

Feuilleter [\(/chimie/journals/CRCHIM/\)](#) des articles, des auteurs

Rechercher

Précédent

Feuilleter



Tome 23 (2020)



non. 4-5



p. 343-356

Suivant

Plan ▾

Mémoire

Pt – RuO_u–SnO_v/ Electrocatalyseurs composites CMK-3 pour la réaction d'oxydation du méthanol

Lakshmanan Saravanan ([\(/chimie/search/%22Lakshmanan%20Saravanan%22-c/\)](#)) (<https://orcid.org/0000-0001-8765-6034>) ; Chuan-Ming Tseng ([\(/chimie/search/%22Chuan-Ming%20Tseng%22-c/\)](#)) ; Chia-Chia Chang ([\(/chimie/search/%22Chia-Chia%20Chang%22-c/\)](#))[#] ; Yi-Chen Chung ([\(/chimie/search/%22Yi-Chen%20Chung%22-c/\)](#))[#] ; Yi-Chen Chung ([\(/chimie/search/%22Yi-Chen%20Chung%22-c/\)](#)) ; Chiu-Yue Lin ([\(/chimie/search/%22Chiu-Yue%20Lin%22-c/\)](#)) ; An-Ya Lo ([\(/chimie/search/%22An-Ya%20Lo%22-c/\)](#)) (<https://orcid.org/0000-0002-7421-180X>)

Comptes Rendus. Chimie, 2020, 23, non. 4-5, p. 343-356



[\(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_4-5_343_0.pdf\)](#)

Résumé

Un composite de Pt – RuO hautement dispersé_u–SnO_v des nanoparticules (NP) sur une charpente en carbone mésoporeux CMK-3 ont été synthétisées. Les composites résultants de Pt, RuO_u, SnO_v, et CMK-3 ont été désignés P_w R_x S_y / C3, et leurs microstructures et compositions ont été systématiquement caractérisées en utilisant une variété de techniques. Les NP à base de Pt ont des tailles de particules moyennes de 2 à 8 nm et étaient bien dispersées dans les canaux de pores de l'hôte CMK-3. L'activité de réaction d'oxydation du méthanol (MOR) des catalyseurs a été étudiée en fonction de la fraction massique de Sn. L'activité électrochimique du MOR s'est améliorée avec l'augmentation de la teneur en Sn dans le composite Pt – Ru – Sn / CMK-3. En bref, l'activité MOR, la tolérance au CO, la stabilité à long terme, la durabilité cyclique et les performances de coût de notre composition proposée ont été considérablement améliorées, ce qui rend les voies efficaces pour développer des catalyseurs pour les piles à combustible au méthanol direct.

Matériel supplémentaire:

Le matériel supplémentaire pour cet article est fourni dans un fichier séparé: crchim-14-suppl.pdf

[\(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_4-5_343_0/attach/crchim-14-suppl.pdf\)](#)

[\(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_4-5_343_0/attach/crchim-14-suppl.pdf\)](#)

Métadonnées

Détail

BibTeX

Comment citer

Reçu le : 2019-10-22

Révisé le : 2019-12-22

Accepté le : 2019-12-23

Première publication : 2020-09-23

Publié le : 2020-11-10

Texte intégral

1. Introduction

Dans le but de fournir des matériaux écoénergétiques et respectueux de l'environnement, une variété de dispositifs de conversion / stockage d'énergie durable pour les applications électriques portables, mobiles et stationnaires ont suscité un intérêt croissant pour la recherche. Les piles à combustible sont l'une des technologies les plus prometteuses pour faire face aux futures crises énergétiques et aux problèmes environnementaux. Parmi les diverses technologies de pile à combustible, la pile à combustible liquide directe est la plus prometteuse pour les appareils portables. Cela est dû à sa propriété facile et sûre de stockage / transport du carburant [1]. En outre, le méthanol est considéré comme le carburant alcoolique le plus électroactif. Par conséquent, les piles à combustible au méthanol direct (DMFC) jouent un rôle important dans la résolution de la future crise énergétique [2 , 3]. La réaction DMFC implique le transfert de six électrons et produit du CO_2 , du H_2O et de l'électricité. Le CO est le principal intermédiaire de réaction qui a tendance à être adsorbé, bloquant les sites actifs de l'anode (sur le catalyseur au platine) où des réactions d'oxydation du méthanol (MOR) ont eu lieu [3 , 4 , 5]. Des efforts importants ont été consacrés à la lutte contre ce phénomène d'empoisonnement [4 , 6 , 7]. Les catalyseurs bimétalliques à base de Pt (souvent ruthénium, Ru) sont considérés comme la composition d'alliage idéale fournissant une synergie catalytique pour améliorer à la fois la densité de puissance et la stabilité pour l'électro-oxydation du méthanol [3 , 4 , 8 , 9]. Les espèces -OH adsorbées, générées sur Ru au bord du platine / ruthénium par dissociation de l'eau, favorisent l'oxydation du CO et améliorent ainsi la tolérance aux intoxications [1 , 2 , 10 , 11]. L'amélioration des performances obtenue à partir des catalyseurs multi-métalliques peut être attribuée à des effets de coordination distincts, qui sont censés accélérer l'adsorption / dissociation du méthanol à la surface du catalyseur et réduire davantage l'adsorption des intermédiaires carbonés [12]. Par conséquent, l'ajout du deuxième et même du troisième métal peut ajuster l'énergie de liaison, par exemple, le Pt 4f et / ou le plus externe ($5d^9 6s^1$) électrons, par hybridation spin-orbite [12]. Le résultat est une diminution significative de l'énergie d'adsorption des intermédiaires carbonés et une amélioration de leur oxydation. Il a été rapporté que les catalyseurs en alliage contenant de l'étain (Sn) ou de l'oxyde d'étain (SnO_2) peuvent cliver les liaisons C - C et augmenter la capacité du catalyseur à résister à la désactivation [6 , 13]. Il a également été révélé qu'une augmentation du nombre de groupes OH résultant du dopage Sn facilite l'oxydation des intermédiaires d'empoisonnement CO adsorbés sur les sites Pt et favorise significativement le MOR selon le mécanisme bifonctionnel [14]. Pour les catalyseurs trimétalliques Pt - Ru - Sn, l'ajout de Sn et de Ru a favorisé la dissociation des molécules d'alcool adsorbé et des molécules d'eau activées, respectivement, conduisant à une augmentation du taux d'oxydation des intermédiaires carbonés fortement adsorbés [15]. Zhou *et coll.* ont déterminé que les DMFC avec des alliages Pt - Sn comme catalyseurs anodiques obtenaient de meilleures performances que les DMFC avec du Pt pur en raison de l'effet ligand exercé sur le Pt par Sn [16].

Au cours des dernières décennies, de nombreuses études ont tenté de disperser, confiner et stabiliser les catalyseurs métalliques sur divers matériaux de support [4 , 8 , 9 , 17 , 18 , 19]. Au lieu de nanotubes de carbone, de graphène et de charbon actif, les matériaux mésoporeux au carbone (CMM) permettent une structure mésoporeuse stable avec une porosité uniforme, la taille des pores souhaitée et une surface spécifique élevée (SSA; m^2 / g). Ainsi, les CMM sont un matériau de type idéal pour héberger des nanoparticules de catalyseur (NP). Sur la base des électrodes CMM, d'énormes améliorations ont été réalisées dans divers domaines [20]. En général, les structures mésoporeuses sont bénéfiques pour la dispersion des catalyseurs (c'est-à-dire des NP à base de Pt). Par exemple, les catalyseurs NP peuvent être serrés dans l'ossature et leur taille limitée à plusieurs nanomètres. En conséquence, les MMT sont d'excellents hôtes pour les applications électrochimiques [6 , 21].

Ici, la CMM de type CMK-3 a été adoptée comme hôte pour préparer les électrodes composites Pt / RuO_x / SnO_y / CMK-3 pour les applications DMFC. Dans cette étude, l'effet de la fraction massique de Sn sur l'état chimique du catalyseur, l'activité de masse MOR, la tolérance au CO et la stabilité à long terme a été examiné et discuté. L'activité MOR du catalyseur $\text{P}_{20}\text{R}_{10}\text{S}_{30} / \text{C3}$ était de 23% et 118% supérieure à celle de $\text{P}_{20}\text{R}_{10}\text{S}_0 / \text{C3}$ et $\text{P}_{20}\text{R}_0\text{S}_0 / \text{C3}$, respectivement. Concernant le catalyseur trimétallique, l'activité MOR de $\text{P}_{20}\text{R}_{10}\text{S}_{15} / \text{C3}$ était 60% et 154% plus élevée que celui de $\text{P}_{20}\text{R}_{10}\text{S}_0 / \text{C3}$ et $\text{P}_{20}\text{R}_0\text{S}_0 / \text{C3}$, respectivement. Les deux $\text{P}_{20}\text{R}_0\text{S}_{30} / \text{C3}$ et $\text{P}_{20}\text{R}_{10}\text{S}_{15} / \text{C3}$ fonctionnent au même niveau de tolérance au CO que $\text{P}_{20}\text{R}_{10}\text{S}_0 / \text{C3}$. En outre, la stabilité à long terme et la durabilité cyclique ont longtemps été considérées comme des indices pour des applications pratiques [8 , 9 , 22], et

ceux-ci ont également été examinés et comparés avec un catalyseur commercial Johnson Matthey Pt / XC-72 dans ce rapport. En bref, cette étude a démontré avec succès des compositions de catalyseurs potentiellement rentables (p. Ex. $P_{20}R_{10}S_{15}$ et $P_{20}R_{10}S_0$) pour remplacer les catalyseurs d'alliage Pt – Ru coûteux pour les applications DMFC.

