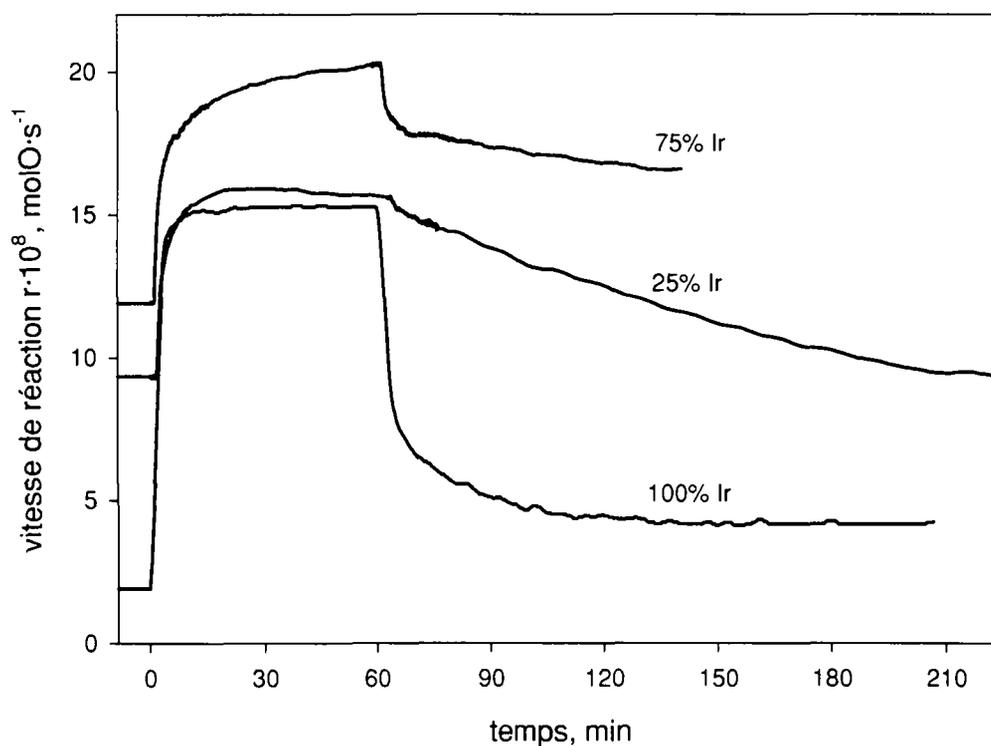


Figure 5-12. Réponse de la vitesse de réaction à l'application d'un courant de $300 \mu\text{A}$ pendant 60 minutes. Cas de trois catalyseurs différents : IrO_2 et $\text{IrO}_2 + \text{TiO}_2$: 75% Ir et 25% Ir. $T = 380^\circ\text{C}$, $p\text{O}_2 = 20 \text{ kPa}$, $p\text{C}_2\text{H}_4 = 150 \text{ Pa}$.

La figure 5-11 montre en parallèle pour deux catalyseurs de composition différente, trois grandeurs caractéristiques d'une application transitoire de courant, savoir la vitesse de réaction, et la différence de potentiel V_{wr} et la tension de cellule V_{wc} . Les points essentiels qui apparaissent dans ces résultats sont d'une part la non réversibilité des effets de la promotion électrochimique sur la vitesse de réaction et la différence d'activité initiale entre le catalyseur simple et le catalyseur à deux composants, différence mise en évidence également à la figure 5-12. Nous développons ces deux aspects dans les deux paragraphes qui suivent.

5.3.4. Activation persistante.

Dans toutes les recensions qui ont été faites de réactions soumises à la promotion électrochimique¹⁰, nous n'avons jamais trouvé une mention explicite de l'irréversibilité du phénomène d'accélération de la vitesse catalytique. Il est vrai que certains temps de relaxation de la vitesse de réaction catalytique après une polarisation sont décrits comme nettement plus longs que les temps caractéristiques des montées d'activité¹¹. Même dans le cas précis des premières études sur la promotion électrochimique de l'oxyde d'iridium [10, 12], ce point n'avait pas été soulevé. Toutefois, d'autres travaux, qui traitent du comportement de l'interface métal-YSZ, vont dans le sens de l'irréversibilité que nous avons observée.

Par des études de microscopie à force atomique, on a pu démontrer [13] que l'interface entre le métal et l'électrolyte solide était modifiée par le passage d'un courant. Ces changements incluent le transport de solide à travers l'interface et la constitution de réservoirs de gaz à l'interface entre le métal et l'électrolyte solide. Nous avons trouvé une autre mention [14] d'effets permanents du courant sur les caractéristiques de l'interface métal-électrolyte après l'interruption du courant. Le fait qu'une exposition du catalyseur en milieu fortement réducteur ou qu'une application d'un courant négatif ramène la vitesse de réaction catalytique à une valeur égale, dans un intervalle de $\pm 3\%$, à la vitesse initiale accrédite l'idée que l'activation persistante est bien due à une action de la promotion électrochimique et non pas à une instabilité intrinsèque du catalyseur, instabilité que l'on peut observer chez les catalyseurs neufs par exemple.

Nous avons défini le facteur γ comme étant le taux d'augmentation de la vitesse de réaction stationnaire r après la fin de la polarisation par rapport à la vitesse de réaction r_0 avant la polarisation :

$$\gamma = \frac{r}{r_0} \quad (5-17)$$

¹⁰ Nous en donnons une liste au tableau 2.3. que nous estimons complète selon nos connaissances actuelles.

¹¹ C'est le cas notamment de l'oxydation de l'éthylène sur le platine.

Comme le montre la figure 5-13, le facteur d'augmentation γ , est fonction de la charge électrique passée. Il atteint une valeur plateau proche de 3 pour une charge passée d'environ 1,5 C. Aux faibles valeurs de charge passée, qui correspondent aux temps de polarisation pendant lesquels la vitesse de réaction augmente le plus, la valeur de γ est proche de 1, c'est-à-dire que l'effet du courant est réversible. Cette dernière remarque qui insiste sur l'importance du temps de polarisation sur la persistance de l'activation est mise en évidence à la figure 5-14 : une série de brèves impulsions de courant ne provoque pas d'activation persistante, en revanche, la même charge électrique appliquée continûment a un effet persistant. Nous verrons également au chapitre suivant (point 6.2.2.1.) que le temps de polarisation est une variable importante du phénomène de promotion électrochimique.

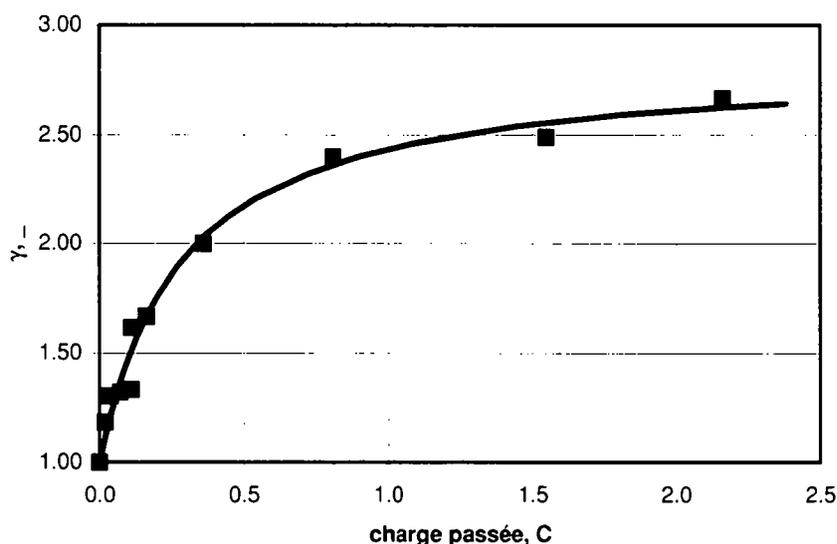


Figure 5-13. Facteur γ d'augmentation permanente de la vitesse de réaction en fonction de la charge passée et modélisation empirique. $T=380^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=20\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=150\text{ Pa}$.

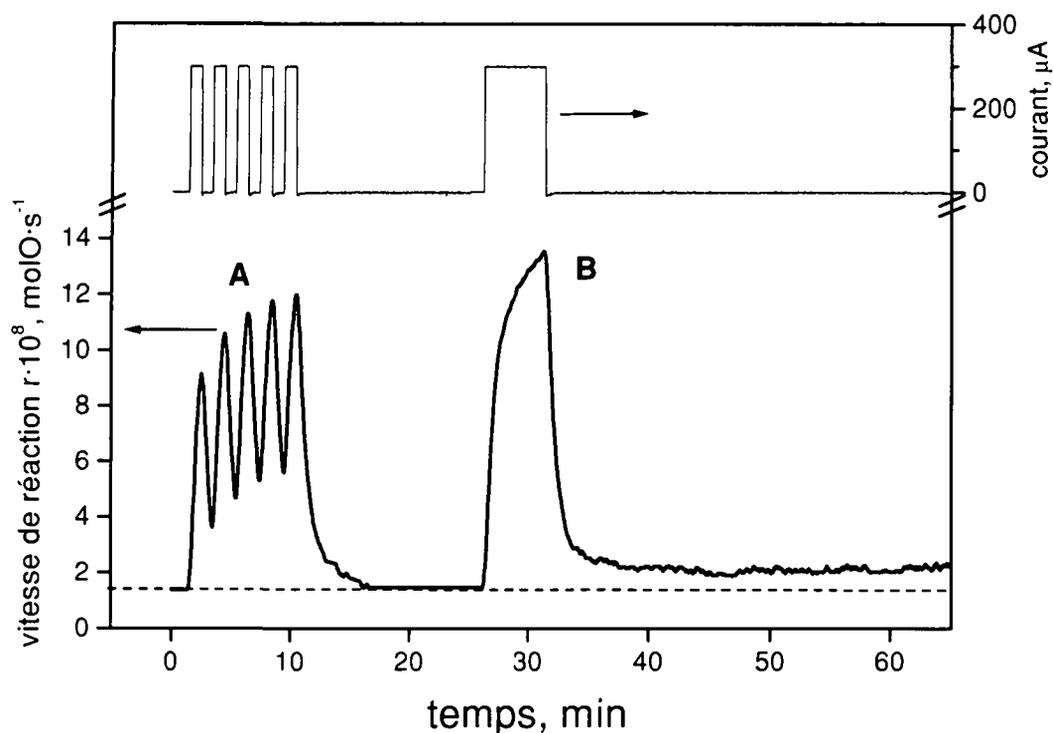


Figure 5-14. Mise en évidence de l'importance de la durée de polarisation sur l'activation persistante. **A** : on passe une charge de 90 mC sous la forme de 5 impulsions de 1 minute. **B** : on passe la même charge en une impulsion de 5 minutes.

$T = 380^{\circ}\text{C}$, $p\text{O}_2 = 20 \text{ kPa}$, $p\text{C}_2\text{H}_4 = 150 \text{ Pa}$.

L'activation persistante n'est pas irréversible. Une *polarisation négative* favorise le retour de l'activité du catalyseur à la valeur qui précédait le traitement électrochimique du catalyseur. C'est surtout le fait de soumettre le catalyseur une fois dans son état d'activation persistante à un *milieu réducteur* (en l'occurrence de l'éthylène, à une pression partielle de 150 Pa) qui permet le retour à l'activité antérieure du catalyseur. La figure 5-15 montre la destruction progressive de l'activation persistante par un milieu réducteur.

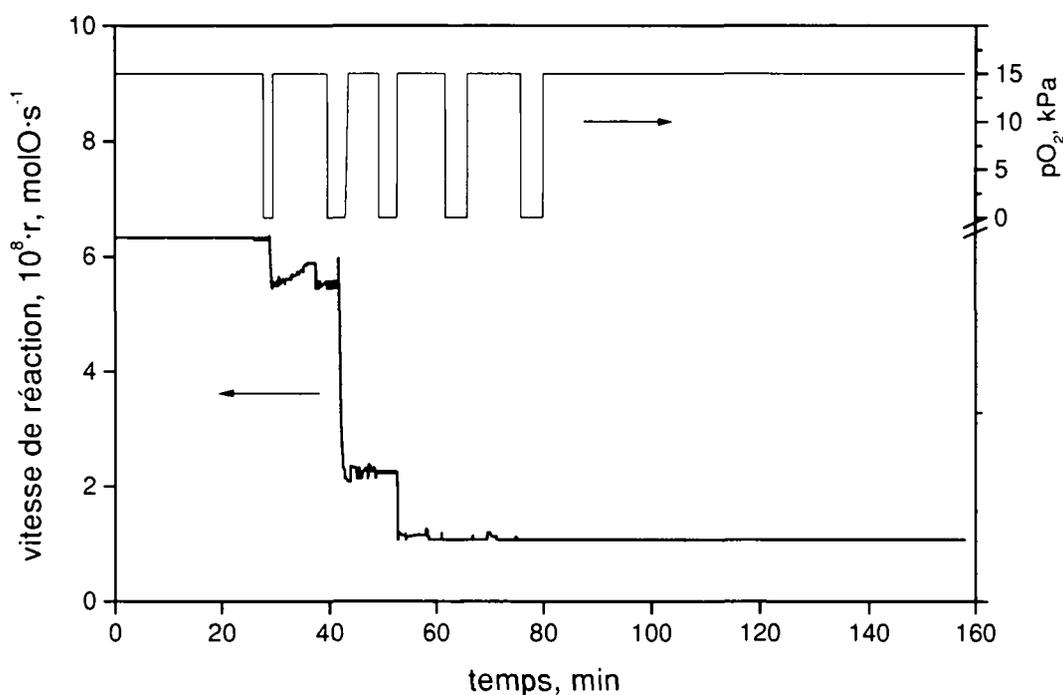


Figure 5-15. Retour à l'activité initiale du catalyseur par des traitements successifs dans un milieu réducteur : $p_{C_2H_4}=150 \text{ Pa}$, $p_{O_2} = 0$ ou 15 kPa .

Nous attribuons la cause de l'activation persistante du catalyseur à la formation d'un oxyde supérieur de type $\text{IrO}_{2+\delta}$ par l'interaction entre le catalyseur et les ions oxygène produits électrochimiquement qui diffusent à la surface du catalyseur comme nous l'avons montré au chapitre précédent par la voltamétrie cyclique :



Une atmosphère réductrice ne fait que réduire sélectivement cet état d'oxydation supérieur, annihilant par là l'activation persistante.

5.3.5. Promotion électrochimique de mélanges d'oxydes.

En soumettant un catalyseur mixte $\text{IrO}_2+\text{TiO}_2$ à une promotion électrochimique, nous avons cherché à confronter deux types de promotion de catalyseurs.

Bien qu'en apparence de nature très différente, puisque le catalyseur mixte est dopé intrinsèquement alors que la promotion électrochimique provient d'une action extérieure, les interprétations de chacun de ces effets font appel à une même espèce intermédiaire qui est censée avoir les mêmes propriétés dans un cas comme dans l'autre: l'oxygène mobile de surface O^* .

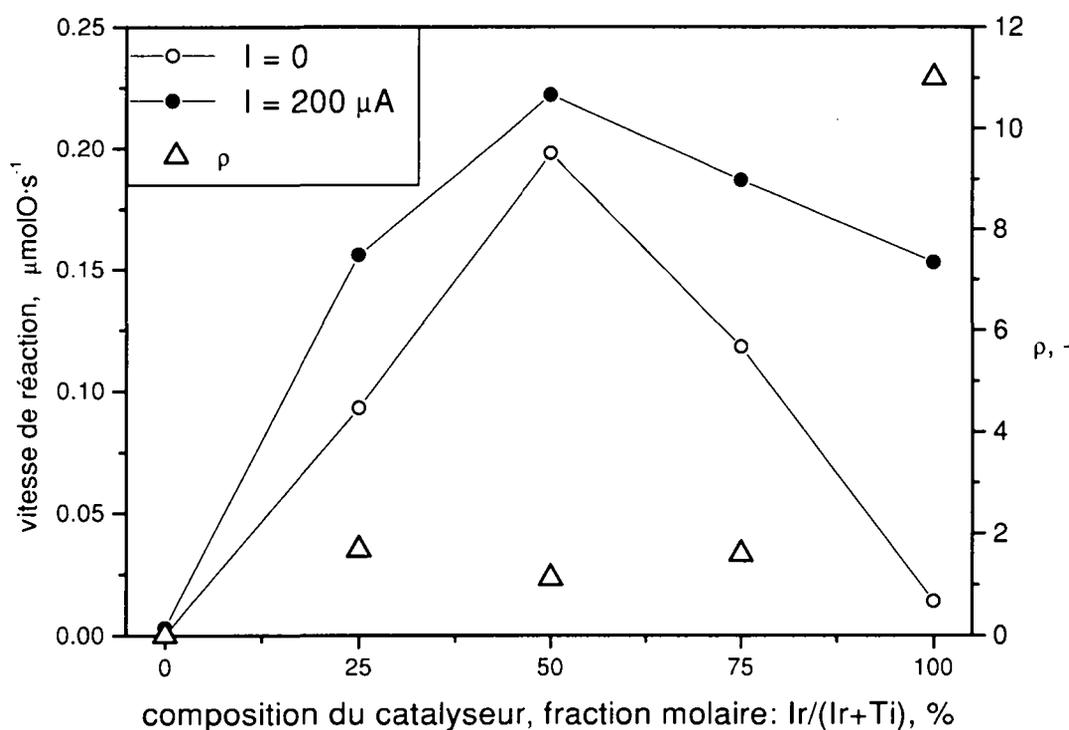


Figure 5-16. Activité initiale (\circ) et effet d'un courant de 200 μA sur l'activité du catalyseur (\bullet) (mélange $\text{IrO}_2+\text{TiO}_2$), en fonction de sa composition. Facteur d'accélération ρ (Δ) correspondant. $T = 380^\circ\text{C}$, $p\text{O}_2 = 20 \text{ kPa}$, $p\text{C}_2\text{H}_4 = 150 \text{ Pa}$.

Les valeurs de l'activité catalytique sans promotion électrochimique du mélange $\text{IrO}_2+\text{TiO}_2$ (figure 5-7) décrivent un comportement bien connu des oxydes mixtes qui montrent parfois une synergie dans l'activité catalytique de leurs divers constituants. Le mélange $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2$ présente ces caractéristiques, que nous avons par ailleurs détaillées à la section 5.2.

