

Imagerie chimique de nouveaux oxydes pour l'énergie : étude STEM-EELS de Pt-CeO_x

Valérie POTIN^a, Pardis SIMON^a, Jaroslava LAVKOVA^{a,b}, Iva MATOLINOVA^b, Vladimir MATOLIN^b,

a Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne UMR 6303 CNRS-Université de Bourgogne, 9 avenue Alain Savary, 21078 Dijon Cedex

b Charles University, Faculty of Mathematics and Physics, Department of Surface and Plasma Science, V Holešovičkách 2, 18000 Prague 8, Czech Republic

*valerie.potin@u-bourgogne.fr

Depuis quelques années, la technologie des piles à combustible est en net développement. Ces piles sont capables de convertir l'énergie chimique en énergie électrique avec un fort rendement de conversion et un faible taux d'émission de gaz polluants. Le platine, bien connu comme étant un excellent catalyseur, est utilisé dans les piles à combustible à membrane échangeuses de protons. Cependant le prix du platine étant très élevé, les recherches actuelles se concentrent sur l'étude des propriétés en tant qu'anode, de composés Pt-oxyde tels que Pt-RuO₂ [1], Pt-WO₃ [2,3] et Pt-CeO₂ [4]. Parmi ces différents composés, le système Pt-oxyde de cérium est l'un des plus prometteurs à cause de la forte capacité de stockage d'oxygène de l'oxyde de cérium. En effet, les particules d'oxyde de cérium sont connus pour pouvoir être oxydées ou réduites réversiblement grâce au changement d'état d'oxydation du cérium entre Ce⁴⁺ à Ce³⁺ ainsi qu'à leur possibilité d'absorber ou de relâcher de l'oxygène [5].

Des dépôts de composés Pt-CeO_x ont été élaborés par déposition en phase vapeur (PVD) sur différents substrats (silicium, nanotubes de carbone, feuillets et nanotubes de carbone ...) et ont été étudiés par microscopie électronique en transmission. Les morphologies de ces dépôts, leurs structures cristallographiques et l'état d'oxydation du cérium diffèrent selon le substrat utilisé et selon la méthode de préparation des nanotubes de carbone. En effet, sur substrat de silicium [6], le dépôt forme une fine couche homogène alors que sur les substrats à base de carbone, le dépôt obtenu est inhomogène et poreux [7]. Dans ce dernier cas, la surface de contact avec le gaz s'en trouve donc augmentée et les analyses de réactivité montrent une augmentation de l'activité.

Afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu dans le cas des dépôts sur les différents substrats, la microscopie électronique en transmission a été utilisée afin d'étudier la morphologie et la cristallographie des couches. En outre, la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons a été utilisée en mode STEM afin d'étudier les états chimiques du cérium. La morphologie, la structure cristallographique et l'état d'oxydation du cérium ont été étudiés pour différentes épaisseurs théoriques de dépôt allant d'un nanomètre à 20 nanomètres de Pt-CeO₂ déposé. Une fois les analyses EELS effectuées, les spectres ont été traités en soustrayant le fond continu puis en obtenant la dérivée seconde et, à l'aide d'un script, en calculant le rapport des aires des pics M4 et M5 du cérium. En effet, ce rapport diffère pour un cérium oxydé 4+ et pour un cérium oxydé 3+ [8,9].

Deux références d'oxydes de cérium commerciaux (CeO₂ et Ce₂(WO₄)₃) ont également été analysées en spectroscopie de perte d'énergie des électrons et en photoémission afin de corroborer les résultats obtenus pour les dépôts mais aussi afin d'étudier l'impact du faisceau d'électrons sur les références et sur les couches d'oxyde de cérium.

Les différentes analyses MET ont été réalisées avec un microscope JEOL 2100 FEG avec une tension d'accélération de 200kV et équipé d'une caméra GATAN Ultrascan ainsi que d'un module STEM et d'un GIF GATAN Tridiem.