2. Matériel et méthodes

2.1. Préparation de modèles de silice poreuse

La silice mésoporeuse SBA-15 a été préparée en utilisant une méthode précédemment rapportée [4], qui a ensuite été adoptée comme modèle pour la préparation de CMK-3 mésoporeuse. Tout d'abord, de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS; 2,3 g, 399,0%, Aldrich), la source de silice, a été ajouté à une solution aqueuse contenant HCl (8,0 g, 37% HCl dans 30,0 g H_2O) et un tensioactif copolymère tribloc (1,0 g, P123; Acros) à 313 K. Deuxièmement, la solution a été vieillie à 373 K pendant 2 jours après agitation pendant 2 h. Troisièmement, la poudre de suspension a été filtrée, lavée et séchée. Enfin, le produit a été calciné sous air à 833 K pendant 6 h pour éliminer le gabarit souple P123.

2.2. Préparation du carbone mésoporeux CMK-3

Le CMK-3 mésoporeux adopté dans cette étude a été synthétisé via un processus de réplique / carbonisation utilisant le SBA-15 comme modèle dur, en référence aux techniques précédemment rapportées [23]. Tout d'abord, le SBA-15 calciné a été imprégné d'une solution de saccharose / H_2SO_4 / H_2O dans un rapport pondéral de 1: 1,25: 0,14: 5 (SBA-15 / saccharose / H_2SO_4 / H_2O). Deuxièmement, le mélange a été carbonisé à 373 K (6 h) et 433 K (6 h). Les procédures ci-dessus ont été répétées avant de soumettre l'échantillon à une graphitisation par pyrolyse à 1173 K pendant 1 h dans un environnement Ar. Enfin, le CMK-3 mésoporeux a été obtenu en éliminant le modèle SBA-15 par lavage avec une solution de 15% HF à 303 K.

2.3. Préparation de catalyseurs poreux Pt – RuO_u – SnO_v / CMK-3

Les catalyseurs mésoporeux, Pt – RuO_u – SnO_v / CMK-3 (où les indices u et v représentent les rapports d'oxygène dans les oxydes de ruthénium et d'étain, respectivement), ont été préparés en se référant à nos procédés de réduction précédemment rapportés [4 , 6 , 7]. Pour obtenir une charge métallique nominale, un mélange de chlorures métalliques comprenant $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (99,9%, Acros), $RuCl_3$ (99,9%, Acros) et $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (99,9%, Acros), en des quantités appropriées en fonction de la composition de catalyseur souhaitée, a été dissous dans de l'acétone et mélangé avec CMK-3. Une dispersion uniforme des chlorures métalliques dans CMK-3 a été obtenue en broyant le mélange jusqu'à ce que l'acétone s'évapore, ce qui a donné une dispersion uniforme des chlorures métalliques dans CMK-3. Enfin, les catalyseurs mésoporeux ont été réduits dans un H_2 environnement dans un four à 200 ° C pendant 6 h. Les composites résultants de Pt, RuO_u , SnO_v et CMK-3 ont été désignés $P_wR_xS_y / C3$, où les nombres en indice w, x et y représentent les fractions de masse désignées de Pt, Ru et Sn, respectivement.

2.4. Caractérisation physico-chimique

Des motifs de poudre de diffraction des rayons X (XRD) pour les électrocatalyseurs synthétisés ont été obtenus sur un diffractomètre à rayons X PANalytical X'Pert Pro en utilisant une source $Cu K\alpha$ ($\lambda = 0,1541$ nm). La microstructure et la morphologie de surface des échantillons ont été observées en utilisant la microscopie électronique à transmission (TEM; JEOL JEM 2100F; tension d'accélération de 200 kV) et la microscopie électronique à balayage (SEM, JSM-7100F). La fraction massique de chaque composition dans les catalyseurs mésoporeux $P_wR_xS_y / C3$ a été analysée par un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie. Les propriétés texturales (c.-à-d. SSA et dispersion de la taille des pores (PSD)) des échantillons ont été déterminées par Brunauer – Emmett – Teller (BET) N_2 isothermes d'adsorption-désorption utilisant un analyseur Quantachrome Autosorb-1. Les échantillons ont été dégazés à 473 K pendant ≥ 12 h sous vide, suivis par des expériences d'adsorption-désorption de N_2 conduites à 77 K. Source de rayons X monochromatique Al à une puissance de 350 W.

2.5. Caractérisation électrochimique des électrocatalyseurs $P_wR_xS_y / C3$

Des expériences de voltampérométrie cyclique (CV) et de chronoampérométrie (CA) ont été réalisées pour caractériser MOR dans une cellule en verre à trois électrodes avec un galvanostat / potentiostat CHI 6273E. La contre-électrode et l'électrode de référence étaient du fil Pt et Ag / AgCl, respectivement. L'électrode de travail à couche mince de carbone vitreux a été préparée en soumettant un mélange de l'échantillon d'électrocatalyseur chargé de Pt (10 mg) dans de l'eau désionisée (5 ml) à une ultrasonication pendant 30 min. A 20 μ aliquote de L de la dispersion de catalyseur a été prélevé et injecté dans l'électrode de carbone vitreux (diamètre ~ 5 mm). L'électrode a ensuite été séchée à l'air à 333 K pendant 1 h. Enfin, une solution de Nafion à 1% (20 μ L, DuPont) a été ajoutée pour recouvrir

l'électrode. Une solution mixte de 1 M CH_3OH et 0,5 M H_2SO_4 a été adopté comme électrolyte pour les expériences MOR. Avant chaque mesure et CV CA, N_2 (99,99%) a été purgé pendant 30 min à désoxygéner toutes les solutions. Voltammogrammes cycliques sont enregistrés dans 0,5 M H_2SO_4 compris entre 0,2 et 1,0 V à une vitesse de balayage de 10 mV / s.

3. Résultats et discussion

3.1. Examen de la microstructure

La figure 1 a représente les motifs XRD à faible angle de la silice mésoporeuse préparée SBA-15, CMK-3, $\text{P}_{20}\text{R}_0\text{S}_0/\text{C3}$, $\text{P}_{20}\text{R}_0\text{S}_{30}/\text{C3}$, $\text{P}_{20}\text{R}_{10}\text{S}_0/\text{C3}$ / Catalyseurs poreux C3 et $\text{P}_{20}\text{R}_{10}\text{S}_{15}/\text{C3}$. La silice SBA-15 présente trois pics à petits angles, caractéristiques des structures ordonnées hexagonales [23]. D'autre part, les pics de caractéristiques à (1 0 0), (1 1 0) et (2 0 0) indiquent un arrangement périodique très ordonné de symétrie mésoporeuse CMK-3, la réplique du SBA-15 [24]. De plus, tous les catalyseurs $\text{P}_{20}\text{R}_x\text{S}_y/\text{C3}$ présentent des pics de diffraction (10 0), correspondant à CMK-3 mésoporeux ordonné, indiquant que la mésostructure d'ordre hexagonal était maintenue dans tous les échantillons synthétisés.