Nous montrons que l'amplitude possible de la promotion électrochimique de ce type de catalyseurs mixtes est nettement réduite par rapport à celle d'un catalyseur de pur IrO₂, dans le cas présent. En effet, le facteur d'accélération ρ de la vitesse de réaction chimique, pour un courant de 200 μ A, passe d'une valeur de 12, valeur proche des valeurs maximales que nous ayons observées pour les catalyseurs de pur IrO₂, à une valeur inférieure à 2 pour une teneur du catalyseur en Ti de 25, 50 et 75%.

Cette constatation constitue un résultat-clef de cette recherche puisque nous amenons ici une forte présomption de l'implication d'un élément commun dans les causes de la promotion électrochimique et de la promotion chimique, savoir une espèce oxygène mobile de surface.

5.4. Modèle dynamique de la promotion électrochimique.

Le modèle que nous exposons dans ce chapitre décrit l'évolution de la vitesse de réaction au cours du temps pendant une application transitoire d'une différence de potentiel et pendant la phase de relaxation qui la suit. Ce modèle s'appuie sur les résultats de mesures de voltamétrie cyclique décrites au chapitre 4 et les mesures de cinétique transitoires sur différents types de catalyseurs.

5.4.1. Choix du type de modèle.

Une possibilité de systématiser les effets sur la vitesse de réaction catalytique de la promotion électrochimique consisterait à établir un modèle cinétique de la réaction qui reflète les caractéristiques de la réaction sans promotion électrochimique et à attribuer ensuite les effets de la promotion à des variations des paramètres cinétiques (constantes d'équilibre, constantes de vitesse, énergies d'activation) du modèle. C'est l'approche que nous avons décrite au paragraphe 5.1.2. C'est certainement un modèle de ce type qui a le plus de pouvoir prédictif, puisqu'il permet plus facilement de relier l'effet de la promotion électrochimique aux caractéristiques physiques mesurables de la surface, comme par exemple le travail de sortie. S'il peut expliquer l'état stationnaire de la vitesse de réaction, ce type de modèle ne dit rien des états transitoires de la promotion électrochimique.

Il existe une autre approche qui consiste à décrire l'effet sur la surface du catalyseur de la promotion électrochimique, en terme de création *de nouveaux sites catalytiques spécifiques*. Nous avons choisi cette voie pour modéliser l'effet transitoire d'une promotion électrochimique, notamment à cause de l'analogie entre promotion chimique et électrochimique, que nous avons montrée par les résultats du paragraphe 5.3.5. La promotion chimique est le plus souvent décrite en terme de création de nouveau sites catalytiques. De plus, nous avons vu, au point 5.3.2.1., qu'il n'existait pas un modèle cinétique simple couvrant plusieurs catalyseurs, pourtant de compositions proches (IrO_2 versus $\text{IrO}_2+\text{TiO}_2$), et toutes les conditions réactionnelles.

5.4.2. Description et hypothèses du modèle.

Par simple inspection, les mesures transitoires de la vitesse de réaction sous promotion électrochimique montrent de manière évidente la superposition de plusieurs phénomènes aux constantes de temps très différentes. On peut facilement distinguer 6 phases dans l'évolution de la vitesse de réaction r en fonction du temps, au cours d'une polarisation :

1. augmentation rapide de r .
2. augmentation lente de r .
3. en cas de long temps de polarisation, très lente augmentation de r , dont l'amplitude correspond à celle de l'activation persistante.
4. rapide chute de l'activité dès la coupure de la polarisation.
5. lente descente de r .
6. stabilisation de r .

L'effet du courant électrique.

Dans un premier temps, le courant électrique crée des espèces S^* qui provoquent l'activation des sites électrochimiquement facilement accessibles, par la polarisation de l'interface gaz-catalyseur. Cette première étape correspond à la charge voltamétrique facilement accessible, selon la description que nous avons faite à la fin du chapitre 4. Cette étape est quasi-instantanée et se traduit par une augmentation Δr_C de la vitesse de réaction

$$r = r_0 + \Delta r_C \quad (5-19)$$

Dans un deuxième temps a lieu l'activation de sites catalytiques supplémentaires par l'intermédiaire des espèces actives primaires S^* , produites par le passage de courant.

On peut exprimer la vitesse instantanée de réaction r lors d'une promotion électrochimique de la manière suivante :

$$r = r_0 + \Delta r_C + \alpha \cdot [S^*] \quad (5-20)$$

où r_0 est la vitesse de réaction avant l'application d'une différence de potentiel,

Δr_C est l'augmentation de la vitesse de réaction due à l'activation des sites facilement accessibles,

$[S^*]$ la concentration de surface de l'espèce active primaire S^* ,

α , un facteur de proportionnalité.

Pour calculer la concentration de surface $[S^*]$, nous proposons le mécanisme suivant, décrit par les équations chimiques 5-21, 5-23 et 5-25 et les équations cinétiques correspondantes.:

Le courant i forme l'espèce active S^* à une vitesse constante donnée par l'équation 5-22.



$$\frac{dS^*}{dt} = \frac{i}{zF} \quad (5-22)$$

z , nombre de charge de l'ion mobile est égal à 2 dans le cas de la zircone.

L'espèce active S^* peut réagir avec l'éthylène pour former l'oxyde de carbone ou, par recombinaison, former de l'oxygène, dans l'équation 5-23, ces espèces sont groupées sous l'expression S :



Nous supposons une loi cinétique d'ordre 1 en éthylène et en espèce active S^* :

$$\frac{dS^*}{dt} = -k_2 \cdot [C] \cdot [S^*] \quad (5-24)$$

où k_3 est une constante de vitesse.

Pour décrire le phénomène d'**activation permanente** du catalyseur, nous postulons la formation d'une espèce catalytique S' plus active que S^* :



Nous ne détaillerons pas les équations cinétiques relatives à l'espèce S' . En effet, l'*effet* de l'activation permanente est relativement plus sensible dans la phase postérieure à l'application du courant que dans la phase de polarisation. Il serait difficile, sur la seule base de mesures cinétiques transitoires de vérifier en détail le mode d'action exact de l'espèce S' . Le fait est que le facteur d'augmentation permanente γ suit une évolution facile à décrire en fonction de la charge passée q , comme le montrent la figure 5-17 et l'équation 5-26.

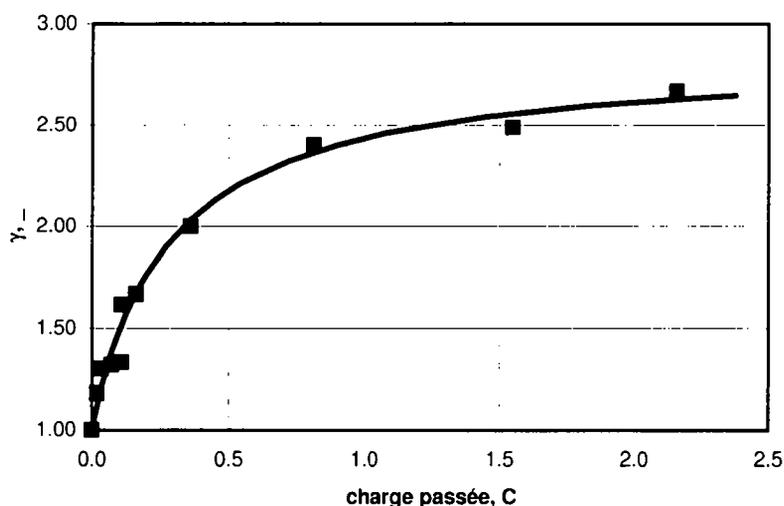


Figure 5-17. Facteur γ d'augmentation permanente de la vitesse de réaction en fonction de la charge passée q et modélisation empirique. $T = 380^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 20 \text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 150 \text{ Pa}$.

$$\gamma = 1 + \frac{q}{a \cdot q + b} \quad (5-26)$$

La forme de l'équation 5-26 est celle d'un isotherme d'adsorption de type Langmuir, où $1+(1/a)$ [-] est la valeur limite (dans notre cas environ 2,8) vers laquelle tend γ pour une charge passée infinie et $1/b$ la pente initiale de la fonction $\gamma(q)$, si bien que dans notre cas, b vaut approximativement 0,1 C.

Cette espèce suractive S' est sensible à la présence d'éthylène et elle peut se décomposer en une espèce inactive S :



La loi cinétique que nous proposons pour la réaction 5-27 tient compte de la grande influence de l'éthylène sur la stabilité de l'espèce active S' et du phénomène de saturation en espèce active secondaire que nous avons observé.

$$\frac{dS'}{dt} = -k_4 \cdot [S'] \cdot [C] \quad (5-28)$$

En regroupant les termes de variation de la concentration de surface de l'espèce active primaire S^* des équations cinétiques partielles 5-22 et 5-24, on obtient l'expression complète 5-29 de la variation de $[S^*]$ au cours du temps :

$$\frac{d[S^*]}{dt} = \frac{i}{2F} - \{(k_2 \cdot [C]) \cdot [S^*]\} = A - B \cdot [S^*] \quad (5-29)$$

Par intégration, on exprime t en fonction de $[S^*]$:

$$\int_0^{[S^*]} \frac{d[S^*]}{A - B \cdot [S^*]} = \int_0^t dt = t = \frac{-1}{B} - \left\{ \frac{1}{B} \cdot \ln |A - B \cdot [S^*]| \right\} \quad (5-30)$$

Finalement, on obtient la fonction $[S^*](t)$:

$$[S^*](t) = \frac{A - \exp(1 - B \cdot t)}{B} = \frac{\frac{i}{2F} - \exp(1 - (k_2[C]) \cdot t)}{(k_2[C])} \quad (5-31)$$

Nous donnons dans la figure suivante une comparaison entre les valeurs mesurées et le modèle aux paramètres ajustés que nous avons posé par l'équation 5-31. Dans cette figure, nous avons inclus la dynamique du réacteur en convoluant la fonction $[S^*](t)$ par la fonction de distribution de séjour décrite à la section 3.2. L'objectif de cette section n'est pas de développer un modèle général de la dynamique de la promotion électrochimique. Une analyse quantitative de l'influence de tous les paramètres (pressions partielles des

constituants du milieu réactionnel, température, différence de potentiel appliquée, nature du catalyseur) dépasserait le cadre de ce travail. Toutefois, nous pouvons dire que le modèle très simple que nous proposons ici permet d'expliquer qualitativement certains phénomènes de la dynamique de la promotion électrochimique. En particulier, le mélange d'oxydes peut être analysé par l'intermédiaire de ce modèle comme comportant en soi, dès avant la polarisation, les espèces actives facilement accessibles.

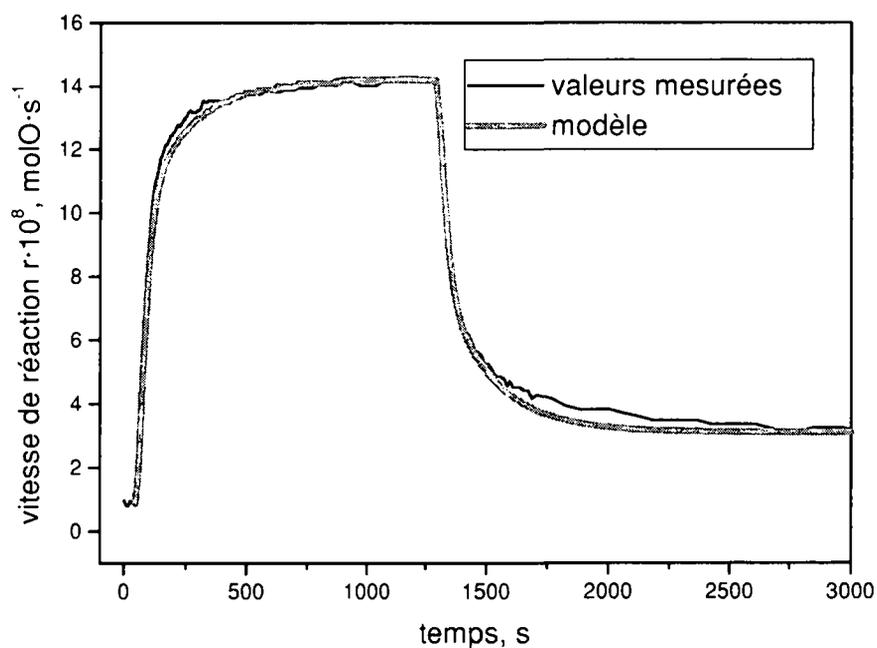


Figure 5-18. Comparaison entre modèle et valeurs mesurées de la vitesse de réaction. Catalyseur en oxyde d'iridium, $T=380^\circ\text{C}$, $p\text{O}_2=20 \text{ kPa}$, $p\text{C}_2\text{H}_4=150 \text{ Pa}$.

5.5. Conclusion.

Les deux points majeurs que nous avons soulevés dans ce chapitre sont d'une part l'activation persistante et d'autre part la relation entre synergie chimique et promotion électrochimique dans le cas d'un mélange d'oxydes.

C'est la première fois que l'on mentionne l'irréversibilité du phénomène de promotion électrochimique. Il n'est pas étonnant que ce fait apparaisse dans le cas d'un oxyde et non

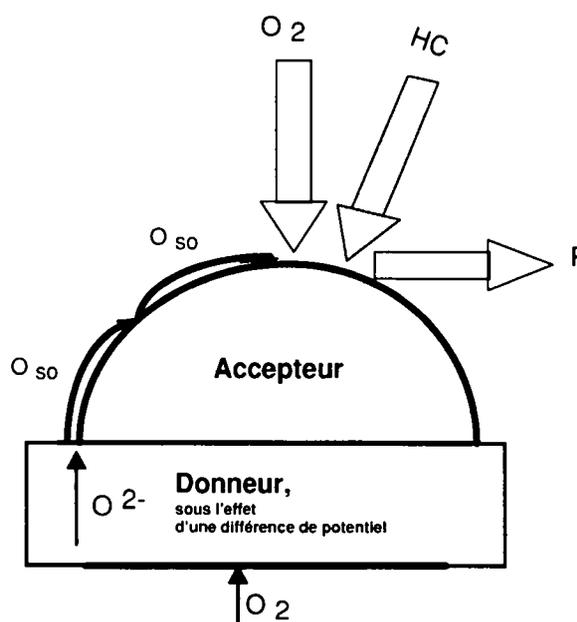
pas d'un métal, on imagine en effet aisément qu'un champ électrique ait une plus grande influence sur un matériau composite que sur un métal. Nous essaierons de démontrer au chapitre suivant l'influence de la polarisation sur la structure-même de l'oxyde.

La mise en évidence d'un lien direct entre la promotion électrochimique et les effets de synergie catalytique entre composants apporte une confirmation évidente à la théorie, souvent contestée, de l'action à distance par des espèces mobiles de surface.

Par analogie avec la figure 5-4, nous pouvons schématiser le phénomène de promotion électrochimique par un système donneur-accepteur d'espèce mobile de surface tel que le représente la figure 5-19.

Figure 5-19. Représentation schématique du phénomène de promotion électrochimique par l'interaction entre un donneur (sous l'effet d'une différence de potentiel) et un accepteur d'une espèce mobile de surface O_{SO} . Cas de l'oxydation d'un hydrocarbure.

Analogie avec la figure 5-4.



5.6. Références citées dans le chapitre 5 et ouvrages généraux.

1. S. Bebelis et C.G. Vayenas, "Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity", *J. Catal.*, **118**, 125-146 (1989).
2. C.G. Vayenas, B. Lee et J. Michaels, "Kinetics, Limit Cycles, and Mechanism of the Ethylene Oxidation on Platinum", *J. Catal.*, **66**, 36-48 (1980).
3. C.G. Vayenas, S. Bebelis et S. Neophytides, "Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity", *J. Phys. Chem.*, **92**, 5083-5085 (1988).

4. J.M. Thomas et W.J. Thomas, *Principles and practice of heterogeneous catalysis*. New York, 1996, John Wiley & Sons.
5. C.G. Vayenas, M.M. Jaksic, S.I. Bebelis et S.G. Neophytides, *The Electrochemical Activation of Catalytic Reactions*, Modern Aspects of Electrochemistry, éd. J.O.M. Bockris, Vol. 29. New York, 1996, Plenum Press.
6. M. Lacroix, G.M. Pajonk et S.J. Teichner, "Activation des oxydes inorganiques par épandage d'hydrogène. I Hydrogénation catalytique de l'éthylène en présence d'un gel de silice par l'effet d'épandage de l'hydrogène", *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (I), 87-93 (1981).
7. B. Delmon, "The Control of Reaction Selectivity and Stability of Catalysts by Spillover Processes", *Heterogeneous Chemistry Reviews*, **1**, 219-230 (1994).
8. B. Delmon, "Modification of surface structure by spillover species: consequences in the reaction of solids and catalysis", *Surface Review and Letters*, **2** (1), 25-41 (1995).
9. B. Delmon, "Mobility of atomic species on catalyst surfaces (spillover): Effects on creation of active sites and stability of catalysts", *Applied catalysis. A, General*, **113** (2), 121 (1994).
10. E. Varkaraki, *Electrochemical promotion of an IrO₂ catalyst for the gas phase oxidation of ethylene*, Thèse No 1455. Lausanne, 1996, EPFL.
11. T. Rebitzki, B. Delmon et J. Block, "Isothermal Bistability Due to Remote Control: A Model for Selective Catalytic Oxidation", *AIChE Journal*, **41** (6), 1543-1549 (1995).
12. E. Varkaraki, J. Nicole, E. Plattner, C. Comminellis et C.G. Vayenas, "Electrochemical promotion of IrO₂ catalyst for the gas phase combustion of ethylene", *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 978-980 (1995).
13. L. Bay et T. Jacobsen, "Dynamics of the YSZ-Pt interface", *Solid State Ionics*, **93**, 201-206 (1997).
14. S. Sridhar, V. Stancovski et U. Pal, "Transient and Permanent Effect of Direct Current on Oxygen Transfer across YSZ-Electrode Interfaces", *J. Electrochem. Soc.*, **144** (7), 2479-2485 (1997).
15. C.N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Practice*. New York, 1980, McGraw-Hill.