Références :

- [1] *Electro-oxidation of methanol on platinum tin oxide catalyst*, Katayama A, Journal Phys Chem 84(4):376, (1980)
- [2] *Anodic-oxidation of methanol on Pt/WO₃ in acidic media*, Shen P, Tseung A 141(11):90, (1994)
- [3] *Tungsten trioxide nanorods as supports for platinum in methanol oxidation*, Rajeswari J, Viswanathan B, Varadarajan T, Mater Chem Phys 106:168-174, (2007)
- [4] *Synergistic effect of CeO₂ modified Pt/C catalysts on the alcohols oxidation*, Xu C, Zeng R and al, Electrochimica Acta 51(2):206-15, (2005)
- [5] *Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria*, Skorodumova NV, Simak SI, Lundqvist BI, Physical review letters 89(16):166601, (2002)
- [6] *Deposition of Pt and Sn doped CeO_x layers on silicon substrate*, Bruyere S, Cacucci A, Potin V et al., Surf and Coat Technol, 227, 15-18, (2013)
- [7] *Preparation of magnetron sputtered thin cerium oxide films with a large surface on silicon substrates using carbonaceous interlayers*, Dubau M. J., Khalakhan I., Haviar S., Potin V., Matolín V., Matolínova I., ACS Appl. Mater. Interfaces 6, 1213–1218, (2014)
- [8] *Cerium and boron chemistry in doped borosilicate glasses examined by EELS*, Yang G, Mobus G, Hand RJ Micron 37:433-441, (2006)
- [9] *Oxidation state and lattice expansion of CeO_{2-x} nanoparticles as a function of particle size*, Wu L, Wiesmann HJ, Moodenbaugh AR, Klie RF, Zhu Y, Welch DO, Suenaga M, Physical review B 69:125415, (2004)

Remerciements : Cette étude a reçu le soutien de l'ANR à travers le projet JCJC IMAGINOXE (ANR-11-JS10-001).

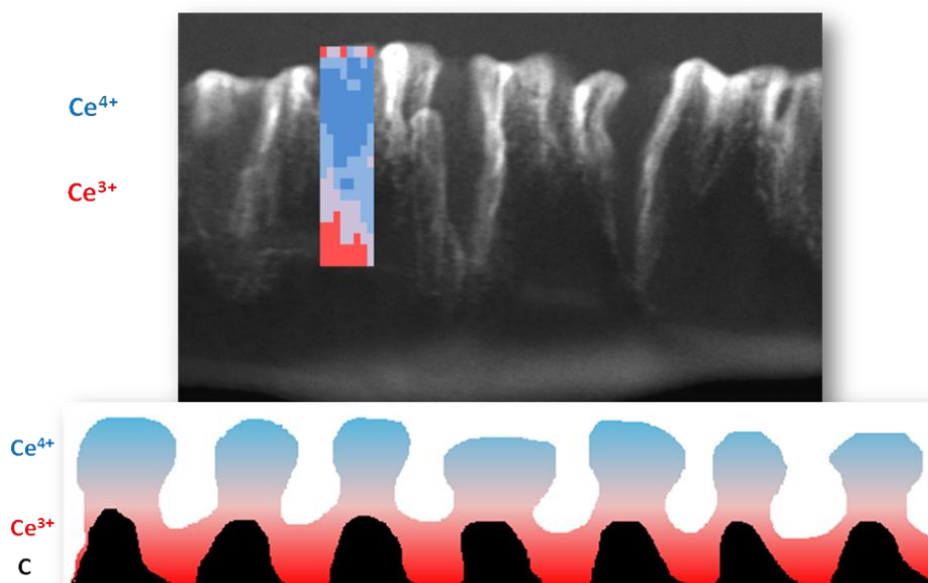


Figure 1 : Image STEM-DF d'une partie du dépôt de CeO₂ sur feuillet de carbone, cartographie EELS superposée représentant l'état d'oxydation du cérium et modèle de croissance associé.