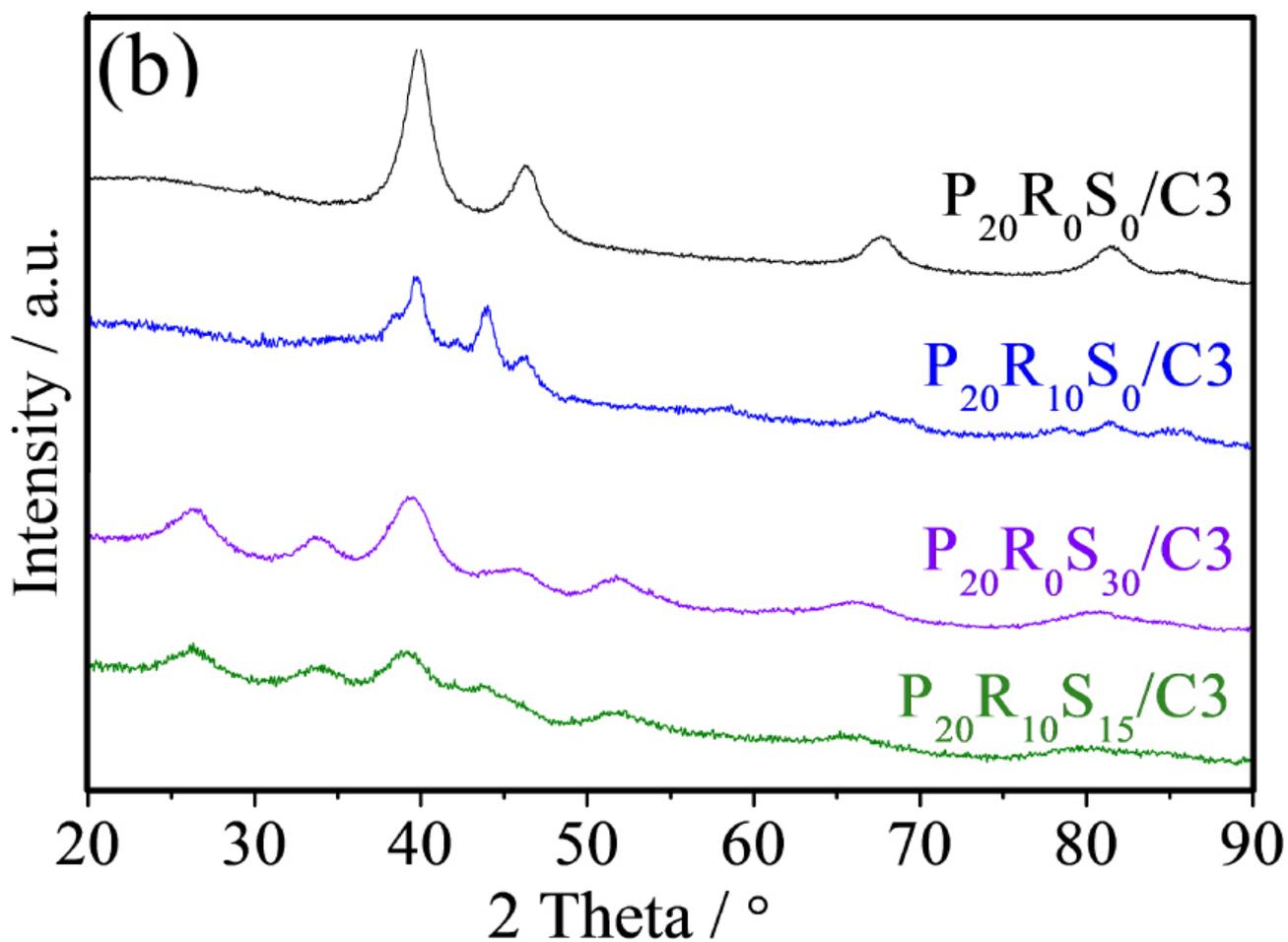
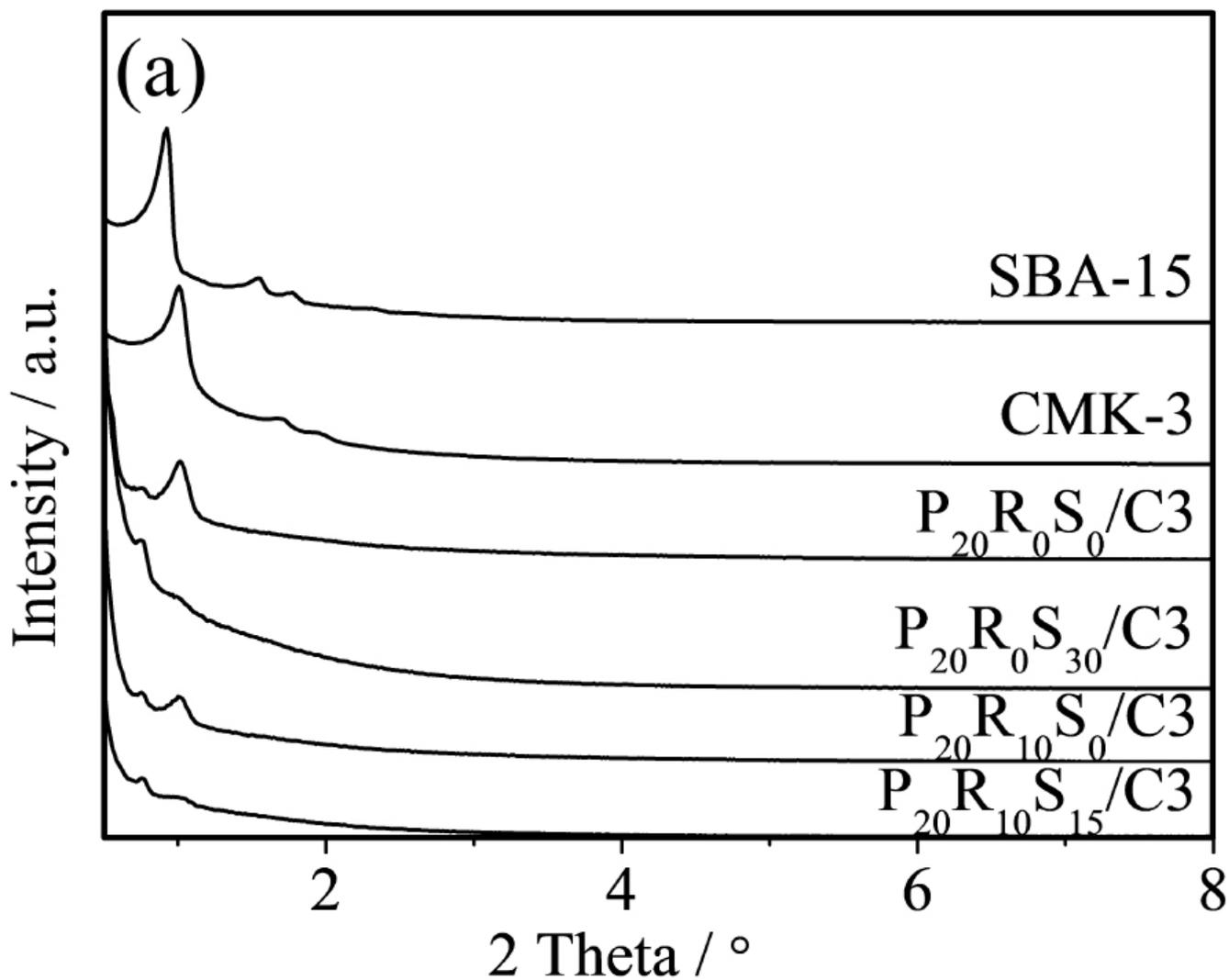


Figure 1.

(a) Modèles XRD aux petits angles de SBA-15, CMK-3 et P₂₀R_xS_y/C3; (b) motifs XRD grand angle du P₂₀R_xS_y/C3 sélectionné.

La figure 1 b montre les résultats XRD grand angle correspondants des échantillons P₂₀R_xS_y/C3 suivants: P₂₀R₀S₀/C3, P₂₀R₀S₃₀/C3, P₂₀R₁₀S₀/C3 et P₂₀R₁₀S₁₅/C3. Comme on peut le voir clairement, tous les échantillons présentent les caractéristiques typiques d'une structure de platine cristallin cubique à faces centrées. Les échantillons présentent des pics de diffraction à $2\theta = 39,9^\circ$, $46,3^\circ$, $67,7^\circ$ et $81,6^\circ$, correspondant respectivement aux plans de diffraction (111), (200), (220) et (311). Par rapport au diagramme XRD du catalyseur P₂₀R₀S₀/C3, les intensités des plans (200), (220) et (311) des plans P₂₀R₀S_y/C3 et P₂₀R₁₀S_y/C3 sont indiscernables; les pics élargis pourraient être attribués à leur taille nanométrique. Comme le montre la figure 1 b, à mesure que la teneur en Sn augmente, les intensités du Pt₂₀Ru₀Sn_y et du Pt₂₀Ru₁₀Sn_y les plans composites sont considérablement réduits et les pics dans les motifs XRD pour les plans Pt (111) sont élargis en conséquence. En effet, les traits cristallins Pt diminuent par rapport aux pics de diffraction de l'échantillon P₂₀R₀S₀/C3. Les pics XRD autour de $2\theta = 25^\circ$, 34° et 52° dans Pt₂₀R₀S₃₀/C3 et P₂₀R₁₀S₁₅/C3 appartiennent à la diffraction (110), (101) et (211) lignes de SnO₂ tétraogonales, respectivement [6], indiquant la présence de SnO₂ dans les catalyseurs. La taille moyenne des cristaux (ACS) (tableau 1) dans tous les catalyseurs P₂₀R₀S_y/C3 ($y = 0-40$) et P₂₀R₁₀S_y ($y = 0-20$) a été calculé par l'équation de Scherrer présentée dans notre rapport précédent [25]. On pense que la stabilité intrinsèque du cristal de SnO₂ aide à empêcher les composites à base de Pt de s'agglomérer pendant la préparation des échantillons. Par conséquent, il est raisonnable que l'ACS diminue à mesure que la teneur en Sn augmente.

Table 1.

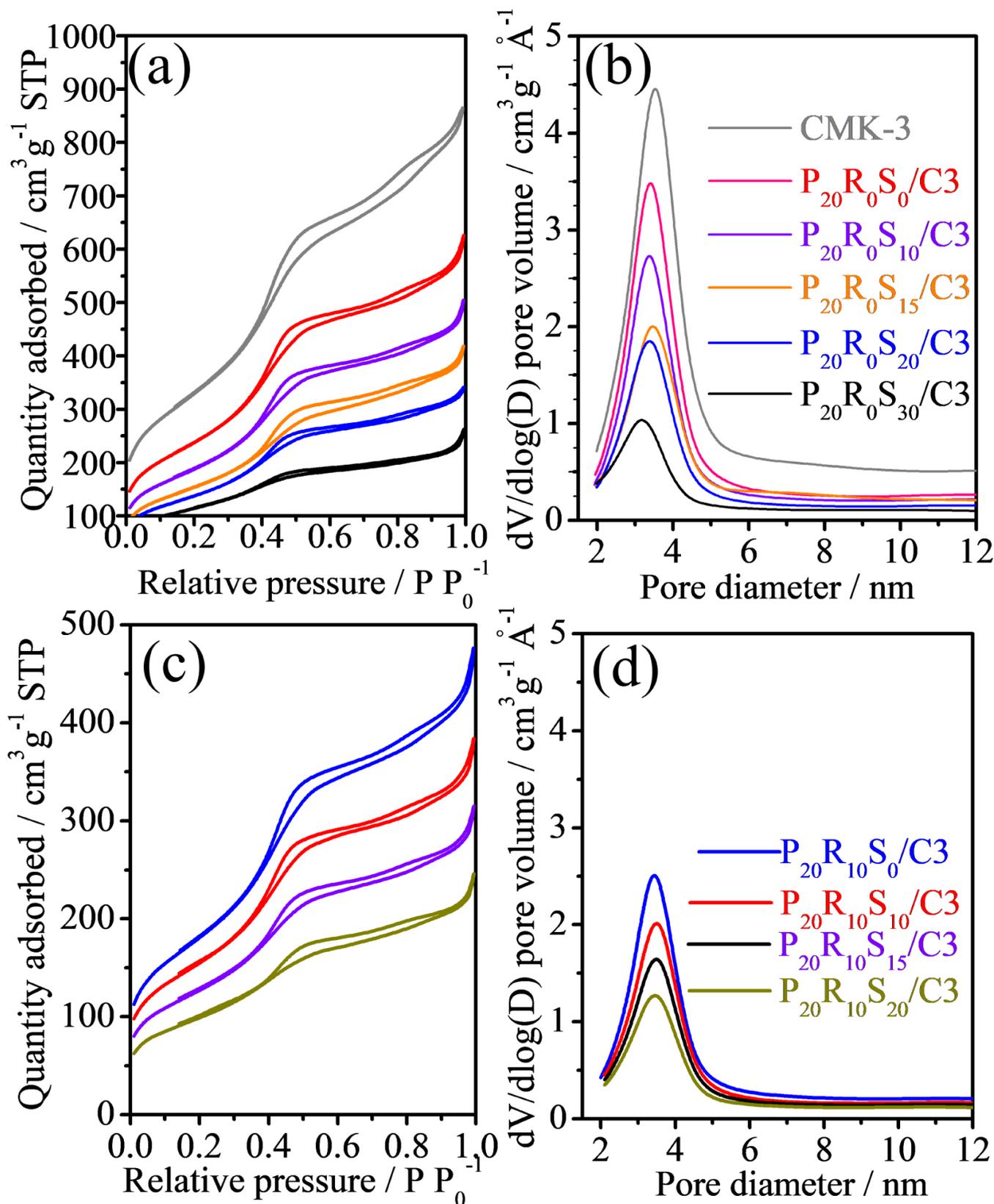
Désignation des échantillons P_wR_xS_y/C3 et valeurs correspondantes I_f , I_b et I_f/I_b