6. TRAVAIL DE SORTIE ET DESORPTION THERMIQUE PROGRAMMEE.

Les résultats de voltamétrie cyclique que nous avons présentés au chapitre 4 nous permettent de tirer des conclusions essentiellement sur la nature et le comportement de l'interface entre le dépôt catalytique et l'électrolyte. La catalyse hétérogène, elle, par définition, regroupe un ensemble de phénomènes qui se déroulent à l'interface entre le gaz et le catalyseur. Tout l'intérêt de l'étude de la promotion électrochimique réside justement dans les relations qui existent entre ces deux interfaces. Dans ce chapitre, nous présentons deux méthodes d'analyse qui se concentrent sur l'interface catalyseur-gaz : la mesure du travail de sortie et la désorption thermique programmée.

6.1. Le travail de sortie électronique.

6.1.1. Définition physique.

L'interaction d'un photon d'énergie $h\nu$ avec un électron d'un substrat conduit au transfert de l'énergie du photon à l'électron, lequel peut être éjecté du solide (le phénomène se nomme effet photonique externe). L'énergie cinétique maximum de cet électron $E_{cin,max}$ est donnée par la loi d'Einstein, formulée en 1905 [1]:

$$E_{cin,max} = h\nu - \Phi \quad (6-1)$$

En prenant comme référence de niveau d'énergie le niveau de Fermi E_f -niveau d'énergie des électrons du sommet de la bande de valence-, le travail de sortie électronique¹² $e\cdot\Phi$ est défini comme l'énergie la plus faible que doivent avoir les électrons de valence les moins liés pour être éjectés hors du solide dans le vide, avec une énergie cinétique nulle et à une température égale au zéro absolu :

$$e\Phi = E_{vide} - E_f \quad (6-2)$$

Comme le solide est un corps électriquement neutre, chaque électron qui quitte le solide laisse à la surface une charge positive qui crée un champ de rappel. La force de rappel décroît avec le carré de la distance à la surface (loi de Coulomb), si bien que pratiquement tout le travail d'arrachement est fourni sur une distance de quelques rayons atomiques,

¹² Le travail de sortie électronique est appelé également travail d'extraction, fonction d'arrachement, ou encore fonction de travail, selon une traduction littérale de l'anglais *work function*.

c'est ce qui justifie l'image classique de la barrière de potentiel de hauteur Φ , représentée à la figure 6-1b.

Ce modèle, appelé modèle de Sommerfeld est un concept simple puisqu'il implique une séparation nette entre les énergies cinétique E_f et potentielle E_{vide} . On ne rencontre pas une telle simplification dans la littérature spécialisée. Généralement, on appelle E_f le potentiel chimique des électrons, mais parfois, cette grandeur représente l'énergie cinétique pure, ou encore, dans d'autres travaux, l'énergie cinétique à l'intérieur du métal, ce qui dans ce cas inclut une énergie potentielle. Il faut reconnaître que c'est ce manque de clarté du concept de potentiel chimique qui a pu conduire à des conclusions erronées dans la littérature électrochimique.

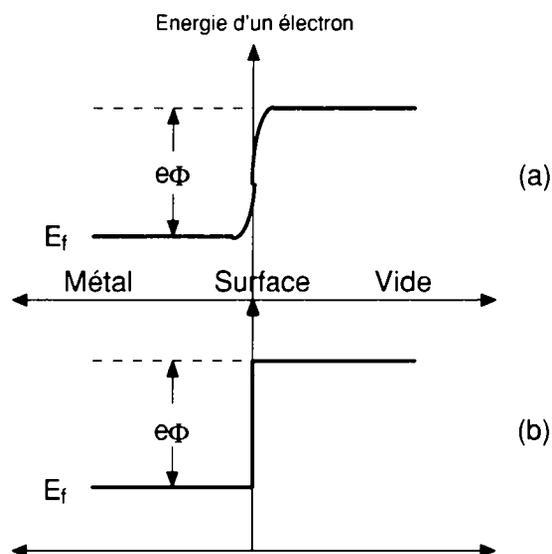


Figure 6-1. (a) rapide augmentation de la différence de potentiel que rencontre un électron lorsqu'il s'approche de l'interface métal-vide, (b) représentation de cette différence de potentiel sous la forme d'un crêneau, de la valeur du travail de sortie.

Selon la représentation classique du modèle de Sommerfeld, E_{vide} est la barrière d'énergie totale à la surface, c'est-à-dire l'énergie d'interaction des électrons avec le solide ionique plus des effets de surface. E_f n'est alors qu'une énergie cinétique. Nous soulignons ici que l'énergie de Fermi est l'énergie totale des électrons au niveau de Fermi, si bien que E_f doit être appelée énergie cinétique de Fermi. Il y a une pratique chez les physiciens qui consiste à appeler indifféremment E_f l'énergie de Fermi ou le potentiel chimique des

électrons. Il ne faut pas en conclure que l'énergie cinétique de Fermi est égale au potentiel chimique des électrons, ce qui est faux.

Pour une température égale au zéro absolu, la définition du travail de sortie peut prendre une forme plus rigoureuse. Le travail de sortie est la différence d'énergie entre deux états d'un monocristal. A l'état initial, le cristal neutre contient N électrons et il est dans son état d'énergie fondamentale E_N . A l'état final, un électron est enlevé du cristal et se trouve immobile à une distance telle de la surface que la force de rappel est négligeable. On considère que le cristal dans son état final est à son niveau d'énergie fondamentale E_{N-1} , et que l'électron éjecté n'a qu'une énergie électrostatique, Φ_v . Par un bilan d'énergie, on obtient :

$$\Phi = (E_{N-1} + \Phi_v) - E_N \quad (6-3)$$

Pour des températures supérieures au zéro absolu, le passage de E_N à E_{N-1} est un changement d'état thermodynamique et il faut remplacer la différence $E_N - E_{N-1}$ par la dérivée de l'énergie libre de Gibbs F par rapport au nombre d'électron, à température et volume constant [2, p. 5], cette dérivée est égale au potentiel électrochimique de l'électron μ :

$$E_N - E_{N-1} \rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu \quad (6-4)$$

Il en découle la généralisation de l'équation 6-3, pour des températures supérieures au zéro absolu :

$$\Phi = \Phi_v - \mu \quad (6-5)$$

Les valeurs du travail de sortie de monocristaux métalliques sont bien connues et ont été répertoriées. La mesure du travail de sortie est même utilisée directement pour identifier les métaux sur une surface.

Notons que le travail de sortie d'un solide est équivalent à son potentiel d'ionisation. Mais le potentiel d'ionisation d'un solide est toujours inférieur au potentiel d'ionisation d'un atome du même élément. Les électrons restant dans le solide occultent partiellement la lacune électronique créée par l'ionisation. Le passage de la valeur du potentiel d'ionisation

d'un atome isolé à celle du travail de sortie d'un amas d'atomes est une fonction complexe, oscillante, de la taille de l'amas d'atomes¹³.

Métal (face cristallographique)	travail de sortie, eV
Ru	4,71
Fe (100)	4,67
Ir (111)	5,76
Ir (110)	5,42
Pt (111)	5,93
Au (100)	5,47

Tableau 6-1. Valeurs du travail de sortie pour quelques métaux, selon la référence [2]¹⁴.

6.1.2. Modifications du travail de sortie.

L'application d'un *champ électrique extérieur* est le moyen d'action sur le travail de sortie le plus évident. La barrière de potentiel est diminuée d'une valeur $\Delta\Phi$ sous l'effet d'un champ électrique extérieur tendant à extraire les électrons. A haute température et en présence d'un champ électrique modéré, les électrons ont une énergie cinétique suffisante pour franchir la barrière de potentiel en grande quantité, c'est le principe de l'émission thermo-ionique. C'est le même principe qui est utilisé dans le cas de la microscopie à effet tunnel où on utilise le fait que le champ électrique a également une action sur l'épaisseur tunnel, donc sur la probabilité qu'un électron traverse la barrière de potentiel.

Un autre moyen de modifier le travail de sortie d'un solide consiste à y ajouter des *adatomes*. Langmuir [4] explique les changements de travail de sortie induits par des métaux alcalins par une ionisation des adatomes. Il postule que l'électron de valence du métal alcalin est transféré au métal. La densité de charge de cet électron supplémentaire du métal est concentrée à la surface où elle forme un écran au champ de l'ion alcalin. L'ion et la charge écran sont caractérisés par un moment dipolaire p . Le changement de travail de

¹³ La référence 3, tout en ne citant pas de travaux récents, prétend que ce point n'est pas encore bien compris et qu'il fait encore l'objet de recherches.

¹⁴ La référence 2 donne une liste très complète de plus de 150 valeurs de travail de sortie de différentes faces cristallographiques de 50 éléments.

sortie $\Delta\Phi$ est proportionnel au nombre N_a d'adatoms par unité de surface et est donné par l'équation de Helmholtz :

$$\Delta e\Phi = -4 \cdot \pi \cdot p \cdot e^2 \cdot N_a \quad (6-6)$$

Si on considère p comme étant indépendant de N_a , l'équation 6-6 décrit un changement de travail de sortie linéairement proportionnel à N_a , ce qui ne correspond pas à l'expérience. On observe une déviation de la linéarité que l'on attribue à une dépolarisation des dipôles ponctuels par le champ coulombien de tous les autres dipôles. Plusieurs auteurs [5] ont établi une loi plus exacte qui inclut le phénomène de dépolarisation :

$$\Delta e\Phi = \frac{-4 \cdot \pi \cdot p_0 \cdot e^2 \cdot N_a}{1 + 9 \cdot \alpha \cdot N_a^{\frac{3}{2}}} \quad (6-7)$$

où p_0 est le moment dipolaire initial, pour N_a tendant vers 0, et α une polarisabilité effective. Cette loi décrit le maximum que l'on peut observer dans la variation du travail de sortie en fonction de la densité d'adatoms. Si l'on prend le cas particulier d'adatoms électropositifs, comme les métaux alcalins, on observe une rapide diminution linéaire du travail de sortie, en fonction du taux de couverture de la surface. A mesure que le taux de couverture augmente, les adatoms sont de plus en plus proches les uns des autres, ils subissent des forces électrostatiques répulsives et le transfert de charge est réduit. Quand le taux de recouvrement est complet, le transfert de charge n'a plus lieu et il se forme des liaisons métal alcalin-métal alcalin. La valeur du travail de sortie que l'on mesure alors est par conséquent proche de celle du métal alcalin.

Dans les études des *alliages ségrévés*, les travaux de sortie sont examinés sous le même angle que celui des métaux déposés sur les surfaces que nous venons de décrire. Le changement de travail de sortie est également censé être dû aux dipôles formés par les atomes ségrévés. Le travail de sortie est diminué quand il y a un transfert électronique des atomes ségrévés vers les atomes du substrat.

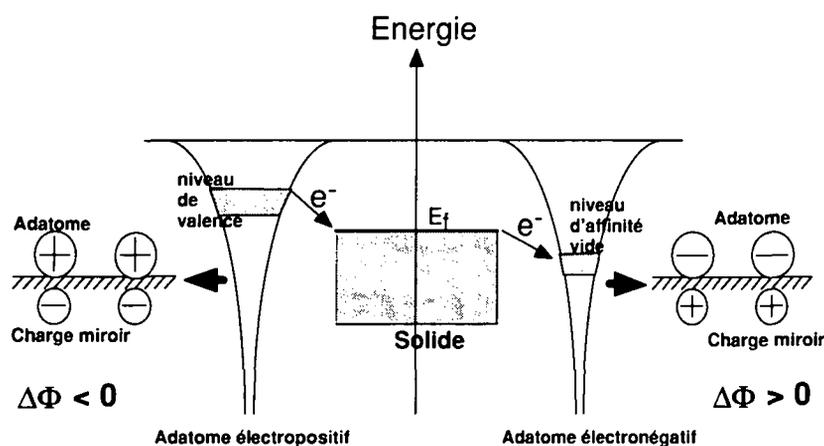


Figure 6-2. Modification du travail de sortie. Transferts électroniques et dipôles de surface induits par un adatome électronégatif et un adatome électropositif.

Il faut souligner avec certains auteurs [5, 6] que le modèle décrit ci-dessus pour expliquer les modifications du travail de sortie est nettement simpliste. A titre d'exemple, citons un aspect important des mesures de $\Delta\Phi$: l'orientation du dipôle de surface dépend de la position exacte de l'adatome, soit sur un site de surface, soit dans un site sub-surfacique. Si un adatome électropositif, qui provoque un abaissement du travail de sortie quand il est en surface, occupe un site sub-surfacique, il crée un dipôle d'orientation opposée qui conduit à une *augmentation* du travail de sortie (figure 6-2).

La définition du travail de sortie et les remarques que nous avons faites jusqu'ici ne tenaient pas compte du milieu auquel était exposée la surface du solide en question, nous la considérons comme étant exposée au vide.

Quand une *chimisorption* a lieu sur une surface, la molécule chimisorbée est polarisée et chaque molécule peut être considérée comme un dipôle aligné perpendiculairement à la surface. Pour une monocouche complète d'adsorbat, d'une densité surfacique de n_m molécules, la densité de charge est uniforme sur les deux plans de la double couche chargée. Le système peut alors être assimilé à un condensateur à plaques parallèles dont les plans sont séparés par une distance d , distance entre les centres de gravité des charges. Le moment

dipolaire μ_0 de la molécule adsorbée est défini comme $\mu_0 = e \cdot d$. La double couche ne crée pas un champ extérieur, mais le travail de sortie est affecté par la présence de la couche d'adsorbat. Quand le dipôle a son pôle négatif vers l'extérieur du métal, le travail de sortie est augmenté. A partir de la théorie classique de l'électrostatique que nous avons déjà utilisée plus haut, la différence de potentiel entre les deux plans du condensateur à plaques parallèles, qui est égale au changement du potentiel de sortie, est donnée par une équation analogue aux équations 6-6 et 6-7:

$$\Delta\Phi = -4 \cdot \pi \cdot n_m \cdot \mu_m \quad (6-8)$$

où μ_m est le moment dipolaire de chaque molécule adsorbée; c'est ce terme qui inclut les effets de dépolarisation mutuelle que nous avons déjà mentionnés dans le cas d'adatoms.

Pour terminer cette revue des moyens de modifier le travail de sortie, nous mentionnons la température, sans traiter complètement cet aspect. Les principaux auteurs [5, 6] s'accordent pour dire que les effets de la température sur $\Delta\Phi$ sont très complexes. Ne serait-ce qu'expérimentalement, de telles mesures sont délicates quand on sait que de petites quantités de contaminants peuvent modifier non seulement l'amplitude de $d\Phi/dT$, mais même son signe [2]. Il n'en reste pas moins que les changements du travail de sortie en fonction de la température sont d'un intérêt considérable, puisqu'ils sont intimement liés aux principaux changements de phase au sein du métal. On pense en particulier aux transitions de phase liquide-solide, de phases cristallographiques, de types de conductivité électrique ou de types de magnétisme.

6.1.3. Relation entre le travail de sortie et les propriétés des métaux.

D'intéressantes corrélations ont été trouvées [5] entre l'électronégativité des métaux et le travail de sortie. Nous ne les développerons pas, puisque le lien entre ces corrélations et les propriétés de catalyse hétérogène est moins évident que la relation entre chaleur d'adsorption et propriétés catalytiques que nous abordons ici.

Si on considère qu'une adsorption sur un métal est une interaction entre les électrons des molécules adsorbées et les électrons du métal, selon des concepts simples de mécanique quantique, l'énergie des électrons de la liaison qui en résulte doit forcément être liée au travail de sortie du métal. Bien qu'un modèle théorique cohérent n'ait pas encore été établi

pour décrire cette dépendance, on peut montrer que la relation entre travail de sortie et chaleur d'adsorption est généralement simple. La figure 6-3, qui représente des valeurs tirées de la référence [7] en fournit une preuve.

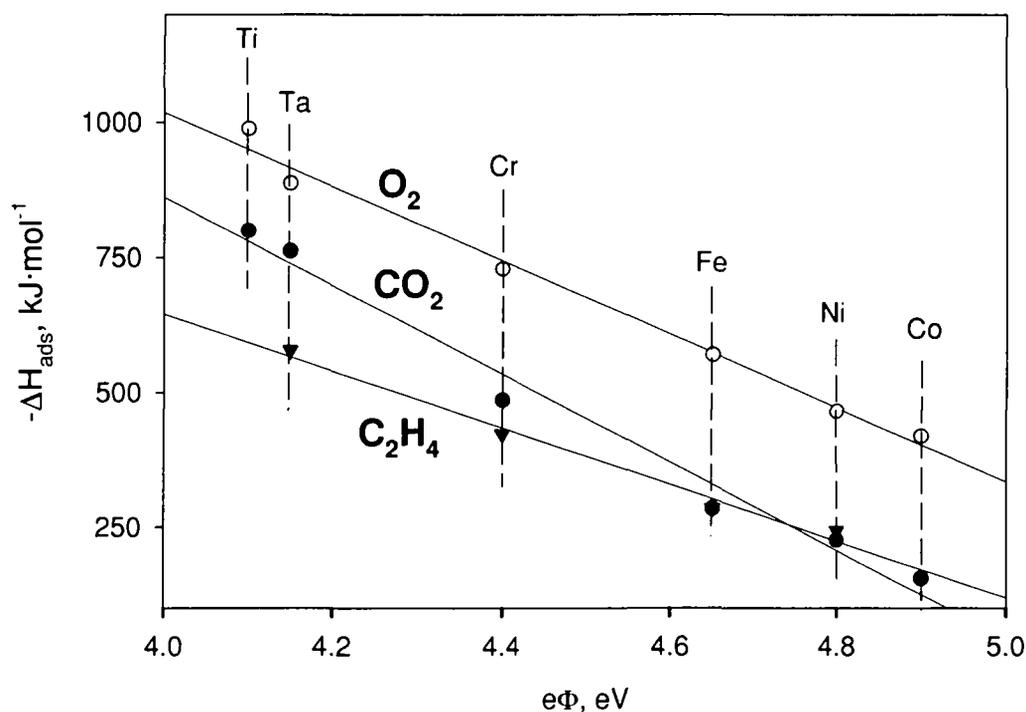


Figure 6-3. Chaleurs d'adsorption à 25 °C de O_2 (○) de CO_2 (●) et de C_2H_4 (▼) sur quelques métaux de transition reportées en fonction de la valeur du travail de sortie du substrat.

Des modifications de vitesse et d'énergie d'activation de réactions catalytiques ont déjà été mises en relation avec des modifications du travail de sortie de catalyseurs par adjonction d'adatoms. Margolis [8] cite par exemple une dépendance linéaire entre le travail de sortie et la vitesse de formation de l'acroléine à partir du propène sur l'oxyde de cuivre.

6.1.4. Le travail de sortie dans la promotion électrochimique.

Tous les auteurs [9-13], et parmi eux principalement Vayenas [12, 13], qui se sont penchés sur l'interprétation physico-chimique de la promotion électrochimique font appel au travail de sortie du film catalytique. La modification du travail de sortie est la clef de leur explication du phénomène. A cet égard, la figure 6-3 est une parfaite illustration du lien évident qui existe entre le travail de sortie et les propriétés catalytiques d'un métal. Les plus vives critiques [14] envers la promotion électrochimique et son interprétation se sont d'ailleurs concentrées sur cet aspect. Il est certain que l'unanimité de la communauté scientifique n'est pas faite sur ce point précis. Nous espérons que les résultats expérimentaux et leur interprétation que nous exposerons dans le paragraphe suivant apporteront une contribution à l'éclaircissement de la question.

Nous exposons ici les observations et le traitement analytique qui ont été faits à propos du travail de sortie de films catalytiques déposés sur des électrolytes solides. Vayenas et ses collaborateurs notamment ont donné un développement complet et rigoureux de ce sujet dans plusieurs articles [15-19] et dans deux ouvrages de synthèse [12, 13].

Il faut tout d'abord signaler deux évidences expérimentales mentionnées par ces auteurs:

- 1) La polarisation de l'interface électrode-électrolyte solide provoque une modification du travail de sortie du film catalytique exposé aux gaz.
- 2) Lors d'une polarisation de l'interface électrode-électrolyte, la modification $\Delta e\Phi$ du travail de sortie du catalyseur est égale à la différence d'énergie $e \cdot \Delta V_{wr}$; une cellule à électrolyte solide constitue par conséquent un moyen direct de mesurer $\Delta e\Phi$.

La méthode de mesure de $\Delta e\Phi$ a souvent été la sonde Kelvin, que nous avons utilisée pour nos propres recherches, mais d'autres auteurs ont fait appel à d'autres techniques comme l'UPS et l'XPS¹⁵.

Ces observations ont été confortées par la suite par un développement théorique que nous résumons dans les lignes qui suivent.

Considérons un film métallique poreux déposé sur un électrolyte solide, en l'espèce conducteur de ions O^{2-} , comme le montre la figure 6-4. Une polarisation de l'interface E

¹⁵ Torkelsen et Raen [24] soutiennent que ces méthodes permettent de mesurer le travail de sortie minimum d'un échantillon, avec une précision de $\pm 0,1$ eV. Dans ce cas, la mesure de Φ n'est pas affectée par des variations latérales de Φ sur l'échantillon testé.

entre l'électrolyte solide et le métal va entraîner une modification des propriétés électroniques de cette même interface. L'isotropie spatiale de l'énergie de Fermi à l'intérieur du métal¹⁶ propage la perturbation des propriétés électroniques du métal jusqu'à l'interface C entre le métal et le gaz.

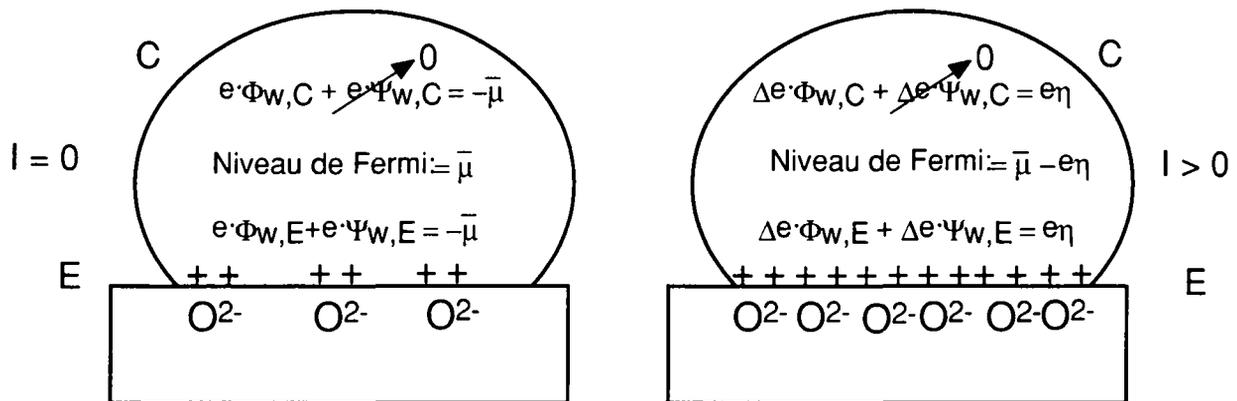


Figure 6-4. Représentation schématique d'un cristallite métallique déposé sur un électrolyte solide conducteur d'ions O^{2-} . Changements induits par la polarisation de l'interface E électrolyte solide-catalyseur métallique. D'après [17].

La différence de potentiel V_{wr} , c'est à dire la différence de potentiel entre l'électrode de travail (le catalyseur métallique) et l'électrode de référence V_{wr} , à laquelle on soustrait la chute ohmique est égale à la différence des potentiels de Galvani des deux électrodes:

$$V_{wr} = \phi_V - \phi_R \quad (6-9)$$

Le potentiel électrochimique est la somme du potentiel chimique et du potentiel interne:

$$\bar{\mu} = \mu + (-e \cdot \phi) \quad (6-10)$$

L'équation 6-9 devient:

$$e \cdot V_{wr} = \bar{\mu}_r - \bar{\mu}_w + (\mu_w - \mu_r) \quad (6-11)$$

Le potentiel électrochimique est aussi égal à la somme du travail de sortie $e\Phi$ et du potentiel de Volta $e\Psi$:

$$\bar{\mu} = -e\Phi - e\Psi \quad (6-12)$$

¹⁶ C'est précisément ce point qui est contesté par certains auteurs [14].

Bien que $e\Phi$ et $e\Psi$ ne soient pas forcément uniformes sur toute la surface du métal, leur somme doit être uniforme. Ceci est même vrai quand un courant électrique traverse le film métallique, car sa résistance ohmique est négligeable. Par définition, le potentiel de Volta $e\Psi$ disparaît s'il n'y a pas de charge nette à la surface du métal. En combinant les équations 6-11 et 6-12, on obtient:

$$e \cdot V_{wr} = e\Phi_w - e\Phi_r + e(\Psi_w - \Psi_r) + (\mu_w - \mu_r) \quad (6-13)$$

Cette dernière équation générale est valable qu'il y ait une polarisation ou pas et pour chacune des deux interfaces. Si V_{wr} est changé d'une valeur ΔV_{wr} , les propriétés de l'électrode de référence restent les mêmes et le potentiel chimique μ , qui est une propriété intrinsèque du métal, reste également le même. L'équation 6-13 peut donc être écrite pour l'interface C métal-gaz:

$$e \cdot \Delta V_{wr} = \Delta e\Phi_{w,C} + e\Delta\Psi_{w,C} \quad (6-14)$$

Comme toute la charge nette dans le métal est localisée dans la face E du métal, avec une charge miroir opposée dans l'électrolyte, il n'y a pas de charge nette à l'interface C. Ainsi, le potentiel de Volta $e\Psi_{w,C}$ est nul, que ce soit sous polarisation ou pas:

$$e \cdot \Delta V_{wr} = \Delta e\Phi_{w,C} \quad (6-15)$$

Cette équation est valable même si les électrodes de travail et de référence ne sont pas du même matériau. Dans l'hypothèse où les électrodes de travail et de référence sont du même matériau et à la même température, on peut tirer l'équation particulière suivante de l'équation générale 6-13, puisque μ_r est égal dans ce cas à μ_w :

$$e \cdot V_{wr}' = e\Phi_{w,C} - e\Phi_{r,C} \quad (6-16)$$

Pour que le travail de sortie change lors d'une polarisation, il faut que la surface change de nature d'une façon ou d'une autre. Il y a de grandes évidences expérimentales, comme nous l'avons écrit au chapitre 2, et confirmé aux chapitres 4 et 5, pour que ce changement soit dû à l'épandage sur la surface du catalyseur exposée aux gaz d'une espèce mobile créée par l'électrolyte.

6.1.5. Résultats expérimentaux.

La première partie des résultats que nous présentons ici (figures 6-5 et 6-6) est tirée d'expériences préliminaires qui ont été conduites sur divers catalyseurs dans des conditions où le milieu gazeux n'était pas contrôlé. Les mesures de travail de sortie ont été faites par sonde Kelvin, dont le principe est décrit au paragraphe 3.4. La correction de la valeur de ΔV_{wr} par la chute ohmique a été obtenue par la méthode de l'interruption de courant. On observe que la linéarité prévue par le développement théorique présenté au paragraphe 6.1.3. est respectée dans un certain domaine de différence de potentiel. Pour l'électrode d' IrO_2 déposée sur YSZ, il y a une forte déviation de la linéarité à partir de $V_{wr}' > 0,25$ V.

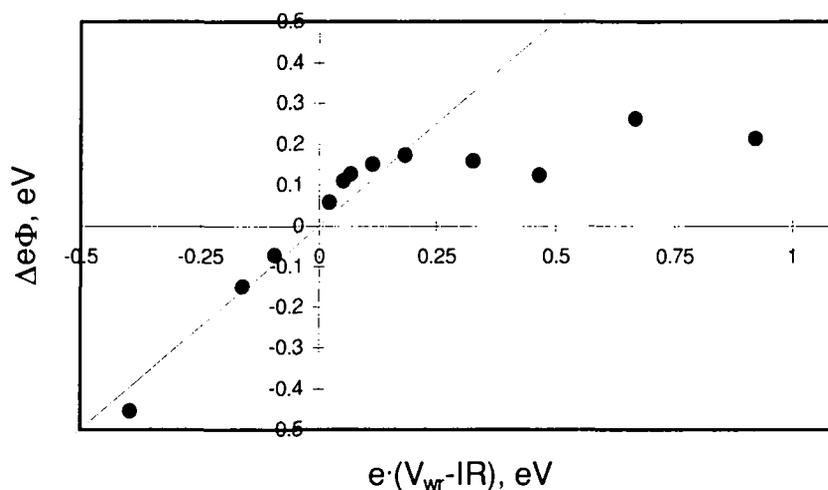


Figure 6-5. Evolution de la variation du travail de sortie $\Delta(e\Phi)$ stationnaire, en fonction de la différence de potentiel V_{wr}' , chute ohmique IR déduite. Catalyseur : IrO_2 , $T = 330^\circ\text{C}$, dans l'air.

En revanche, le même catalyseur déposé sur un support en alumine β , suit la linéarité $e\Delta V_{wr}' = \Delta e\Phi$ sur un intervalle de différence de potentiel beaucoup plus grand. Nous n'avons pas d'explication satisfaisante de cette différence de comportement.

La valeur absolue que nous avons mesurée du travail de sortie $e\Phi$ de l'oxyde d'iridium en l'absence de polarisation, dans les conditions expérimentales décrites à la figure 6-6, soit 5,55 eV, se situe entre les valeurs de 5,76 et 5,42 eV qui sont les valeurs respectives de $e\Phi$ des faces (111) et (110) de l'iridium [2]. Nous ne pouvons par conséquent pas tirer de conclusion univoque de l'effet de l'oxydation de l'iridium sur le travail de sortie électronique.

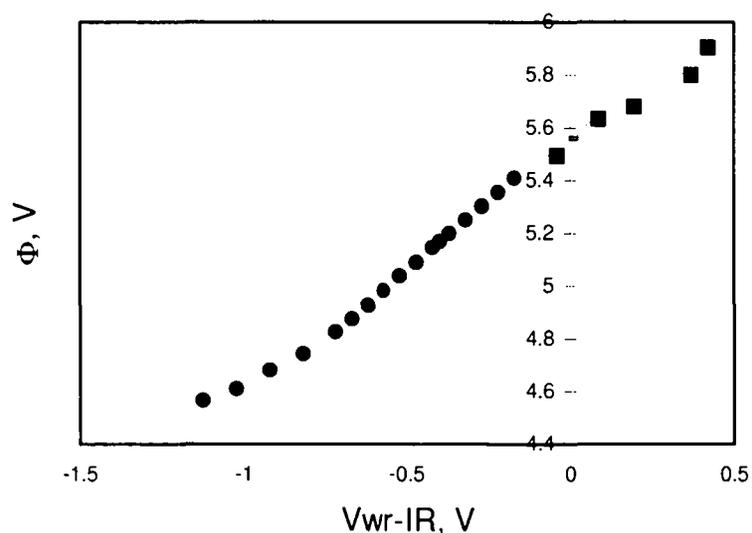


Figure 6-6. Evolution du travail de sortie Φ stationnaire, en fonction de la différence de potentiel V_{wr} , chute ohmique IR déduite. (●) en régime potentiostatique, (■) en régime intensiostatique.

Electrolyte solide : alumine β . Catalyseur : IrO_2 , $T = 330^\circ C$, dans l'air.

Le système ouvert dans lequel nous avons fait ces premières expériences nous a permis de vérifier la relation linéaire entre $e\Delta V_w$ et $\Delta e\Phi$ dans un certain domaine de potentiel, mais il ne nous a pas permis de suivre en même temps la variation du travail de sortie $e\Phi$ et la vitesse de réaction catalytique. Le réacteur décrit à la section 3.4. a été conçu précisément dans cette intention.

La figure 6-7 montre l'évolution de trois valeurs en parallèle lors de l'application transitoire d'un courant de $10 \mu A$ pendant 45 minutes : la différence de potentiel V_{wr} , la vitesse de réaction catalytique r , et la variation du travail de sortie $\Delta\Phi$. Comme nous l'avons décrit dans le chapitre précédent (paragraphe 5.3.3.), on observe dans certains cas

une irréversibilité du phénomène de promotion électrochimique, que nous avons nommée activation persistante. L'exemple de comportement transitoire de la figure 6-7 présente ce type d'irréversibilité de la vitesse de réaction. Ce qu'il faut noter, c'est que la valeur du travail de sortie suit également un comportement irréversible. Cette observation confirme notre thèse de la formation d'un oxyde supérieur par l'action des espèces mobiles de surface. Il est admis [2], et nous l'avons expliqué au point 6.1.2., que l'oxygène adsorbé en surface provoque généralement une augmentation de la valeur du travail de sortie. De ce point de vue, le passage d'un oxyde à un oxyde de degré supérieur doit avoir le même effet.

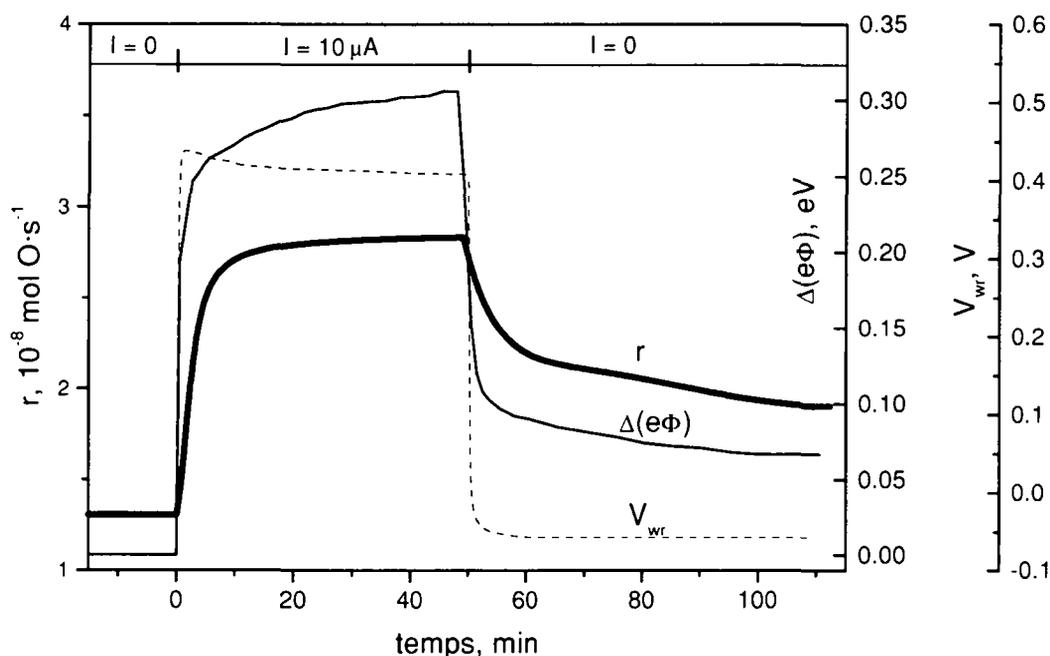


Figure 6-7. Evolution transitoire de la variation du travail de sortie $\Delta(e\Phi)$, de la vitesse de réaction r et de la différence de potentiel V_{wr} lors de l'application d'un courant constant de $10 \mu\text{A}$ pendant 50 minutes. Catalyseur : IrO_2 , $T = 380^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 15 \text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 50 \text{ Pa}$. $\Lambda = 190 [-]$.

Le fait que dans toute la phase transitoire, $\Delta\Phi$ ne suive pas une évolution strictement parallèle à V_{wr} , appuie encore cette thèse. En effet, si la modification du travail de sortie n'était due qu'à la présence de dipôles de surface pendant la polarisation, on ne devrait observer ni une dissymétrie entre l'évolution de V_{wr} et celle de $\Delta\Phi$, ni une augmentation persistante de Φ . En revanche, si on admet une modification continue intrinsèque du cata-

lyseur lors de la polarisation, on explique parfaitement la déviation positive de $\Delta\Phi$ à la figure 6-7. La double action transitoire et persistante de l'espèce mobile O^- est parfaitement cohérente avec ce que nous observons de l'évolution du travail de sortie lors d'une polarisation.