Désignation du catalyseur ^a	Quantité de métal désignée /% en poids ^b			SSA ^c (m ² ·g ⁻¹)	ACS ^d (nm)	Méthanol		
	Pt	Ru	Sn			I_f (mA·g ⁻¹)	I_b (mA·g ⁻¹)	I_f/I_b
CMK-3	N/A	N/A	N/A	1150	-	-	-	-
P ₂₀ R ₀ S ₀ /C3	20	N/A	N/A	860	8	0.022	0.014	1.6
P ₂₀ R ₀ S ₁₀ /C3	20	N/A	10	683	7	0.035	0.015	2.3
P ₂₀ R ₀ S ₁₅ /C3	20	N/A	15	556	4	0.035	0.014	2.5
P ₂₀ R ₀ S ₂₀ /C3	20	N/A	20	500	3	0.037	0.014	2.6
P ₂₀ R ₀ S ₃₀ /C3	20	N/A	30	405	-	0.048	0.019	2.5
P ₂₀ R ₀ S ₄₀ /C3	20	N/A	40	-	-	0.039	0.019	2.1
P ₂₀ R ₁₀ S ₀ /C3	20	10	N/A	635	6	0.039	0.014	2.8
P ₂₀ R ₁₀ S ₁₀ /C3	20	10	10	-	5	0.044	0.023	1.9
P ₂₀ R ₁₀ S ₁₅ /C3	20	10	15	456	3	0.056	0.021	2.7
P ₂₀ R ₁₀ S ₂₀ /C3	20	10	20	-	3	0.054	0.031	1.7

^{un} C3 représente le support de carbone mésoporeux, CMK-3. ^b Les valeurs d'écart de la quantité exacte de métal pour Pt, Ru et Sn sont respectivement de 1,7, 1,4 et 1,4% en poids. ^c SSA: surface spécifique. ^d ACS: taille moyenne des cristaux.

Les figures 2 a et 2 c illustrent les isothermes d'adsorption-désorption de N₂ et les courbes de distribution de la taille des pores correspondantes (figures 2 b et 2 d) calculées à partir de la branche d'adsorption isotherme par la méthode de Barrett – Joyner – Halenda (BJH) pour le P₂₀ Catalyseurs R₀S_y/C3 et P₂₀R₁₀S_y/C3. Le N₂ Isotherme d'adsorption – désorption du CMK-3 est proche du type IV avec une boucle d'hystérésis de type H1, mais l'étape de condensation capillaire est bien définie. Le matériau de carbone mésoporeux ordonné CMK-3 a une surface beaucoup plus grande que les échantillons chargés de Pt, où la diminution de la surface est principalement attribuée à l'augmentation de densité moyenne causée par les métaux lourds (c'est-à-dire, Pt, Ru et Sn). Comme le montre le tableau 1, les SSA ont généralement diminué en fonction du pourcentage de métal. Par exemple, P₂₀R₀S₀/C3

contient 80% de CMK-3 et donc le $SSA_{P_{20}R_0S_0/C_3}$ est approximativement 80% de SSA_{CMK-3} . Figures 2 b et 2d montrent également que les PSD de tous les catalyseurs sont essentiellement identiques. Dans l'ensemble, ces résultats démontrent clairement que notre procédé maintient la mésostructure CMK-3 même à des charges élevées de Pt / Ru / Sn.

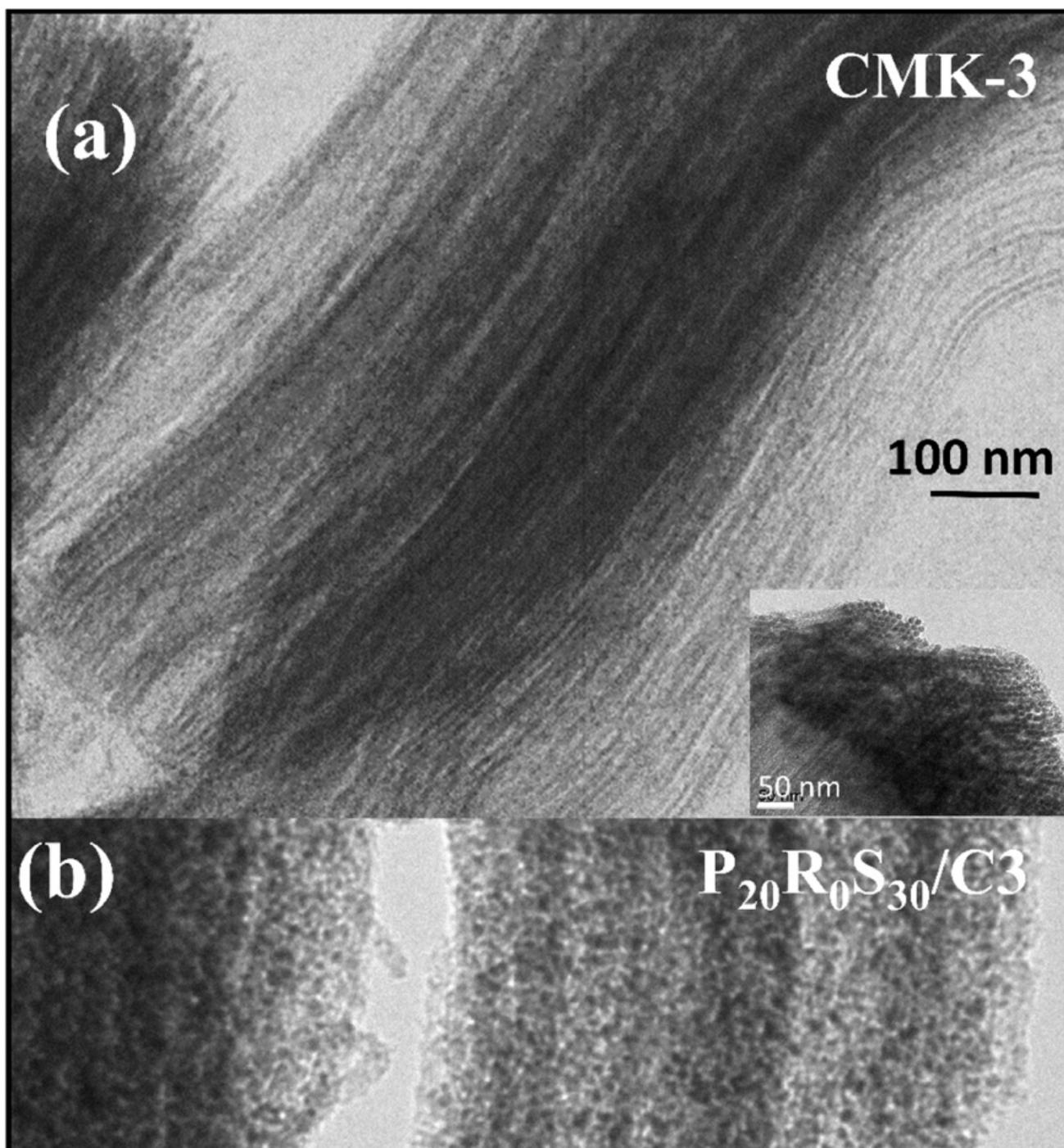


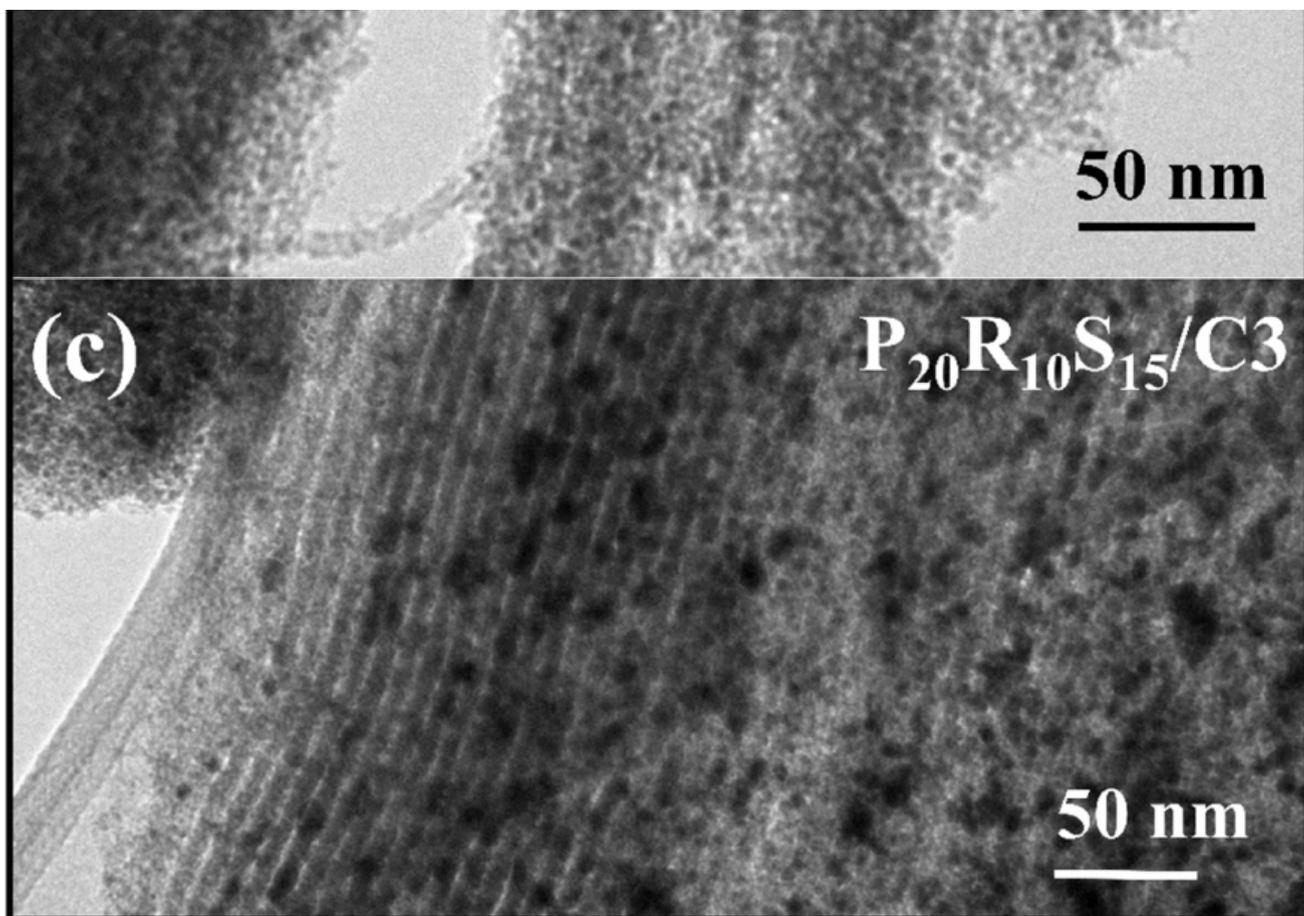
(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_4-5_343_0/jpg/src/tex/figures/fig02.jpg)