La figure 6-8 apporte également, mais de manière moins évidente, une confirmation de l'explication de l'irréversibilité de la promotion électrochimique de l'oxyde d'iridium. Le fait que la valeur de $\Delta\Phi$ soit légèrement supérieure à ΔV_{wr} suggère une fois de plus que l'action des espèces mobiles de surface n'est pas que transitoire. Tout se passe comme si l'oxyde d'iridium avait la faculté de stocker une partie des bénéfices de la promotion électrochimique. Il est vrai que l'on n'observe plus une valeur de $\Delta\Phi$ supérieure à ΔV_{wr} à partir d'une certaine valeur de ΔV_{wr} . Nous avons vu à la figure 6-5 que la linéarité entre ΔV_{wr} et $\Delta\Phi$ pouvait disparaître dès $\Delta V_{wr} > 0,25$ V. Les conclusions que l'on peut tirer au-delà de cette valeur sont plus aléatoires.

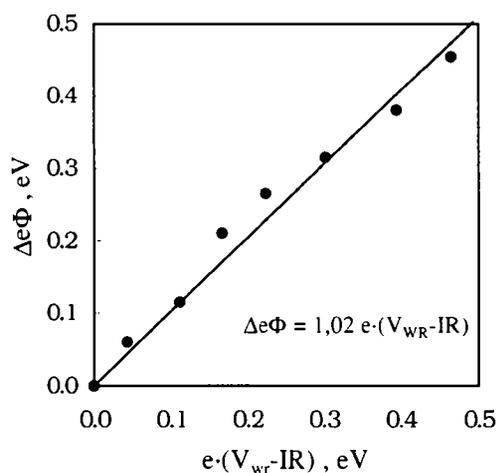


Figure 6-8. Evolution de la variation du travail de sortie $\Delta(e\Phi)$, en fonction de la différence de potentiel V_{wr} . Catalyseur : IrO_2 , $T = 380^\circ C$, $pO_2 = 15$ kPa, $pC_2H_4 = 0,05$ kPa.

Les auteurs [9, 12] des études sur l'effet de la variation du travail de sortie $\Delta e\Phi$ sur l'accélération ρ de la réaction catalytique ont toujours fait mention d'une relation logarithmique entre ces deux grandeurs. Comme le montre la figure 6-9, nous observons une relation qui semble être linéaire entre la modification du travail de sortie $\Delta e\Phi$ et le facteur d'accélération ρ , jusqu'à une valeur de $\Delta e\Phi$ d'environ 0,25 eV. Au-delà de cette

valeur, il y a un net changement de la fonction. Nous attribuons ce changement à un phénomène de limitation de la vitesse de réaction catalytique par la diffusion d'un réactant ou d'un produit. Il s'agit donc d'un effet extérieur. En effet, on remarque que le facteur ρ d'accélération de la vitesse de réaction ne dépasse pas la valeur de 2,6 alors qu'un catalyseur de même composition dans un autre réacteur peut voir son activité augmentée d'un facteur 12 dans les mêmes conditions réactionnelles de température et de composition de la phase gazeuse. Une interprétation directe de la relation entre r et $\Delta e\Phi$ n'est pas possible au-delà de $\Delta e\Phi = 0,25$ eV dans nos conditions expérimentales.

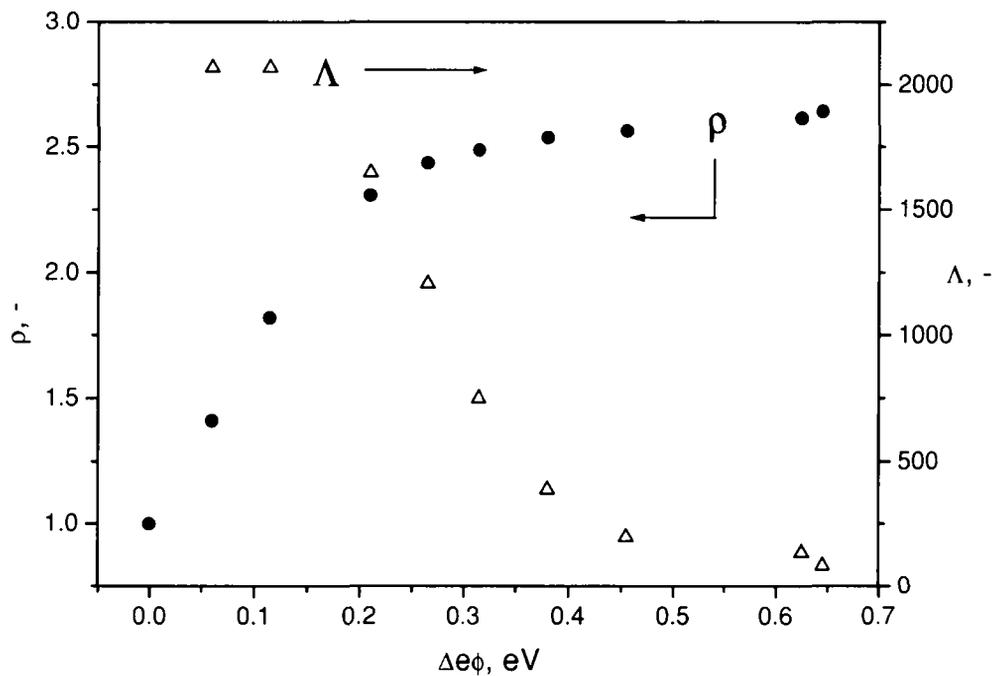


Figure 6-9. Evolution du facteur d'accélération ρ de la vitesse de réaction et de l'efficacité faradique Λ , en fonction de la variation du travail de sortie $\Delta e\Phi$.

Catalyseur : IrO_2 , $T = 380^\circ C$, $p_{O_2} = 15$ kPa, $p_{C_2H_4} = 50$ Pa.

6.1.6. Conclusions

Par la mesure en ligne du travail de sortie électronique d'un catalyseur dans des conditions réactionnelles, nous avons montré que la relation linéaire entre $\Delta\Phi$ et ΔV_{wr} prévue théoriquement était vérifiée expérimentalement dans une large mesure, et ce pour un catalyseur de type oxyde métallique. Le fait que cette relation ne soit pas limitée aux

catalyseurs purement métalliques augmente la portée de la théorie de la promotion électrochimique.

Nous confirmons par ces résultats un aspect fondamental de la théorie de la promotion électrochimique. L'accélération de la vitesse de réaction est due à l'affaiblissement de la liaison entre le catalyseur et l'oxygène et au renforcement de la liaison entre le catalyseur et l'éthylène avec l'augmentation de $e\Phi$ concomitante à celle de V_{wr} , en accord avec la théorie électrochimique de l'effet de $\Delta e\Phi$ sur les forces de liaison respectives d'un élément adsorbé électronégatif (O_2) et d'un élément adsorbé électropositif (C_2H_4).

Les mesures de travail de sortie confirment également le modèle que nous avons proposé au chapitre précédent pour expliquer la notion d'activation persistante.

6.2. Désorption thermique programmée.

La plupart des explications de la promotion électrochimique font appel à l'existence à la surface du catalyseur d'une forme active de l'oxygène, d'origine électrochimique, distincte de l'oxygène adsorbé provenant de la phase gazeuse. La présence d'une telle espèce active est suggérée par la voltamétrie cyclique et la mesure du travail de sortie, il était évident qu'une mesure directe de cette espèce était nécessaire, la désorption thermique programmée en fournit la possibilité.

6.2.1. Bibliographie.

Des mesures de désorption thermique de films de platine déposé sur un conducteur ionique de type YSZ ont déjà été publiées [20, 21]. Ces auteurs ont utilisé un appareillage en tous points identique à celui que nous avons utilisé et qui est décrit à la section 3.5. (figure 3-8).

Un premier type d'expérience consiste à observer la désorption thermique d'oxygène adsorbé depuis la phase gazeuse sur un film de platine déposé sur YSZ. On ne voit qu'un seul pic de désorption, comme le montre la figure 6-10, centré sur une température T_p de $728 \pm 5K$. Le fait d'augmenter le taux de recouvrement en oxygène provoque une légère

augmentation de la valeur de T_p (de 10 K), ce qui laisse penser qu'il y a de faibles interactions attractives entre les atomes d'oxygène adsorbés.

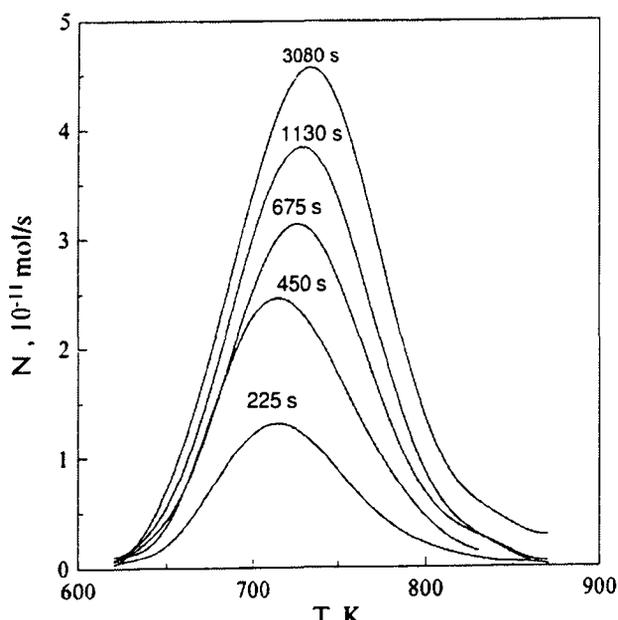


Figure 6-10. Film de platine déposé sur YSZ. Spectre de désorption thermique après une adsorption de O_2 en phase gazeuse à 400 °C, sous une pression de $5,3 \cdot 10^{-4}$ Pa, en fonction du temps d'exposition. La rampe de température de désorption est de 1°C/s. D'après [21].

Quand l'oxygène ne provient pas de la phase gazeuse mais de l'apport électrochimique de ions O^{2-} à travers l'électrolyte solide, le spectre de désorption est nettement différent, comme le montre la figure 6-11. Pour des temps de polarisation courts, on n'observe qu'un pic de désorption, à environ 693 K, c'est-à-dire de 25 K inférieur au pic de l'oxygène adsorbé depuis la phase gazeuse. En revanche, pour des temps de polarisation plus longs, la situation change complètement, un second pic de désorption apparaît à plus haute température, entre 723 et 773 K. Le pic de basse température correspond au pic, déplacé vers une température inférieure, de l'oxygène atomique du type de celui qui est adsorbé depuis la phase gazeuse, mais formé électrochimiquement. Le pic de haute température est attribué à l'espèce ionique de surface fortement liée, qui n'existe qu'à partir d'un certain taux de recouvrement de la surface en espèces atomiques de l'oxygène. L'oxygène formé électrochimiquement qui ne reste pas fixé à la surface se désorbe normalement dans la phase gazeuse.

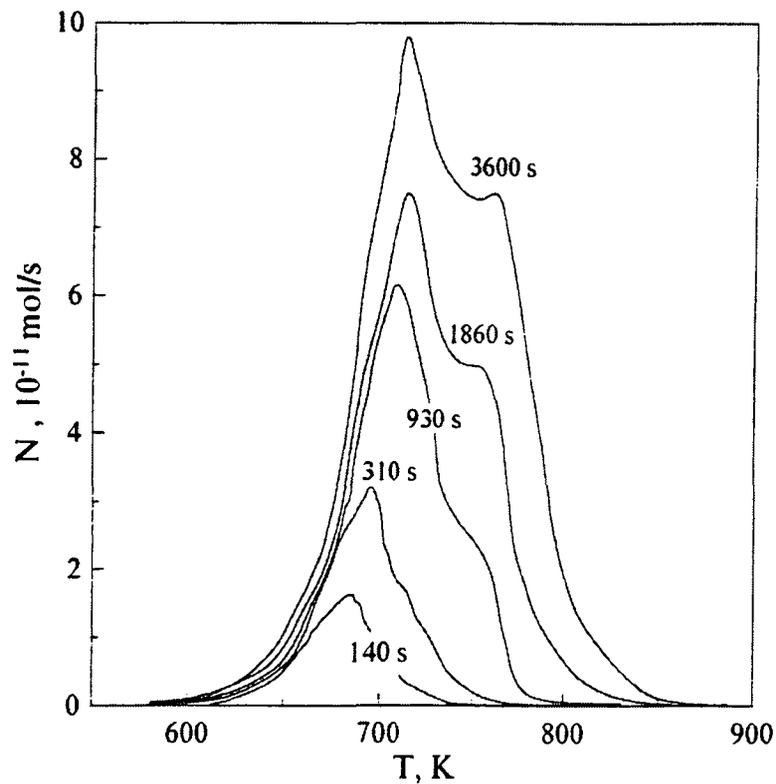


Figure 6-11. Film de platine déposé sur YSZ. Spectre de désorption thermique après l'apport électrochimique de O^{2-} à 400 °C, par un courant constant de 15 μA , en fonction du temps de polarisation. La rampe de température de désorption est de 1°C/s. D'après [21].

En mesurant le potentiel d'immersion V_{wr} pendant la désorption thermique et en se basant sur l'égalité entre différence de potentiel V_{wr} et travail de sortie (équation 6-15), les auteurs observent des pics dans le changement de travail de sortie qui correspondent aux pics de désorption (figure 6-12).

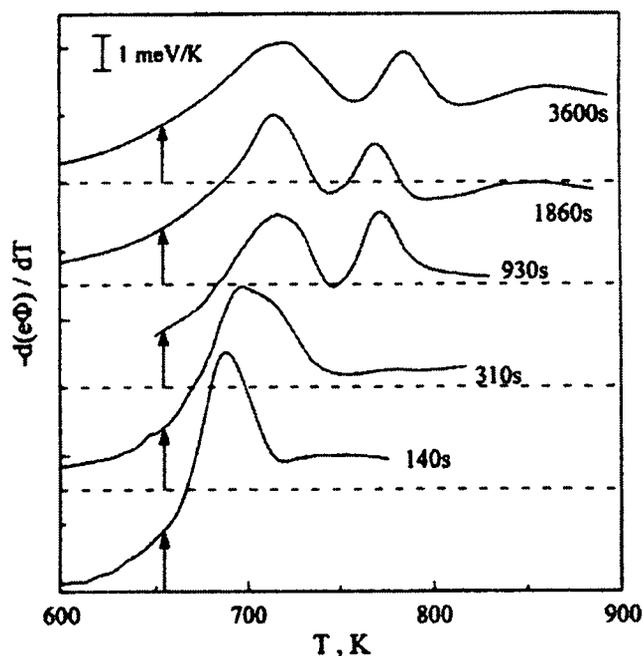


Figure 6-12. Film de platine déposé sur YSZ. Variation du travail de sortie par rapport à la température en fonction de la température, durant les désorptions présentées à la figure 6-11. La flèche relie la courbe à la ligne de base correspondante. D'après [21].

En conclusion, les auteurs affirment que l'effet d'accélération de la vitesse de réaction de la promotion électrochimique est dû à la grande activité de l'oxygène faiblement adsorbé, l'oxygène plus fortement adsorbé ne jouant que le rôle de promoteur sacrifié. Ces observations confirment des constatations faites par d'autres méthodes comme la voltamétrie cyclique ou la spectroscopie de photoélectrons, qui montraient également l'existence de deux types d'oxygène adsorbé à la surface du platine pendant l'apport électrochimique de O^{2-} .

6.2.2. Résultats expérimentaux et analyse.

Nous avons conduit des expériences de désorption thermique sur deux types d'échantillons différents, savoir l'oxyde d'iridium pur et un mélange d'oxyde d'iridium et d'oxyde de titane (50 %Ir+50%Ti). Il est évident que les mesures de désorption thermique de l'oxygène sur des oxydes sont moins aisées que sur des métaux, à cause de la décomposition thermique de l'oxyde. Nous présentons les résultats expérimentaux de chacun des oxydes dans les deux points qui suivent.

6.2.2.1. l'oxyde d'iridium.

Dans les conditions de haut vide ($p = 10^{-7}$ Pa) que nous avons utilisées pour ces mesures, la température limite de la détection de la décomposition de l'oxyde d'iridium était de 420°C. Cette température correspond à celle de la transition entre une forme sous-stoechiométrique de l'oxyde d'iridium, $\text{IrO}_{0,7}$, et l'iridium métallique qui a été observée sur des films d'oxyde d'iridium dans l'ultra haut vide [22]. Cette transition suit une première décomposition de IrO_2 en $\text{IrO}_{0,7}$ qui a lieu entre 50 et 150 °C. Dans notre système, nous n'avons pas observé une telle transition. Nous attribuons cette constatation au fait que la stoechiométrie et la structure des films d'oxyde d'iridium dépend fortement des conditions de préparation [22].

Comme le montre la figure 6-13, les spectres de désorption thermique d'un oxyde, à cause de sa décomposition thermique, sont beaucoup plus difficiles d'interprétation que ceux d'un métal. Les pics de désorption de l'oxygène adsorbé sur un métal deviennent des épaulements du pic de décomposition de l'oxyde. Nous pouvons toutefois tirer des conclusions sur la température de l'épaulement de désorption et le débit d'oxygène correspondant, ainsi que sur le pic de décomposition lui-même.

Dans nos conditions expérimentales, en l'absence de toute polarisation préalable, la décomposition de l'oxyde d'iridium est perceptible à partir d'une température de 420°C, en accord avec ce que l'on connaît: la nature de l'oxyde d'iridium en fonction de la température a été étudiée par plusieurs auteurs que cite la référence [23]. L'unanimité n'est pas faite sur la question de l'existence d'un seul oxyde sous stoechiométrique de type IrO_{2-x} , qui serait stable sur une large plage de température, comme intermédiaire de l'équilibre de décomposition $\text{IrO}_2 \rightleftharpoons \text{Ir} + \text{O}_2$. Il existe des valeurs expérimentales [23] de la pression partielle de l'oxygène au dessus de $\text{Ir}+\text{IrO}_2$, une extrapolation de ces valeurs nous permet d'estimer une température de décomposition de IrO_2 sous une pression donnée. Nous calculons qu'à 341°C, la pression partielle de l'oxygène au-dessus de $\text{Ir}+\text{IrO}_2$ est égale à la pression totale de notre système ($1,3 \cdot 10^{-7}$ Pa).