Figure 2.

77 K isothermes d'adsorption / désorption d'azote pour les catalyseurs: (a) CMK-3 et $P_{20}R_0S_y/C_3$, et (c) $P_{20}R_xS_y/C_3$; (b) et (d) sont les distributions de taille de pore correspondantes, respectivement.

La figure 3 montre des images TEM (HRTEM) à haute résolution typiques du CMK-3, $P_{20}R_0S_{30}/C3$ et $P_{20}R_{10}S_{15}/C3$. Les images TEM confirment que CMK-3 est une mésostructure hautement ordonnée qui présente une structure de réplique inverse du modèle SBA-15 (figure 3 (a) vue latérale et (encart) vue en coupe). Les images montrent également clairement que les NP Pt - SnO_2 sont bien dispersés sur CMK-3 avec des structures de pores internes discernables (figure 3 (b)). De plus, après la dispersion de Pt - RuO_4 - SnO_2 NPs sur le support en matériau de carbone, tous les NP sont uniformément répartis à l'intérieur des pores de CMK-3 sans agrégation notable (figure 3 (c)). Sur la base de ces observations, il peut être déterminé que la taille moyenne des particules de $\sim 3-5$ nm des NP en alliage métallique est cohérente avec celle calculée à partir de l'équation de Scherrer (tableau 1). Les images SEM à faible et à fort grossissement des catalyseurs CMK-3 chargés de Pt sont illustrées à la figure 4. Tous les échantillons présentent une configuration et une taille de pores similaires avec CMK-3, indiquant que la morphologie a été maintenue pendant l'étape de carbonisation et l'élimination ultérieure du modèle de silice SBA-15 sans aucune modification ou altération significative, même à des charges métalliques élevées. La dispersion des nanoparticules peut être clairement observée à partir de l'image à fort grossissement de l'échantillon $P_{20}R_{10}S_{15}/C3$ (figure 3 c). La bonne dispersion des NPs métalliques permet d'éviter l'agglomération des particules et de maintenir une surface active élevée du composite [26]. La présence d'éléments métalliques sur le cadre poreux CMK-3 a été révélée par la cartographie élémentaire EDS (Figure 5), qui indique la quantité souhaitée de métaux. En outre, ils ont également confirmé que les composants métalliques tels que Pt, Sn et Ru étaient dispersés uniformément sur le carbone mésoporeux CMK-3 pour les catalyseurs $P_{20}R_0S_y/C3$ et $P_{20}R_xS_y/C3$.