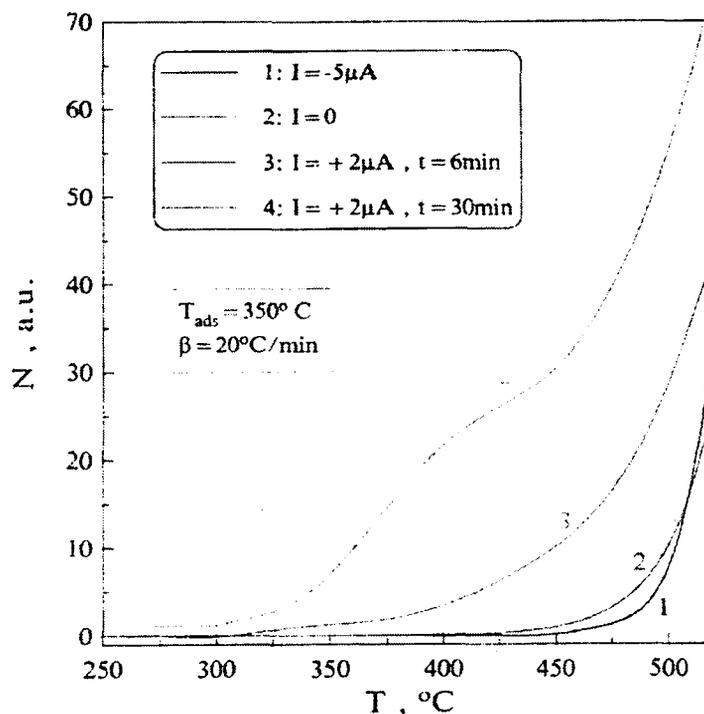


Figure 6-13. Oxyde d'iridium. Débit de désorption de l'oxygène (unité : $1 \cdot 10^{-11}$ mol $\text{O} \cdot \text{s}^{-1}$). Cas de quatre polarisations préalables différentes, à 350°C .

Par analogie avec la situation décrite au paragraphe 6.2.1, on devrait observer un pic, de désorption de l'espèce oxygène créée électrochimiquement, ou un épaulement du pic principal de décomposition. Or, un épaulement du pic de décomposition n'est même pas visible aux basses valeurs de charge passée. En revanche, la figure 6-13 le montre clairement, et la figure 6-14 qui met en évidence l'effet propre de la polarisation sur le débit de désorption d'oxygène le confirme, la vitesse de *décomposition* de l'oxyde est grandement affectée par une polarisation préalable. Dans le cas précis représenté à la figure 6-14, la quantité d'oxygène supplémentaire (courbe C) dégagé pendant la rampe de température est 2,50 fois supérieure à la quantité totale d'oxygène produit électrochimiquement pendant la polarisation. L'oxygène dégagé provient donc de la décomposition de l'oxyde d'iridium lui-même.

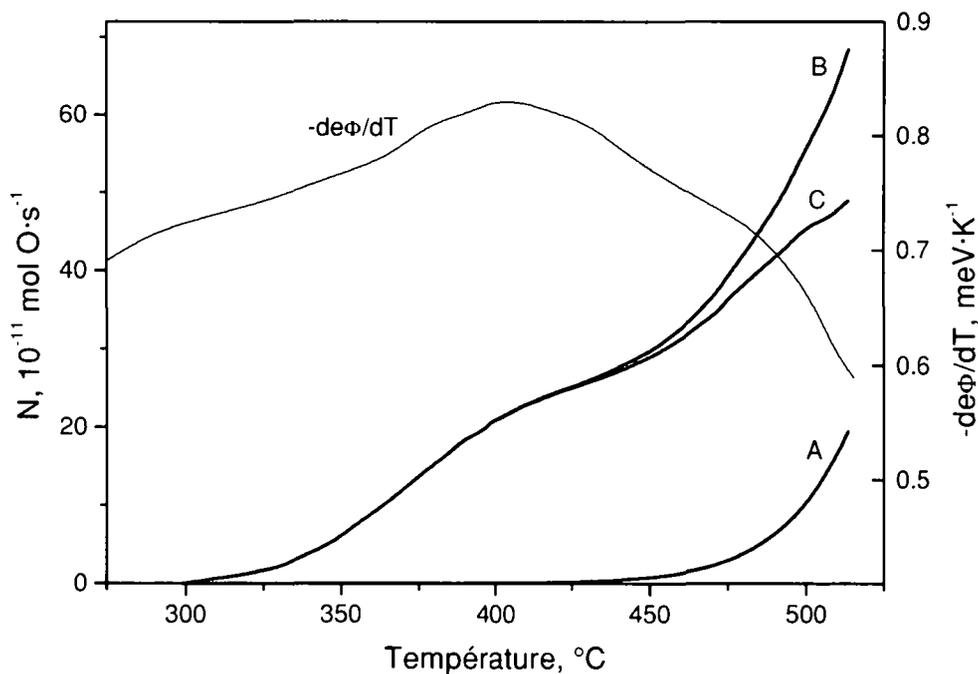


Figure 6-14. Oxyde d'iridium. Débit de désorption de l'oxygène. A : sans polarisation préalable. B : après une polarisation préalable de $2 \mu\text{A}$ pendant 1800 s, à $350 \text{ }^\circ\text{C}$. C : différence entre A et B. $-\text{d}\Phi/\text{d}T$: dérivée de la variation du travail de sortie correspondant à B.

On peut assimiler la valeur du débit de désorption de l'oxygène lors de la décomposition de l'oxyde d'iridium au cours d'une expérience de désorption thermique à la vitesse r de réaction de décomposition :



Avec la loi d'Arrhénius

$$r = N^\circ \cdot \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (6-18)$$

et sur la base des valeurs expérimentales de la figure 6-13, on calcule la valeur de l'énergie d'activation et du facteur de fréquence de cette réaction.

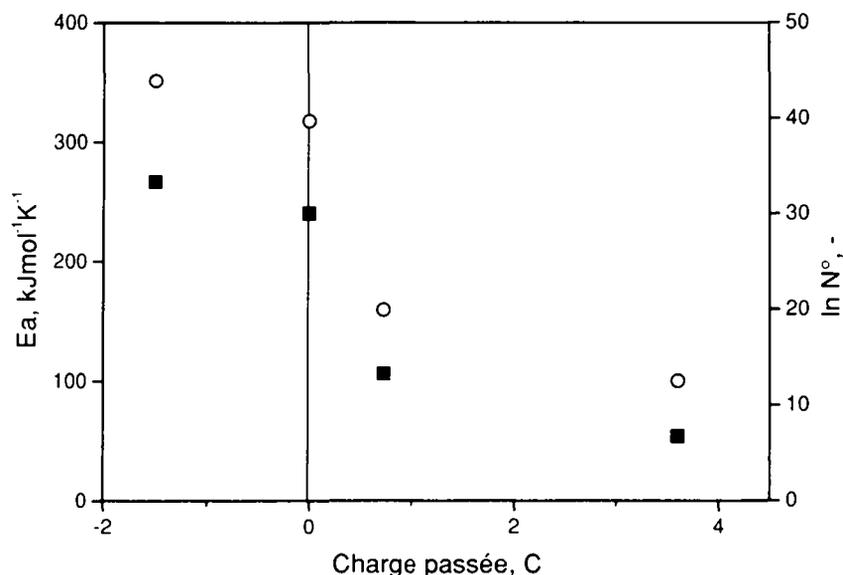


Figure 6-15. Energie d'activation (■) et facteur de fréquence N° (○) de la réaction de décomposition de l'oxyde d'iridium, en fonction de la charge passée au préalable. Valeurs tirées des mesures de la figure 6-13.

Les résultats de ce calcul sont représentés à la figure 6-15. Une polarisation positive provoque un abaissement de l'énergie d'activation E_a et du facteur de fréquence N° . Une polarisation négative a l'effet inverse, mais dans une moindre mesure.

Nous expliquons ce phénomène en utilisant le même modèle de l'interface IrO_2 -gaz que nous avons déjà exposé au chapitre 4 et dans la première section de ce chapitre. La polarisation de l'interface par l'épandage d'espèces O^- induit un déplacement des molécules du solide vers un état d'énergie supérieur, plus près de l'énergie de son état intermédiaire de décomposition, ce qui se traduit par la diminution de l'énergie d'activation de la réaction. Le facteur de fréquence N° est une fonction de la différence d'entropie ΔS^\ddagger entre l'état initial de la molécule d' IrO_2 et l'état de transition de la réaction de décomposition. Très qualitativement, en ne tenant compte que de l'aspect de conformation de l'entropie, on peut se représenter que sous l'effet de la polarisation, la molécule d' IrO_2 subit un réarrangement spatial qui la rapproche de son état de transition de la réaction de décomposition.

Le fait que nous n'observions pas seulement un simple pic de désorption d'une espèce formée électrochimiquement, mais bel et bien une profonde modification de la structure de l'oxyde sous l'effet d'une polarisation conforte notre thèse de l'action persistante de la promotion électrochimique sur l'oxyde d'iridium. A cet égard, la figure 6-16 est patente : l'effet de modification de la structure de l'oxyde ne semble pas se traduire immédiatement par la décomposition de l'oxyde.

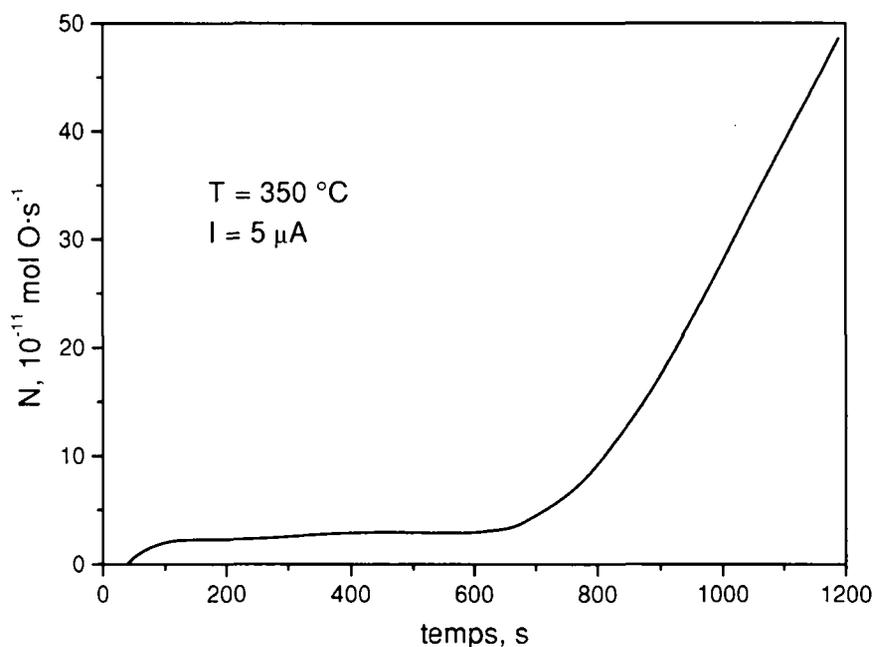


Figure 6-16. Oxyde d'iridium. Débit d'oxygène dégagé en fonction du temps, pendant le passage d'un courant de 5 µA à 350 °C . Mise en évidence de trois phases distinctes.

La figure 6-16 montre trois phases distinctes lors d'une polarisation isotherme : une première phase non stationnaire de saturation progressive de la surface en oxygène formé électrochimiquement, une deuxième phase stationnaire où le dégagement d'oxygène se maintient à une valeur constante, qui correspond à la production faradique de l'oxygène, et une troisième, avec la forte augmentation du débit d'oxygène dégagé, qui correspond à la décomposition de l'oxyde. Dans ce cas, la décomposition de l'oxyde est induite par la polarisation; sans polarisation, l'oxyde est stable à cette température. Cette figure montre la différence d'échelle de temps entre l'action de la polarisation sur l'interface IrO_2 -gaz et sur la structure de l'oxyde. Nous avons déjà fait mention de cette différence à propos de la

figure 5-14 où nous avons montré qu'une polarisation de courte durée ne provoquait pas d'activation persistante, donc n'avait pas d'effet sur la nature ou la structure de l'oxyde lui-même.

Par ces résultats de désorption thermique, nous avons surtout souligné les différences qui existent entre la promotion électrochimique de métaux et celle d'un oxyde comme l'oxyde d'iridium, notamment en ce qui concerne la réversibilité ou la persistance de l'effet. Il faut noter que certaines constatations faites sur les métaux sont également valables sur l'oxyde d'iridium.

Comme le montre la figure 6-17 A, l'épaulement qui marque la désorption de l'espèce O^- formée électrochimiquement est déplacé vers des températures supérieures quand le temps de polarisation augmente. Il y a donc une certaine force d'interaction attractive entre ces espèces, comme sur les métaux. L'évolution du potentiel d'immersion V_{wr} , ou par l'équivalence 6-15, du travail de sortie électronique $e\Phi$, lors de la désorption (figures 6-14 et 6-17 B), montre un point d'inflexion au moment de la désorption de O^- , confirmant par là la relation directe entre cette espèce et le travail de sortie $e\Phi$.

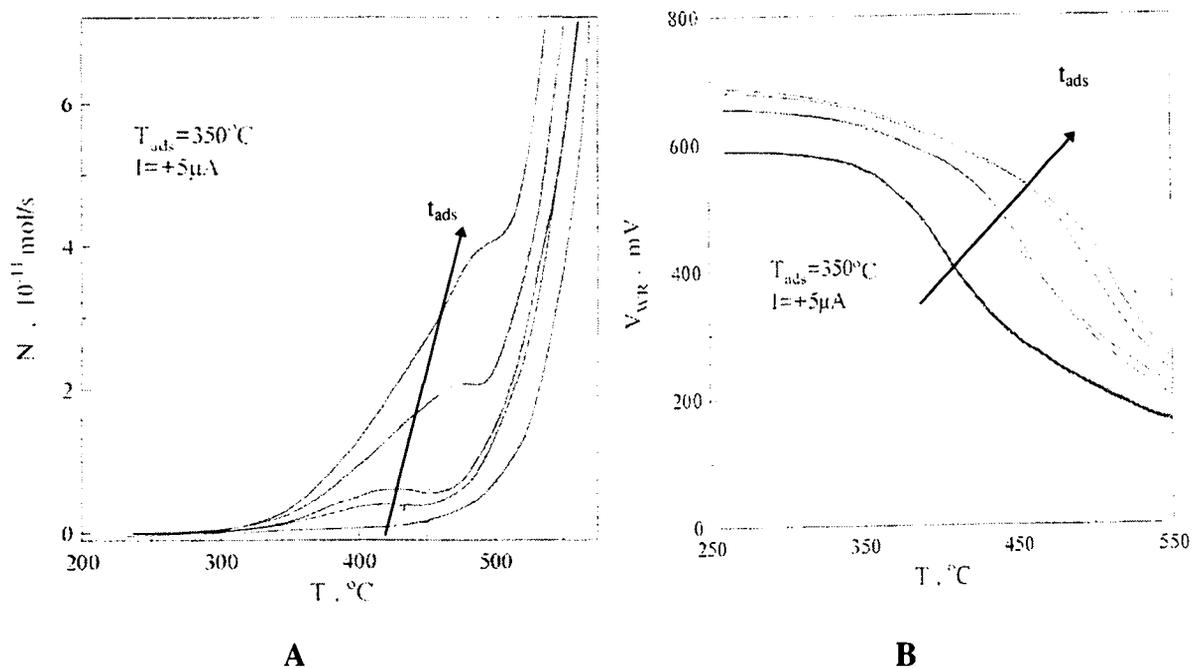


Figure 6-17. Oxyde d'iridium. **A** Débit de désorption d'oxygène après le passage d'un courant de $5 \mu\text{A}$ à 350°C pendant différents temps de polarisation (t_{ads}) de 180, 400, 600, 1200 et 1800 s. **B** : Evolution du potentiel d'immersion V_{wr} pendant la désorption.

Sur les métaux, pour des longs temps de polarisation, on observe un second pic de désorption d'une espèce formée électrochimiquement, ce n'est pas le cas avec l'oxyde d'iridium, le pic de décomposition de l'oxyde pourrait masquer l'éventuel second pic de désorption.

6.2.2.2. le mélange d'oxydes $\text{IrO}_2 + \text{TiO}_2$.

Les constatations que nous avons faites sur l'oxyde IrO_2 ne sont que partiellement valables pour le mélange d'oxydes $\text{IrO}_2 + \text{TiO}_2$. Le dioxyde de titane pur ne commence à se décomposer qu'à une température proche de son point de fusion qui est de 1640°C [23], il est donc normal que nous n'en observions pas la décomposition dans la plage de température que nous avons étudiée. La figure 6-18 montre que seule la décomposition de l'oxyde d'iridium a lieu avant 550°C , comme dans le cas de catalyseurs en oxyde d'iridium pur ; elle n'est pas déplacée par la présence de TiO_2 .

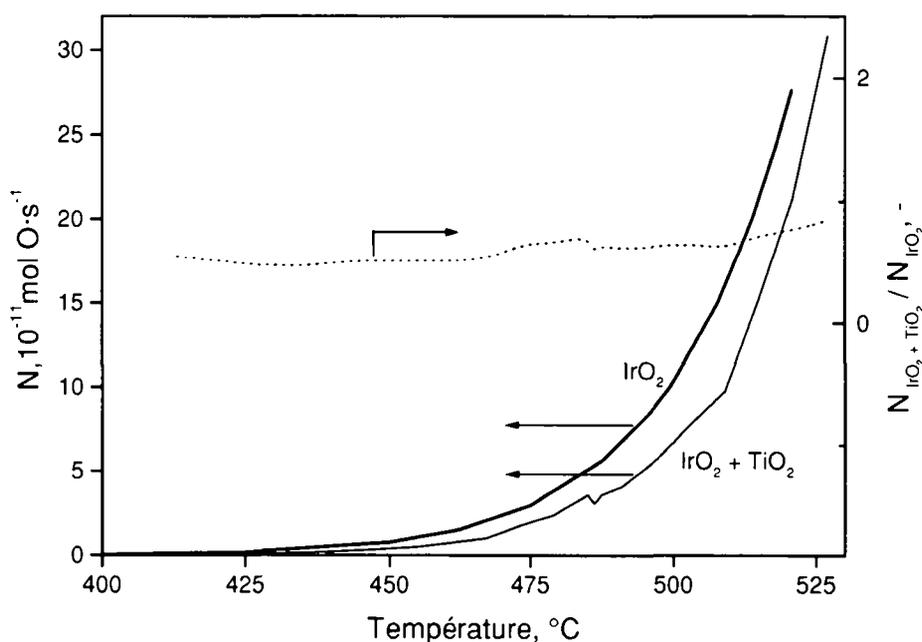


Figure 6-18. Comparaison entre l'oxyde pur IrO_2 et l'oxyde mixte $\text{IrO}_2 + \text{TiO}_2$. Débit de désorption d'oxygène pour chacun des deux catalyseurs non soumis à une polarisation préalable et rapport des deux débits.

Le dioxyde de titane n'a donc aucune influence sur la stabilité thermique de IrO_2 . S'il y a une différence entre les valeurs absolues des débits de désorption d'oxygène de IrO_2 pur et

du mélange $\text{IrO}_2+\text{TiO}_2$, elle n'est due qu'à la masse d'oxyde différente dans chacun des cas : le rapport entre les deux débits de désorption d'oxygène reste pratiquement constant.

Contrairement à ce que nous avons observé sur l'oxyde d'iridium pur, la polarisation d'un mélange $\text{IrO}_2+\text{TiO}_2$ ne provoque pas un abaissement de sa température de décomposition, mais l'apparition de deux pics de désorption d'oxygène, que nous mettons en évidence à la figure 6-20. Ces pics représentent entre 12 et 20 % de l'oxygène formé électrochimiquement pendant la polarisation. De ce point de vue, le mélange $\text{IrO}_2+\text{TiO}_2$ se comporte de manière semblable à un métal. Toutefois, comme on peut le voir à la figure 6-21, le maximum de la variation du travail de sortie lors de la rampe de température n'est pas exactement simultané à la désorption spécifique d'un des types d'oxygène formé électrochimiquement, mais la variation du travail de sortie est manifestement liée à la désorption de l'oxygène formé électrochimiquement en général.

Il est peu probable que chacun des deux pics soit le résultat d'une adsorption spécifique de l'oxygène sur l'une des phases du mélange d'oxydes qui constituent le catalyseur. D'une part, le rapport d'intensité des pics change en fonction du temps de polarisation préalable ou de l'intensité du courant appliqué, et d'autre part, la présence de deux pics a déjà été observée sur des dépôts métalliques [21].

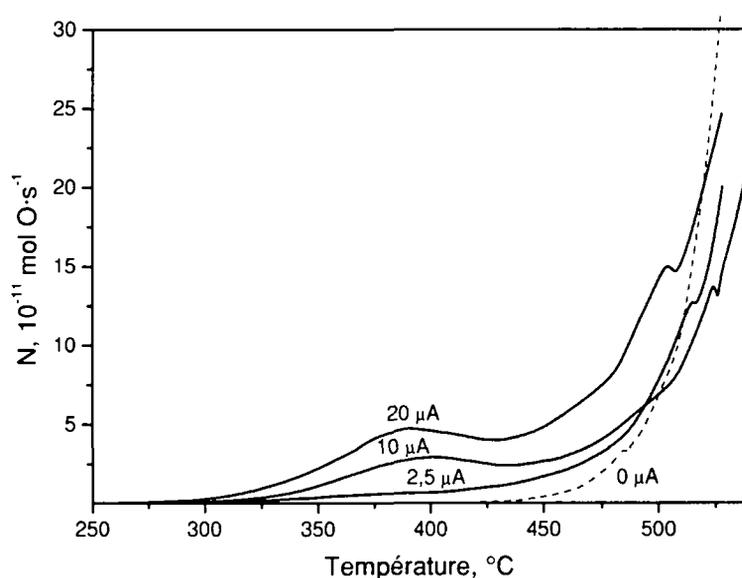


Figure 6-19. Oxyde mixte $\text{IrO}_2+\text{TiO}_2$. Spectres de désorption thermique. Cas de trois polarisations préalables différentes, à 350°C : 2,5 , 10 et 20 μA pendant 600 s et d'une désorption ne suivant pas une polarisation.

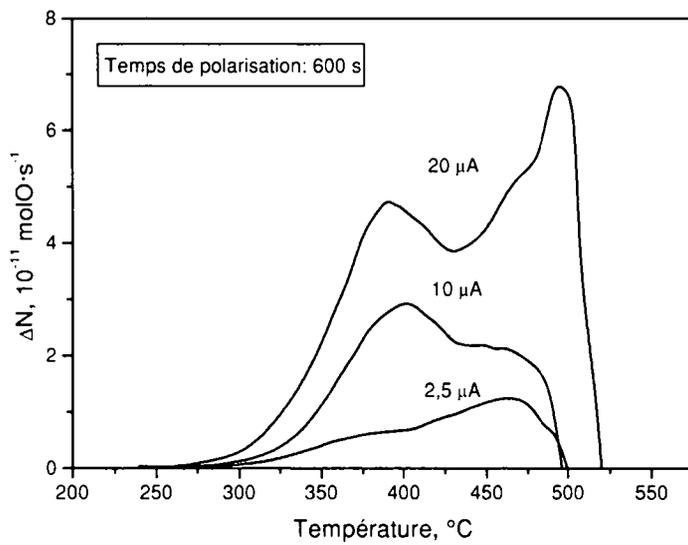


Figure 6-20. Oxyde mixte $\text{IrO}_2+\text{TiO}_2$. Mise en évidence des pics de désorption d'oxygène formé électrochimiquement. Différence de débit massique d'oxygène désorbé après polarisation par rapport à une désorption ne suivant pas une polarisation. Cas de trois polarisations préalables différentes, à 350°C : 2,5 , 10 et $20 \mu\text{A}$ pendant 600 s.

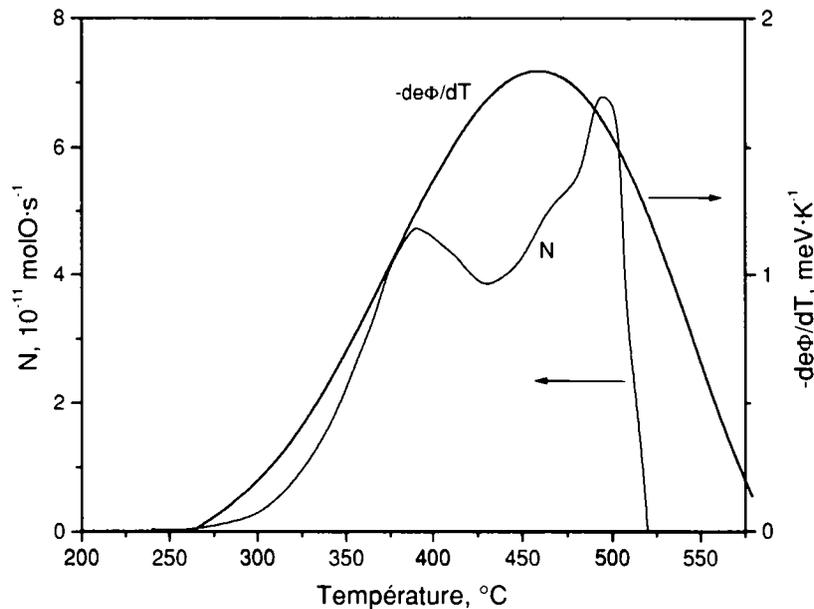


Figure 6-21. Oxyde mixte $\text{IrO}_2+\text{TiO}_2$. Pics de désorption d'oxygène formé électrochimiquement et dérivée de la variation du travail de sortie correspondante. Polarisation préalable de $20 \mu\text{A}$ pendant 600 s à 350°C .

La température T_d de désorption du premier pic d'oxygène (représentée à la figure 6-22) est une fonction croissante de la charge électrique passée, montrant par là l'existence

d'une force attractive entre les oxygènes formés électrochimiquement et adsorbés à la surface du catalyseur. Pour une même charge électrique passée, la différence de T_d pour deux températures de polarisation différentes est certainement due à la différence de conductivité ionique de l'électrolyte.

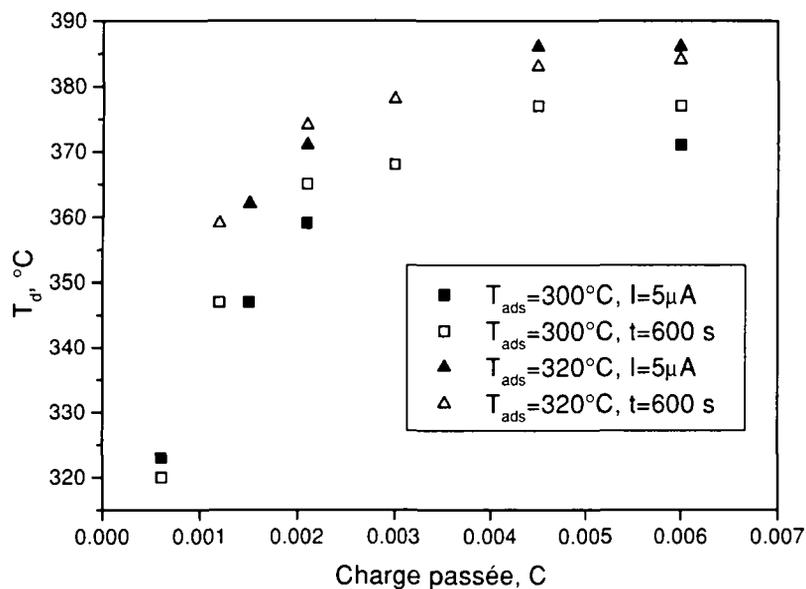


Figure 6-22. Oxyde mixte $\text{IrO}_2+\text{TiO}_2$. Température T_d du premier pic de désorption de l'oxygène formé électrochimiquement, en fonction de la charge passée. Cas d'un courant électrique constant, et cas d'un temps de polarisation constant, à deux températures de polarisation différentes.

En conclusion, l'oxyde IrO_2 pur et le mélange $\text{IrO}_2+\text{TiO}_2$ montrent des différences significatives dans leur comportement à l'égard d'une polarisation. La différence d'activité catalytique que l'on observe entre ces deux types de catalyseurs n'est pas reliée directement aux observations que nous avons présentées dans ce chapitre, puisque sans polarisation, les deux types de catalyseurs ne présentent pas de différences majeures. Une désorption thermique d'oxygène adsorbé depuis la phase gazeuse pourrait éventuellement donner plus d'éléments de réponses sur ce point.

La thèse que nous avançons au chapitre 5 au sujet de l'action à distance de l'oxyde de titane n'est pas en contradiction avec les résultats exposés dans cette section. Le fait-même que nous n'observions pas de différence majeure entre IrO_2 et $\text{IrO}_2+\text{TiO}_2$ avec la désorption thermique programmée en absence de polarisation dans le vide laisse croire que

la différence de comportement catalytique de ces deux catalyseurs provient justement d'une interaction du catalyseur avec le milieu réactionnel, plutôt que d'une propriété intrinsèque seule du catalyseur.

Une des limitations majeures de la désorption thermique programmée vient sans doute du fait que les conditions expérimentales -un ultra-haut vide- imposées par le principe-même de la méthode sont foncièrement différentes de celles du catalyseur en action. Il est certain que le milieu réactionnel interagit avec le catalyseur, le cas de l'épandage à distance de l'oxygène mobile (cf. figure 5-4) en est un exemple. Cette remarque sur la reconstruction du catalyseur en fonction du milieu est certainement d'autant plus vraie dans le cas d'un oxyde, et encore plus un oxyde mixte, que dans le cas d'un métal stable.

6.3. Conclusions.

Les deux méthodes d'analyse que nous avons regroupées dans ce chapitre avaient pour but de caractériser le comportement de l'interface gaz-catalyseur, sous polarisation. La mesure du travail de sortie électronique du catalyseur sous conditions opérationnelles, nous a permis de relier la variation de la vitesse catalytique au changement de travail de sortie et du travail de sortie avec la différence de potentiel V_{wr} , dans toutes les phases d'une application transitoire de courant. Nous avons montré que la phase d'activation persistante qui suit une polarisation correspond à une augmentation persistante du travail de sortie du catalyseur.

En montrant l'existence d'une espèce d'oxygène produite électrochimiquement à la surface du catalyseur et en établissant un lien direct entre la présence de cette espèce et la variation du travail de sortie, les résultats des expériences de désorption thermique programmée confirment la cause du changement de travail de sortie lors d'une polarisation. L'action de la polarisation sur la nature du catalyseur lui-même a été démontrée par la forte variation de la température de décomposition de l'oxyde induite par la polarisation du catalyseur. Enfin, les constatations faites par désorption thermique programmée sont en accord avec la thèse du contrôle à distance de la vitesse de réaction catalytique sur les mélanges d'oxydes : le mélange d'oxydes ne provoque pas la formation d'une nouvelle phase catalytiquement plus active, seule une synergie se développe entre les deux oxydes qui gardent la stabilité qu'ils ont à l'état pur.

6.4. Références citées dans le chapitre 6 et ouvrages généraux.

Références citées.

1. A. Einstein, "Zur Theorie der Lichterzeugung und Lichtabsorption", *Annalen der Physik*, **17** 132 (1905).
2. J. Holzl et F. Schulte, *Work Function of Metals*, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 85. Berlin, 1979, Springer-Verlag.
3. G.A. Somorjai et M.-P. Delplancke, *Chimie des surfaces et catalyse*. Paris, 1995, Ediscience International.
4. I. Langmuir, "Vapor pressures, evaporation, condensation and adsorption", *J. Am. Chem. Soc.*, **54** 2798-2832 (1932).
5. S. Trasatti, *The work function in electrochemistry*, in *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*. 1977, Wiley: New York. p. 213-322.
6. G. Attard et C. Barnes, *Surfaces*. Oxford, 1998, Oxford University Press.
7. S. Cerny et V. Ponec, "Determination of Heat of Adsorption on Clean Solid Surfaces", *Catal. Rev.*, **2** (2), 249-322 (1968).
8. L. Margolis, *Catalytic oxidation of Hydrocarbons*, in *Advances in Catalysis*. 1963, Academic Press: New York. p. 429.
9. S. Bebelis et C.G. Vayenas, "Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity", *J. Catal.*, **118** 125-146 (1989).
10. C. Pliangos, I.V. Yentekakis et C.G. Vayenas, "Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity. VIII. Rh-Catalyzed C₂H₄ Oxidation", *J. Catal.*, **154** 124 (1995).
11. C.G. Vayenas, S. Bebelis et S. Neophytides, "Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity", *J. Phys. Chem.*, **92** 5083-5085 (1988).
12. C.G. Vayenas, S. Bebelis, I.V. Yentekakis et H.G. Lintz, "Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity: A Status Report", *Catalysis Today*, **11** (3), 303-442 (1992).
13. C.G. Vayenas, M.M. Jaksic, S.I. Bebelis et S.G. Neophytides, *The Electrochemical Activation of Catalytic Reactions*, Modern Aspects of Electrochemistry, éd. J.O.M. Bockris, Vol. 29. New York, 1996, Plenum Press.
14. R. Parsons, "Book Reviews, about "Modern aspects of Electrochemistry" **29**", *J. Electroanal. Chem.*, **435** 202 (1997).
15. C.G. Vayenas, S. Bebelis, I.V. Yentekakis, C. Karvasilis et Y. Jiang, "Non-Faradaic electrochemical modification of catalytic activity: solid electrolyte as active catalyst support", *Solid State Ionics*, **72** 321-327 (1994).
16. C.G. Vayenas, S. Bebelis, S. Neophytides et I.V. Yentekakis, "Dependence of catalytic rates on catalyst work function", *Nature*, **343** 625-627 (1990).
17. C.G. Vayenas, S. Bebelis, S. Neophytides et I.V. Yentekakis, "Non-Faradaic electrochemical modification of catalytic activity: the work function of metal electrodes in solid electrolyte cells", *Solid State Ionics*, **53-56** 97-110 (1992).

18. S. Ladas, S. Bebelis et C.G. Vayenas, "Work function measurements on catalyst films subject to in situ electrochemical promotion", *Surf. Sci.*, **251/252** 1062-1068 (1991).
19. S. Ladas, S. Kennou, S. Bebelis et C.G. Vayenas, "Origin of Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity", *J. Phys. Chem.*, **97** 8845-8848 (1993).
20. S. Neophytides et C.G. Vayenas, "TPD and Cyclic Voltammetric Investigation of the Origin of Electrochemical Promotion in Catalysis", *J. Phys. Chem.*, **99** (47), 17063-17067 (1995).
21. S. Neophytides, D. Tsiplakides et C.G. Vayenas, "Temperature-Programmed Desorption of Oxygen from Pt Films Interfaced with Y₂O₃-Doped ZrO₂", *J. Catal.*, **178** 414-428 (1998).
22. R. Sanjinés, A. Aruchamy et F. Lévy, "Thermal Stability of Sputtered Iridium Oxide Films", *J. Electrochem. Soc.*, **136** (6), 1740-1743 (1989).
23. W. Griffith, C. Raub et E. Raub, *Iridium*, Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, éd. Springer, Vol. 2. Berlin, 1978.
24. N.G. Torkelsen et S. Raaen, "Work function variations and oxygen conduction in a Pt/ZrO₂(Y₂O₃)/Pt solid electrolyte cell", *Applied Surface Science*, **93** 199-203 (1996).

Référence générale.