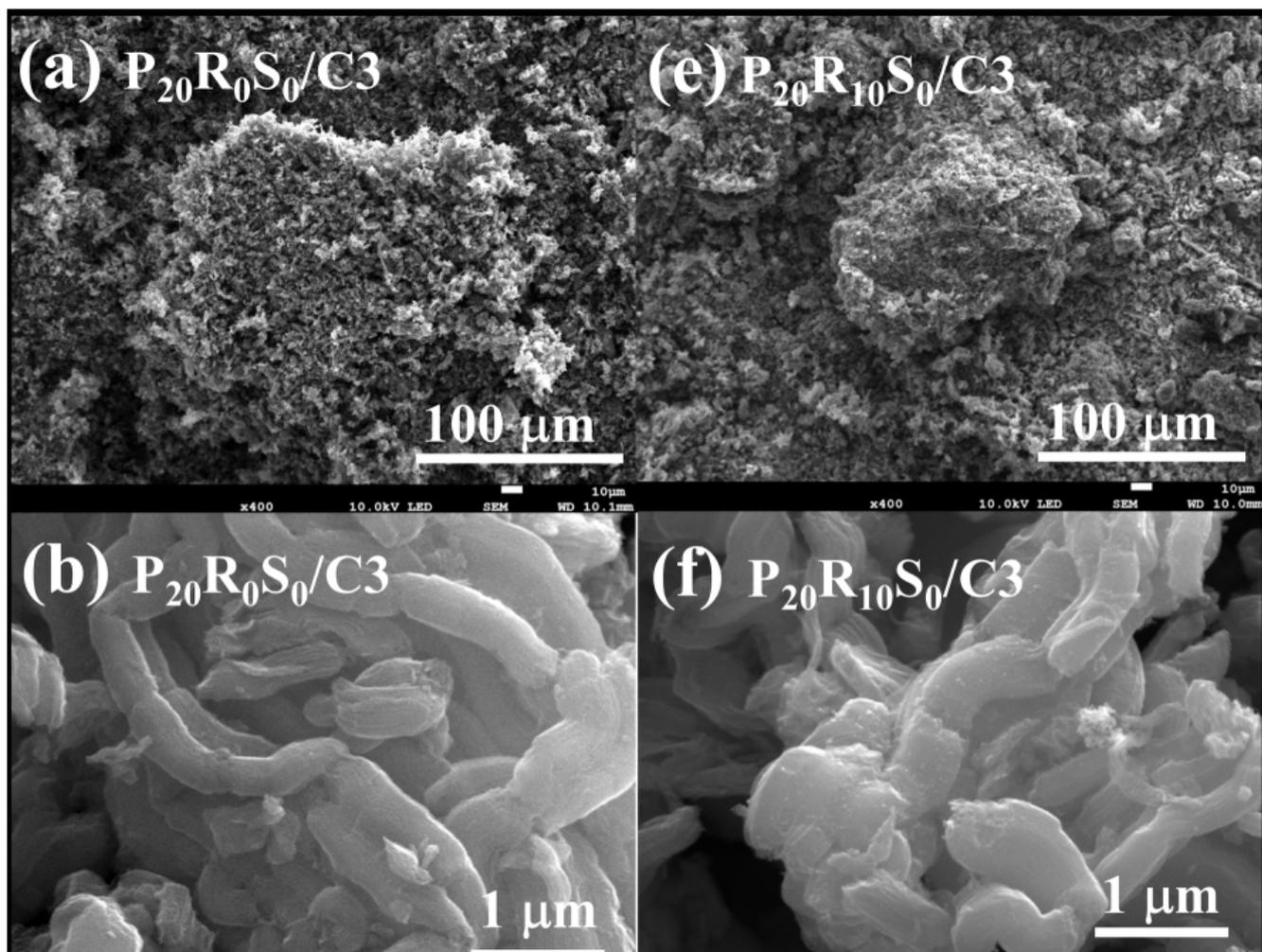


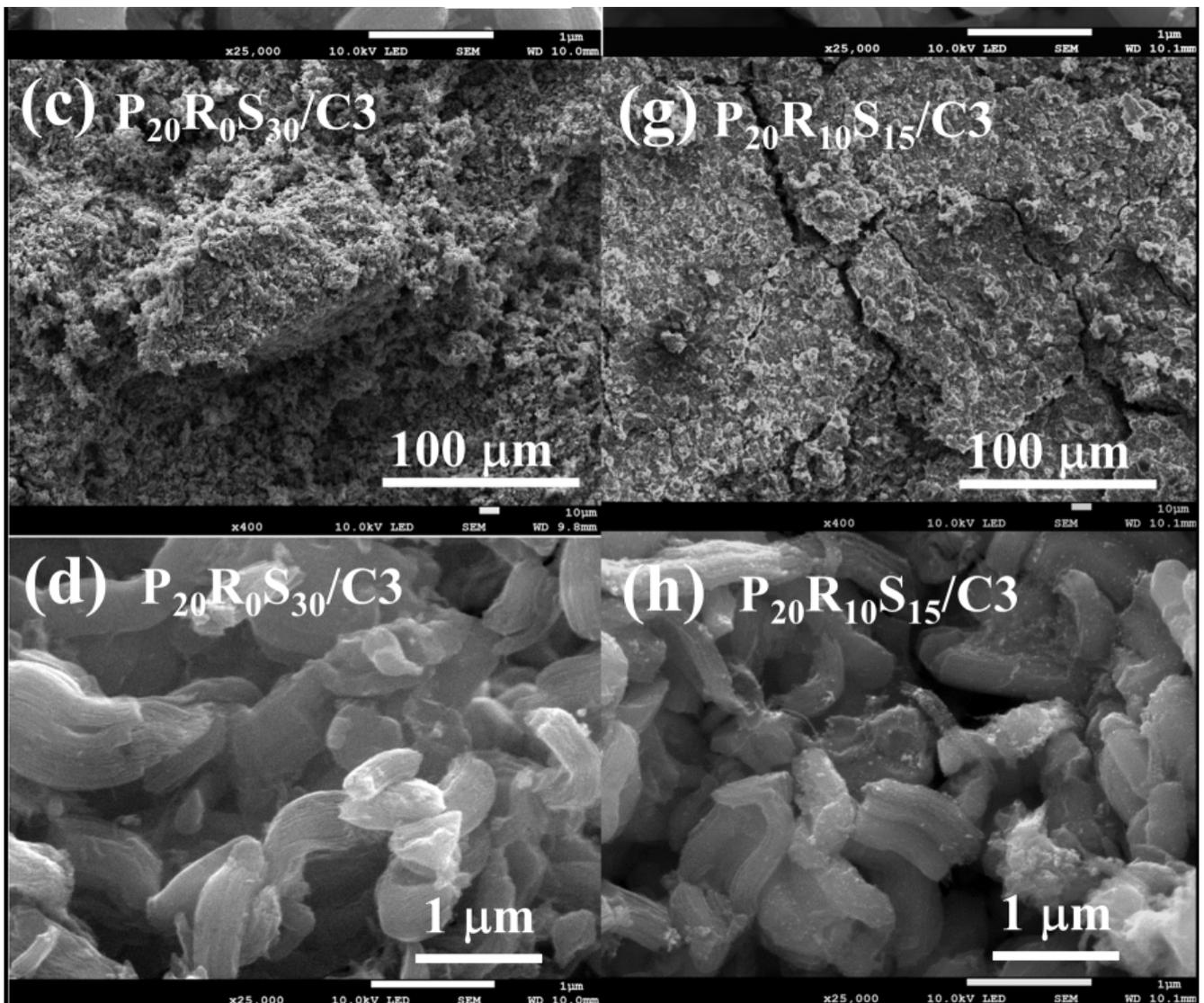


(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_4-5_343_0/jpg/src/tex/figures/fig03.jpg)

Figure 3.

Images TEM des catalyseurs (a) CMK-3, (b) $P_{20}R_0S_{30}/C3$ et (c) $P_{20}R_{10}S_{15}/C3$.

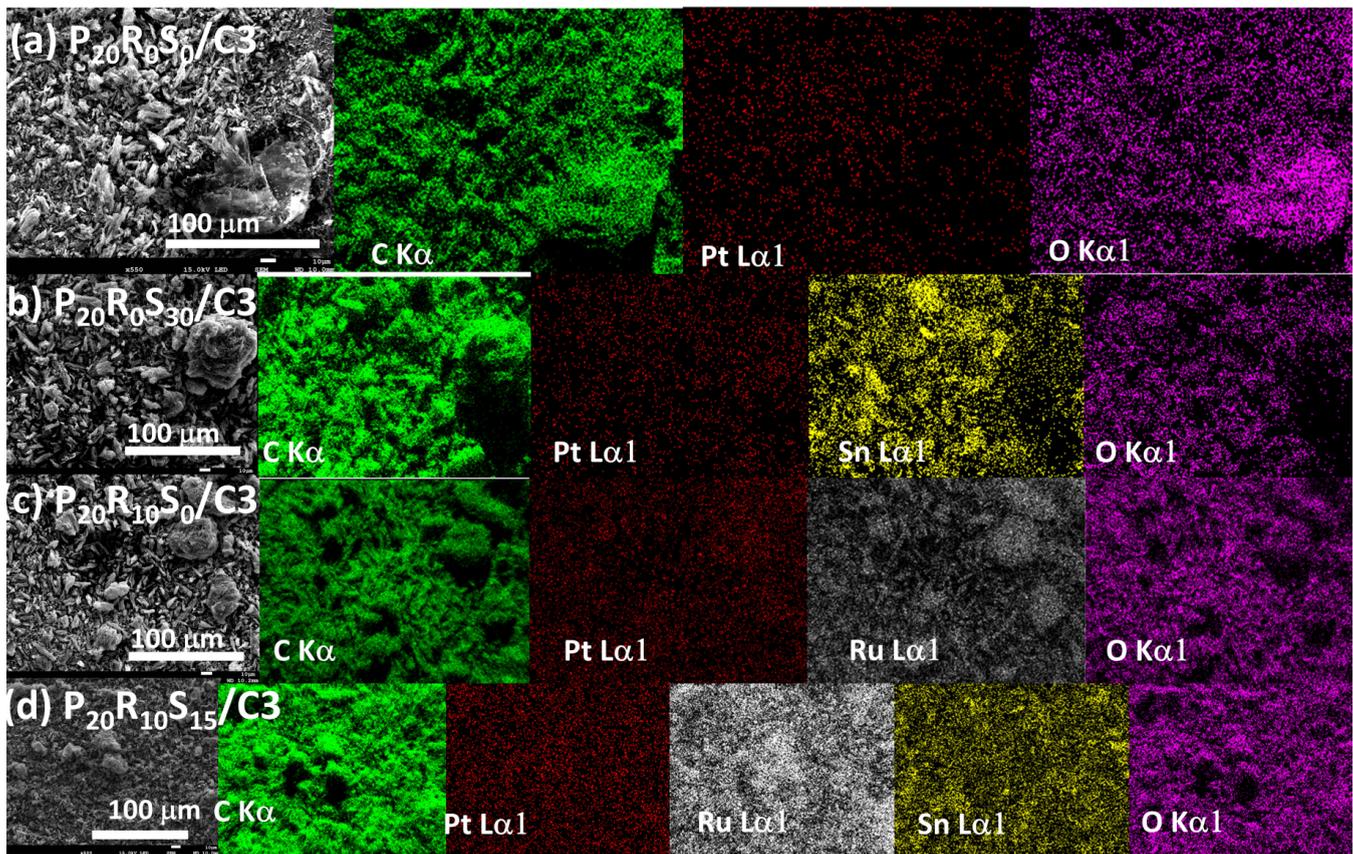




(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_4-5_343_0/jpg/src/tex/figures/fig04.jpg)

Figure 4.

Images SEM de (a, b) $P_{20}R_0S_0/C3$, (c, d) $P_{20}R_0S_{30}/C3$, (e, f) $P_{20}R_{10}S_0/C3$, et (g, h) $P_{20}R_{10}S_{15}/C3$.



(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_4-5_343_0/jpg/src/tex/figures/fig05.jpg)

Figure 5.

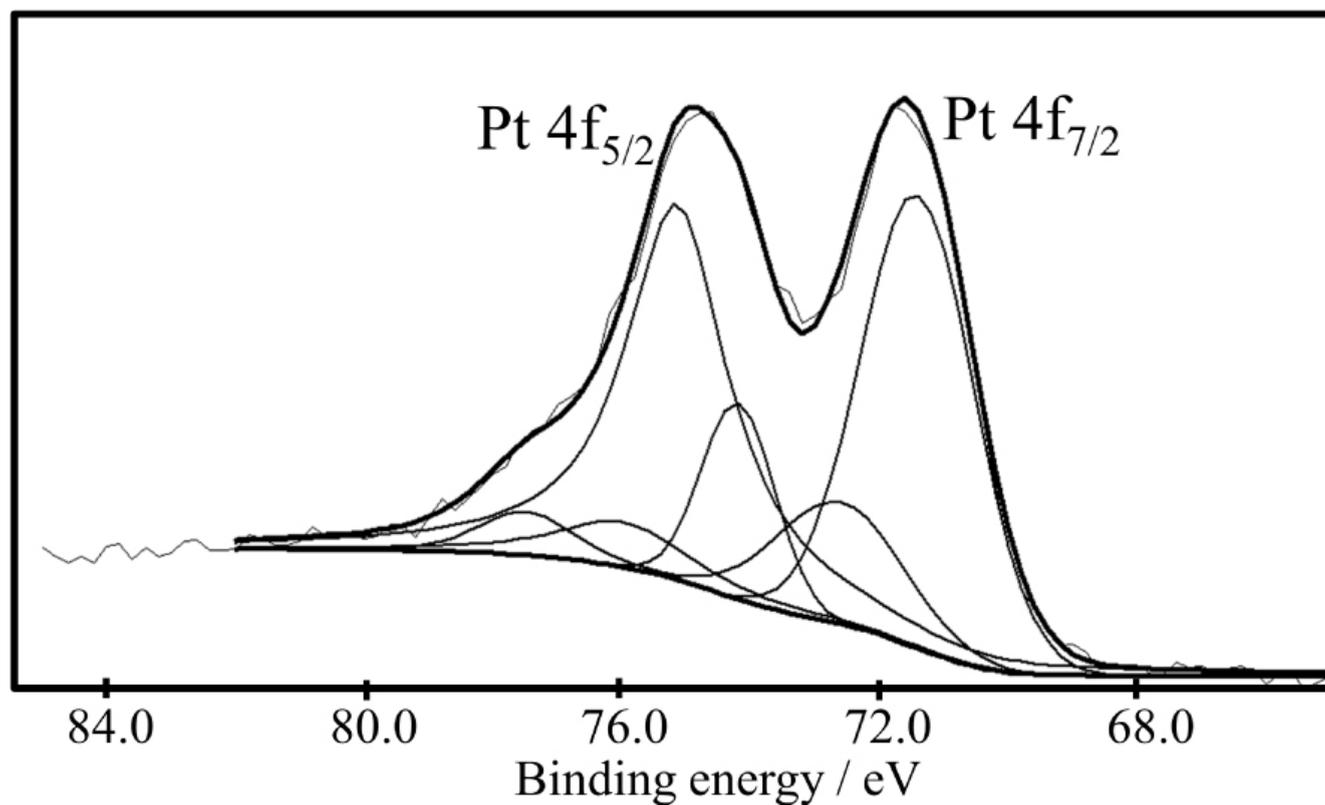
Images cartographiques EDS de (a) $P_{20}R_0S_0/C3$, (b) $P_{20}R_0S_{30}/C3$, (c) $P_{20}R_{10}S_0/C3$, et (d) $P_{20}R_{10}S_{15}/C3$.

Les analyses thermogravimétriques de perte de poids des catalyseurs $P_{20}R_0S_y/C3$ et $P_{20}R_xS_y/C3$ enregistrées par des expériences TGA sous atmosphère d'air sont présentées sur les figures supplémentaires S1a et S1b, respectivement. La perte de poids maximale du CMK-3 vierge s'est produite à environ $600^\circ C$, tandis que la perte de poids maximale des catalyseurs $P_{20}R_0S_y/C3$ et $P_{20}R_xS_y/C3$ s'est produite entre $350^\circ C$ et $450^\circ C$. Ces résultats suggèrent que le Pt – Ru – SnO₂ Les NP sont actives et peuvent potentiellement accélérer la réaction d'oxydation. Comme le montrent les encarts des figures supplémentaires S1a et S1b, le résidu après la décomposition du carbone (CMK-3) s'est avéré être dans la plage de 19 à 48% en poids pour $P_{20}R_0S_y/C3$ et 28 à 51 % en poids de $P_{20}R_{10}S_y/C3$ en tant que la teneur en Sn augmentée, respectivement. Le pourcentage de poids résiduel représente approximativement le poids total de Pt, Ru et Sn, ce qui est cohérent avec les résultats de la cartographie EDS.

3.2. Effet du rapport Sn sur les états chimiques du catalyseur

XPS a été utilisé pour examiner les états chimiques des éléments, leur contenu et les états de valence. La figure 6 montre les pics XPS Pt 4f du catalyseur $Pt_{20}/C3$. La déconvolution du doublet Pt 4f XPS ($4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$) donne lieu à deux paires de pics, correspondant respectivement aux atomes dominants Pt^0 et à un plus petit nombre d'ions Pt (II) de surface. Les principaux pics avec des énergies de liaison plus faibles à 71,4 eV ($4f_{7/2}$) et 75,1 eV ($4f_{5/2}$) peuvent être attribués à la valence nulle Pt (Pt^0), et les pics déconvolués à 72,2 et 76,0 eV et à 74,0 et 77,5 eV peuvent être affectés à Pt dans les 2^+ et 4^+ états d'oxydation, respectivement [27]. Le pic Pt trouvé dans son état de valence zéro et celui trouvé sous sa forme ionique sont le plus souvent assignés comme phases $Pt(OH)_2$ et PtO_2 et / ou $Pt - O - Sn$ [28 , 29 , 30]. La figure 7 montre les pics XPS Pt 4f des $P_{20}R_0S_y/C3$ (Sn wt% = 0, 10, 20, 30) et $P_{20}R_{10}S_y/C3$ (Sn wt% = 0, 10, 15 , 20) catalyseurs. Il est clair que le pic global de Pt se déplace légèrement vers une énergie de liaison plus faible suite à l'inclusion de Sn NPs, c'est-à-dire que le « y » Les valeurs augmentent dans $P_{20}R_0S_y/C3$ et $P_{20}R_{10}S_y/C3$. Ce changement suggère également que l'alliage de Pt avec Sn peut modifier la structure électronique de Pt en raison de la déformation du réseau et du transfert de charge [31]. Comme on le voit sur la figure 7, l'augmentation de la teneur en Sn a tendance à réduire Pt d'un état oxydé à un état métallique à la fois dans $P_{20}R_0S_y/C3$ et $P_{20}R_{10}S_y/C3$. Ce résultat est cohérent avec la suggestion de Zhou, selon laquelle l'interaction entre Pt et SnO₂ Les NP peuvent empêcher l'oxydation de la surface du Pt, ce qui conduit à des liaisons Pt – O. En outre, le résultat suggère que

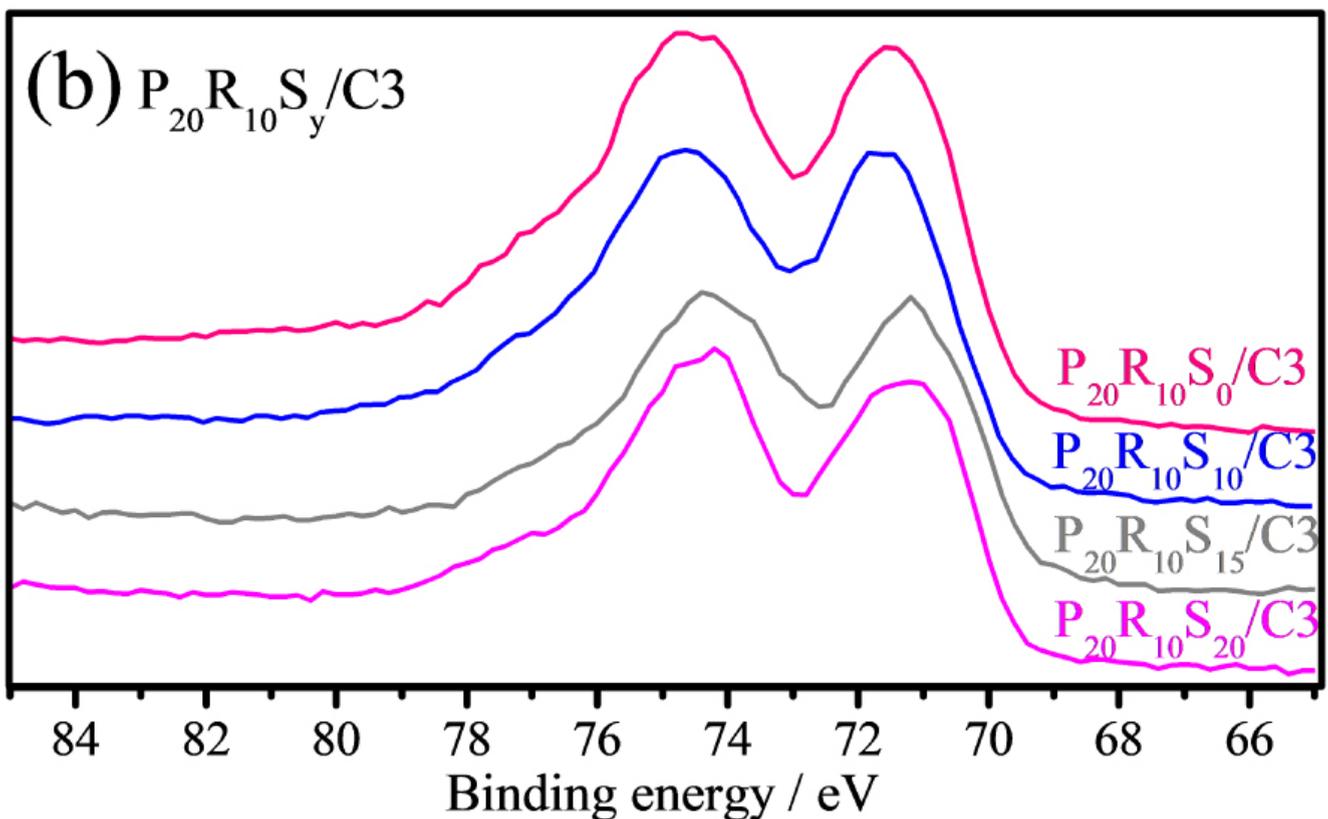
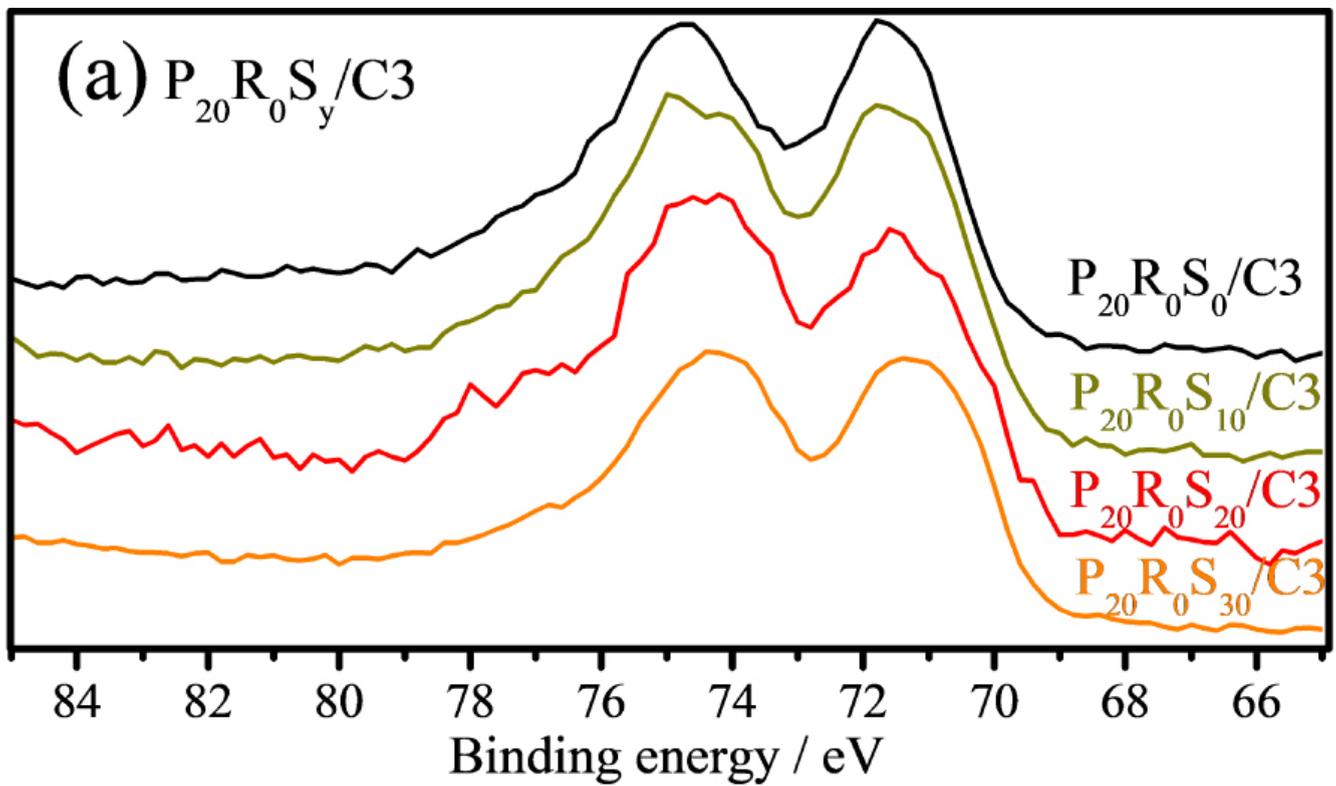
Pt peut être utilisée de manière plus efficace en augmentant la teneur en Sn à la fois P₂₀R₀S_y/C3 et P₂₀R₁₀S_y/C3. En bref, les résultats XPS suggèrent qu'une activité catalytique plus élevée peut être obtenue avec une teneur en Sn plus élevée dans le catalyseur.