25. F.C. Tompkins, *Chemisorption of Gases on Metals*. London, New York, San Francisco, 1978, Academic Press.

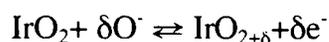
7. CONCLUSION

De manière synthétique, les points nouveaux qui font l'originalité de ce travail sont les suivants :

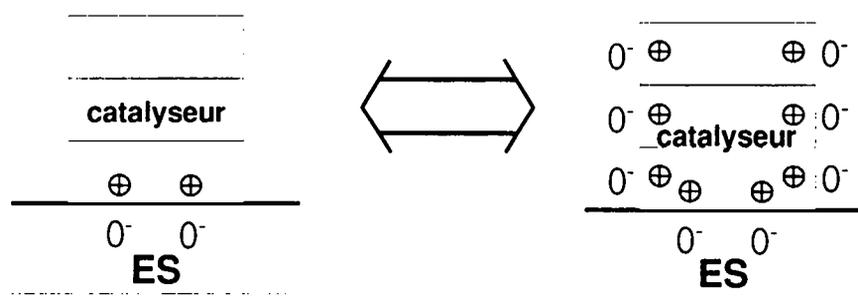
- la corrélation entre l'épaisseur du catalyseur et la charge voltamétrique,
- la preuve de la localisation de sites électrochimiques sur la surface du catalyseur,
- l'utilisation de mélanges d'oxydes comme catalyseurs,
- la confrontation entre la promotion chimique et la promotion électrochimique,
- la mise en évidence de l'activation persistante,
- la mesure en ligne du travail de sortie des catalyseurs sous conditions opérationnelles.

La voltamétrie cyclique a constitué l'un des axes majeurs de ce travail. C'est sans doute un des moyens d'investigation qui nous a permis de dégager le plus de faits expérimentaux utiles à la compréhension du phénomène de promotion électrochimique en catalyse hétérogène. Nous avons pu observer *in situ* et dans les conditions opérationnelles du catalyseur le comportement de l'interface entre l'électrolyte et le catalyseur, pratiquement sans perturber le système par les conditions de faible amplitude de balayage de potentiel que nous avons utilisées.

Par analogie avec le mécanisme de formation de la charge voltamétrique en milieu liquide, nous proposons le condensateur chimique suivant comme responsable de la charge voltamétrique dans notre système:



A première vue, la réaction qui a lieu entre O^- et IrO_2 ne peut se dérouler qu'à l'interface entre l'électrolyte solide et le catalyseur, là où il y a un contact entre les deux réactifs. Le fait que la charge voltamétrique soit proportionnelle à l'épaisseur du catalyseur montre qu'il s'agit d'une conception trop simpliste : il y a un contact entre toute la surface du catalyseur et l'espèce active de l'électrolyte solide, O^- . Ainsi, la voltamétrie cyclique apporte une preuve de l'existence d'un phénomène d'épandage d'une espèce mobile O^- à la surface du catalyseur, comme le schématise la figure suivante.

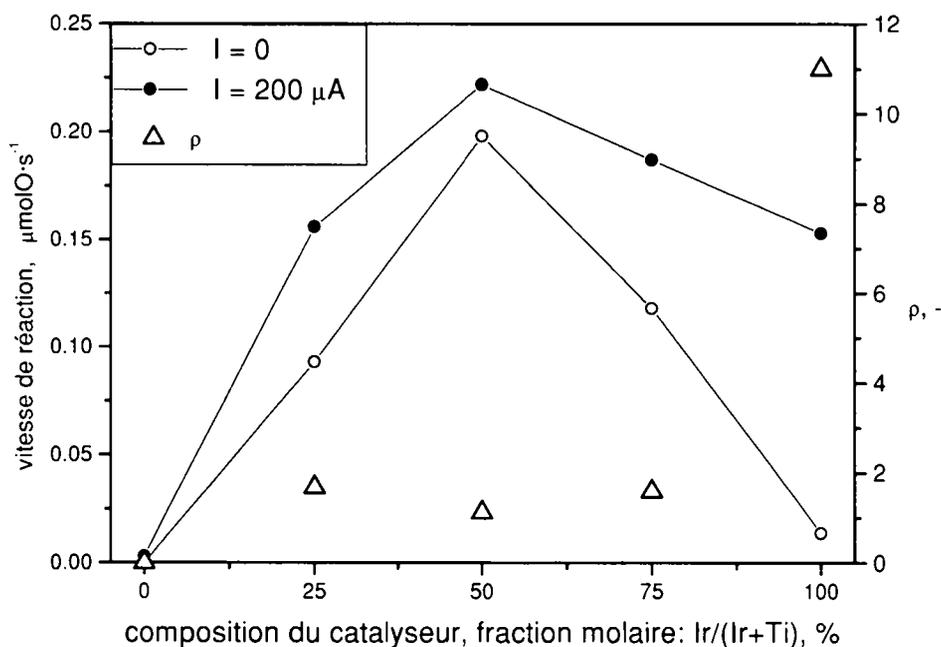


Cette démonstration par voltamétrie cyclique de la présence sur toute la surface du catalyseur d'une espèce active O^- vient à l'appui d'observations préalables directes ou indirectes du même phénomène, notamment par spectroscopie de surface.

Sur le plan de la catalyse pure, nous avons confirmé la possibilité de promouvoir de manière non faradique l'oxydation catalytique complète de l'éthylène sur l'oxyde d'iridium et montré qu'elle était également possible sur l'oxyde de ruthénium ainsi que sur des mélanges d'oxyde d'iridium et de titane. A la différence de ce qui avait déjà été établi, nous avons pu mettre en évidence une certaine persistance de l'activation de la réaction, principalement sur l'oxyde d'iridium, au-delà de la fin de la polarisation, que nous avons caractérisée par le facteur d'augmentation γ . Ce facteur d'augmentation est fonction de la charge électrique passée, il atteint une valeur plateau proche de 3 pour une charge d'environ 3 C/m^2 . La mesure du travail de sortie électronique du catalyseur, sous conditions opérationnelles, nous a permis de relier la variation de la vitesse catalytique au changement de travail de sortie et du travail de sortie avec la différence de potentiel V_{wr} , dans toutes les phases d'une application transitoire de courant. Nous avons montré que la phase d'activation persistante correspond à une augmentation persistante du travail de sortie du catalyseur.

L'autre fait expérimental important pour la catalyse que nous avons mis en évidence est la relation entre promotion chimique et promotion électrochimique. En soumettant un mélange de IrO_2 et TiO_2 à une promotion électrochimique, nous avons cherché à confronter ces deux types de promotion. Le mélange d'oxydes que nous avons choisi est le siège d'une promotion chimique, soit une synergie dans l'activité catalytique de ses deux constituants. Nous montrons que l'amplitude possible de la promotion électrochimique de ce type de catalyseurs mixtes est nettement réduite par rapport à un catalyseur pur. En

effet, pour un courant de $200 \mu\text{A}$, le facteur d'accélération ρ de la vitesse de réaction chimique passe d'une valeur de 12, valeur proche des valeurs maximales que nous avons pu observer pour des catalyseurs en IrO_2 pur, à une valeur inférieure à 2 pour les catalyseurs mixtes $\text{IrO}_2 + \text{TiO}_2$. Nous reprenons ci-après la figure 5-16 qui montre la relation entre la composition du catalyseur et sa promotion électrochimique possible.



Cette constatation constitue un résultat-clé de cette recherche puisque nous amenons ici une forte présomption de l'implication d'un élément commun dans les causes de la promotion électrochimique et de la promotion chimique. Les interprétations de chacun de ces effets font appel à une espèce intermédiaire, créée chimiquement ou électrochimiquement, qui est censée avoir des propriétés de modification de l'état de la surface dans un cas l'oxygène mobile de surface O_{so} et dans l'autre, l'ion oxygène mobile O^- .

Nous l'avons affirmé sur le vu des résultats des mesures de voltamétrie cyclique, de travail de sortie et de la confrontation des promotions chimique et électrochimique, lors de la promotion électrochimique il existe à la surface du catalyseur une forme active de l'oxygène, d'origine électrochimique, distincte de l'oxygène adsorbé provenant de la phase gazeuse. La présence d'une telle espèce active est une hypothèse suggérée par la voltamétrie cyclique et la mesure du travail de sortie, il était nécessaire d'obtenir une

mesure directe de cette espèce, la désorption thermique programmée en fournit la possibilité. Les résultats découlant de l'utilisation de cette méthode nous permettent de montrer l'existence d'une espèce d'oxygène produite électrochimiquement à la surface du catalyseur et en établissant un lien direct entre la présence de cette espèce et la variation du travail de sortie, nous confirmons la cause du changement de travail de sortie lors d'une polarisation. Nous avons également mis en évidence, par la forte variation de la température de décomposition de l'oxyde induite par la polarisation du catalyseur, l'action de la polarisation sur la nature du catalyseur lui-même. Enfin, les constatations faites par désorption thermique programmée sur la stabilité thermique des mélanges de catalyseurs sont en accord avec la thèse du contrôle à distance de la vitesse de réaction catalytique sur les mélanges d'oxydes.

Les perspectives que nous voulons donner à ce travail sont volontairement d'ordre technique plus que scientifique ; il appartiendra à d'autres de construire une théorie unifiée de tous les phénomènes observés en promotion électrochimique. Nous pensons qu'une exploitation industrielle de cet effet nécessiterait le développement d'une cellule à trois dimensions et certainement l'emploi d'un système bipolaire. Enfin, l'activation persistante possible de l'oxyde d'iridium, et peut-être d'autres oxydes, mériterait d'être exploitée par le monde industriel.

8. LISTE DES PUBLICATIONS RELATIVES A CETTE THESE.

1. E. Varkaraki, J. Nicole, E. Plattner, C. Comninellis et C.G. Vayenas, "Electrochemical promotion of IrO₂ catalyst for the gas phase combustion of ethylene", *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 978-980 (1995).
2. J. Nicole, C. Mousty et C. Comninellis, "La promotion électrochimique des catalyseurs", *L'Actualité chimique*, (10), 57-60 (1998).
3. J. Nicole et C. Comninellis, "Electrochemical promotion of IrO₂ catalyst activity for the gas phase combustion of ethylene", *J. Appl. Electrochem.*, **28** (3), 223-226 (1998).
4. D. Tsiplakides, J. Nicole, C.G. Vayenas et C. Comninellis, "Work Function and Catalytic Activity Measurements of an IrO₂ Film Deposited on YSZ Subjected to in situ Electrochemical Promotion", *J. Electrochem. Soc.*, **145** (3), 905-908 (1998).
5. J. Nicole, D.T. Tsiplakides, S. Wodiunig et C. Comninellis, "Activation of catalyst for Gas-Phase Combustion by Electrochemical Pretreatment", *J. Electrochem. Soc.*, **144** (12), L312-L314 (1997).
6. S. Wodiunig, F. Bokeloh, J. Nicole et C. Comninellis, "Electrochemical promotion of RuO₂-catalyst dispersed on YSZ-monolith", *Electrochemical and Solid State Letters*, *in press* (1999).
7. J. Nicole et C. Comninellis, "Electrochemical promotion of an IrO₂ catalyst for the gas phase combustion of ethylene" in *Contemporary Trends in Electrochemical Engineering*. 1996: Institute of Chemical Technology, Prague.
8. J. Nicole et C. Comninellis, "Activation of Catalyst for Gas Phase Combustion by Electrochemical Pretreatment" in *Symposium on Energy and Electrochemical Processing for a Cleaner Environment*. 1997: The Electrochemical Society.

TABLE DES MATIERES

	page
1. PREAMBULE.	5
2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE GENERALE.	7
2.1. Changement de la réactivité des surfaces.	7
2.2. La promotion électrochimique en catalyse hétérogène.	10
2.2.1. Cellule à électrolyte solide utilisée dans les expériences de promotion électrochimique.	11
2.2.2. Grandeurs caractéristiques utilisées en promotion électrochimique.	13
2.2.3. Origine de la promotion électrochimique.	14
2.3. Liste des symboles et abréviations.	20
2.4. Références citées dans le chapitre 2.	21
3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.	25
3.1. Schéma des flux.	25
3.2. Le réacteur.	25
3.2.1. La cellule.	29
3.2.1.1. L'électrolyte solide.	30
3.2.1.2. Les dépôts catalytiques.	31
3.2.1.3. La contre-électrode et l'électrode de référence.	33
3.3. Voltamétrie cyclique.	33
3.4. Mesures du travail de sortie par sonde Kelvin.	34
3.5. Désorption thermique programmée.	37
3.6. Liste des symboles et abréviations.	38
3.7. Références citées dans le chapitre 3.	38
4. VOLTAMETRIE CYCLIQUE.	39
4.1. Bibliographie.	39

4.1.1. Electrolytes liquides et électrolytes solides.	39
4.1.2. Charges voltamétriques interne et externe en milieu aqueux.	44
4.2. Présentation et des résultats.	46
4.2.1. Choix des conditions expérimentales.	46
4.2.2. La charge voltamétrique.	50
4.2.2.1. Définitions.	50
4.2.2.2. Modèle de la capacité électrochimique pure.	51
4.2.2.3. Influence de la vitesse de balayage de potentiel sur la charge voltamétrique.	52
4.2.3. Modélisation de l'interface catalyseur-électrolyte par un circuit électrique RRC.	60
4.2.3.1. Le circuit électrique RRC.	60
4.2.3.2. Résultats présentés selon le modèle de la simulation par un circuit électrique équivalent RRC.	65
4.3. Synthèse des résultats et conclusion.	70
4.4. Références citées dans le chapitre 4.	72
5. PROMOTION ELECTROCHIMIQUE DE L'OXYDATION DE L'ETHYLENE.	75
5.1. Modèles cinétiques et mécanismes de l'oxydation de l'éthylène.	75
5.1.1. Cinétique stationnaire d'oxydation de l'éthylène sans application de différence de potentiel extérieure.	75
5.1.2. Cinétique stationnaire d'oxydation de l'éthylène avec application de différence de potentiel.	77
5.2. Effets de synergie en catalyse hétérogène.	79
5.3. Résultats expérimentaux et discussion.	83
5.3.1. Cinétique de l'oxydation de l'éthylène sur l'oxyde d'iridium.	83
5.3.2. Cinétique de l'oxydation de l'éthylène sur différents oxydes métalliques.	83
5.3.2.1. Modèle cinétique stationnaire de l'oxydation de l'éthylène.	88
5.3.3. Promotion électrochimique.	93
5.3.4. Activation persistante.	96

5.3.5. Promotion électrochimique de mélanges d'oxydes.	99
5.4. Modèle dynamique de la promotion électrochimique.	101
5.4.1. Choix du type de modèle.	101
5.4.2. Description et hypothèses du modèle.	102
5.5. Conclusion.	106
5.6. Références citées dans le chapitre 5 et ouvrages généraux.	107
6. TRAVAIL DE SORTIE ET DESORPTION THERMIQUE PROGRAMMEE.	109
6.1. Le travail de sortie électronique.	109
6.1.1. Définition physique.	109
6.1.2. Modifications du travail de sortie.	112
6.1.3. Relation entre le travail de sortie et les propriétés des métaux.	115
6.1.4. Le travail de sortie dans la promotion électrochimique.	117
6.1.5. Résultats expérimentaux.	120
6.1.6. Conclusions.	124
6.2. Désorption thermique programmée.	125
6.2.1. Bibliographie.	125
6.2.2. Résultats expérimentaux et analyse.	128
6.2.2.1. l'oxyde d'iridium.	129
6.2.2.2. le mélange d'oxydes IrO ₂ +TiO ₂ .	135
6.3. Conclusion.	139
6.4. Références citées dans le chapitre 6 et ouvrages généraux.	140
7. CONCLUSION.	143
8. LISTE DES PUBLICATIONS RELATIVES A CETTE THESE.	147

Curriculum vitae

Jacques NICOLE
né le 25 février 1970 à Vevey
originaire du Lieu (canton de Vaud)

FORMATION

- 1995-1998 Travail de doctorat à l'Institut de génie chimique de l'EPFL, sous la direction
 du professeur Christos Comninellis
1995 Diplôme d'ingénieur chimiste de l'EPFL
1988 Baccalauréats vaudois ès lettres et ès sciences

PUBLICATIONS

Revues internationales avec comité de lecture :

1. J. Nicole, D.T. Tsiplakides, S. Wodiunig et C. Comninellis, "Activation of catalyst for Gas-Phase Combustion by Electrochemical Pretreatment", *J. Electrochem. Soc.*, **144** (12), L312-L314 (1997).
2. J. Nicole et C. Comninellis, "Electrochemical promotion of IrO₂ catalyst activity for the gas phase combustion of ethylene", *J. Appl. Electrochem.*, **28** (3), 223-226 (1998).
3. J. Nicole, C. Mousty et C. Comninellis, "La promotion électrochimique des catalyseurs", *L'Actualité chimique*, (10), 57-60 (1998).
4. E. Varkaraki, J. Nicole, E. Plattner, C. Comninellis et C.G. Vayenas, "Electrochemical promotion of IrO₂ catalyst for the gas phase combustion of ethylene", *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 978-980 (1995).
5. D. Tsiplakides, J. Nicole, C.G. Vayenas et C. Comninellis, "Work Function and Catalytic Activity Measurements of an IrO₂ Film Deposited on YSZ Subjected to in situ Electrochemical Promotion", *J. Electrochem. Soc.*, **145** (3), 905-908 (1998).
6. S. Wodiunig, F. Bokeloh, J. Nicole et C. Comninellis, "Electrochemical promotion of RuO₂-catalyst dispersed on YSZ-monolith", *Electrochemical and Solid State Letters*, in press (1999).

Communications :

1. 12th International Congress of Chemical and Process Engineering, Prague, République tchèque, 25-30 août 1996.
Communication: « Electrochemical promotion of IrO₂ catalyst activity for the gas phase combustion of ethylene ».
2. 47th International Meeting of the International Society of Electrochemistry, Balatonfüred, Hongrie, 1-6 septembre 1996, affiche et communication.
3. XXX. Jahrestreffen deutscher Katalytiker, Eisenach, Thuringe, Allemagne, 19-21 mars 1997.
Communication plénière: « Electrochemical promotion of IrO₂ catalyst for the gas phase combustion of ethylene ».
4. Electrochemical Society and International Society of Electrochemistry Joint International Meeting, Paris, France, 31 août-5 septembre 1997.
Communication: « Electrochemical Promotion of IrO₂ Catalyst Activity for the Combustion of Volatile Organic Compounds ».
5. 5th Panhellenic Symposium on Catalysis, Olympie, Grèce, 3-4 octobre 1997.
Communication plénière: « Activation of catalyst for gas phase combustion by electrochemical pre-treatment ».