(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_4-5_343_0/jpg/src/tex/figures/fig06.jpg)

Figure 6.

Déconvolution du pic Pt 4f de P₂₀R₀S₀/C3.

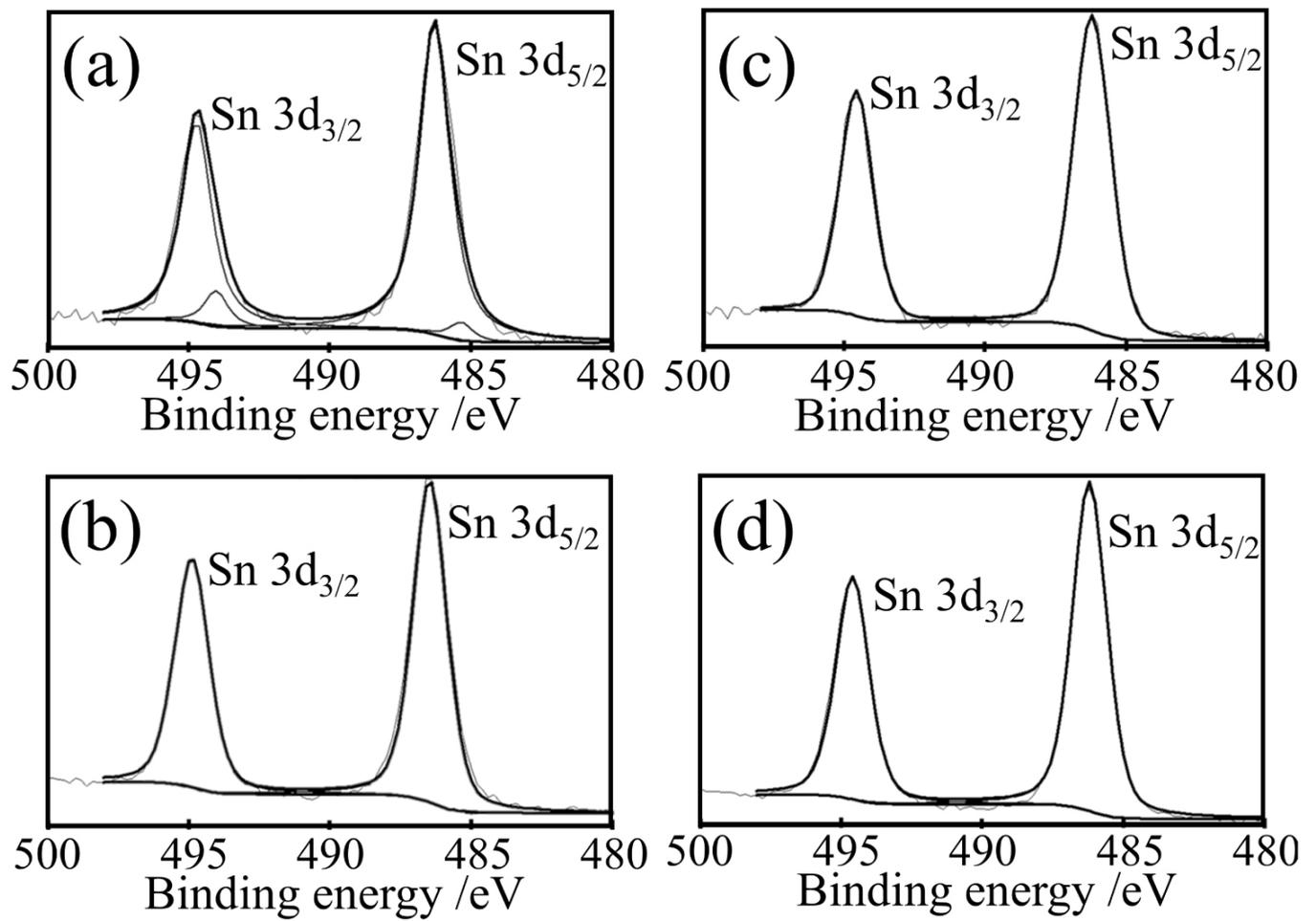


(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_4-5_343_0/jpg/src/tex/figures/fig07.jpg)

Figure 7.

XPS Pt 4f pics des catalyseurs (a) $P_{20}R_0S_n/C3$ et (b) $P_{20}R_{10}S_y/C3$.

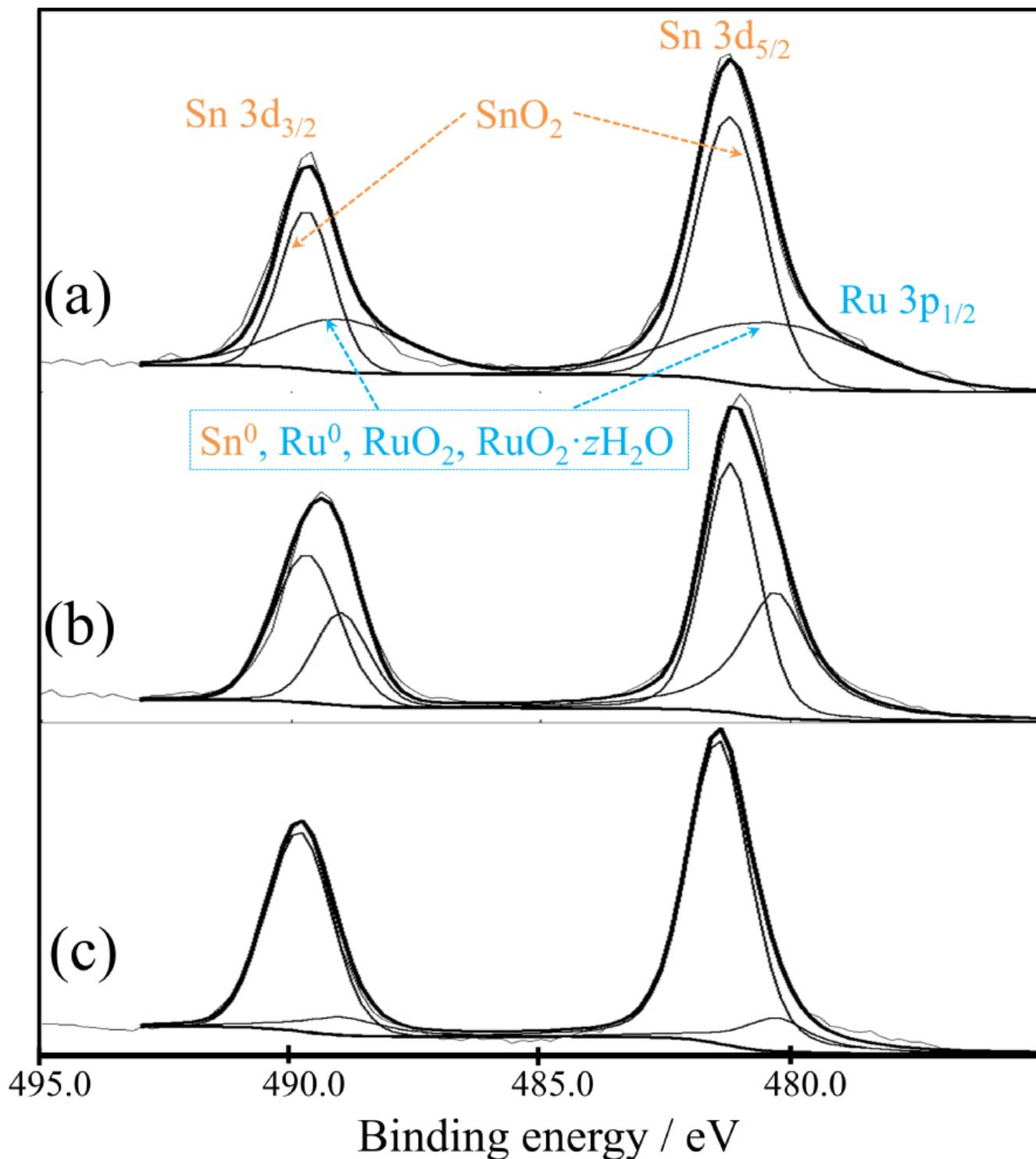
Les états chimiques de Sn dans le catalyseur ont également été examinés par XPS, comme le montrent les figures 8 et 9. La figure 8 montre les pics de déconvolution des pics 3d XPS Sn de la $P_{20}R_0S_y/C3$ (% en poids Sn = 10, 15, 20, 30) des catalyseurs. Les spectres Sn 3d présentent clairement des doublets intenses attribuables aux $3d_{3/2}$ (494,7 eV) et $3d_{5/2}$ (486,4 eV), indiquant la présence de Sn^{4+} dans SnO_2 [32, 33, 34]. Il est clair que l'état métallique de l'étain (Sn^0) n'apparaît que dans $P_{20}R_0S_{10}/C3$. Une nouvelle augmentation de la teneur en Sn conduirait à une plus grande quantité de SnO_2 , ce qui est conforme à nos attentes en raison des modèles XRD précédemment rapportés [6]. En outre, les études XPS sur les catalyseurs $P_{20}R_{10}S_{10}/C3$ sont également en accord avec cette découverte.



(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_4-5_343_0/jpg/src/tex/figures/fig08.jpg)

Figure 8.

XPS Sn Déconvolutions de pointe 3d de (a) P₂₀R₀S₁₀/C3, (b) P₂₀R₀S₁₅/C3, (c) P₂₀R₀S₂₀/C3, et (d) Pt₂₀R₀S₃₀/C3.



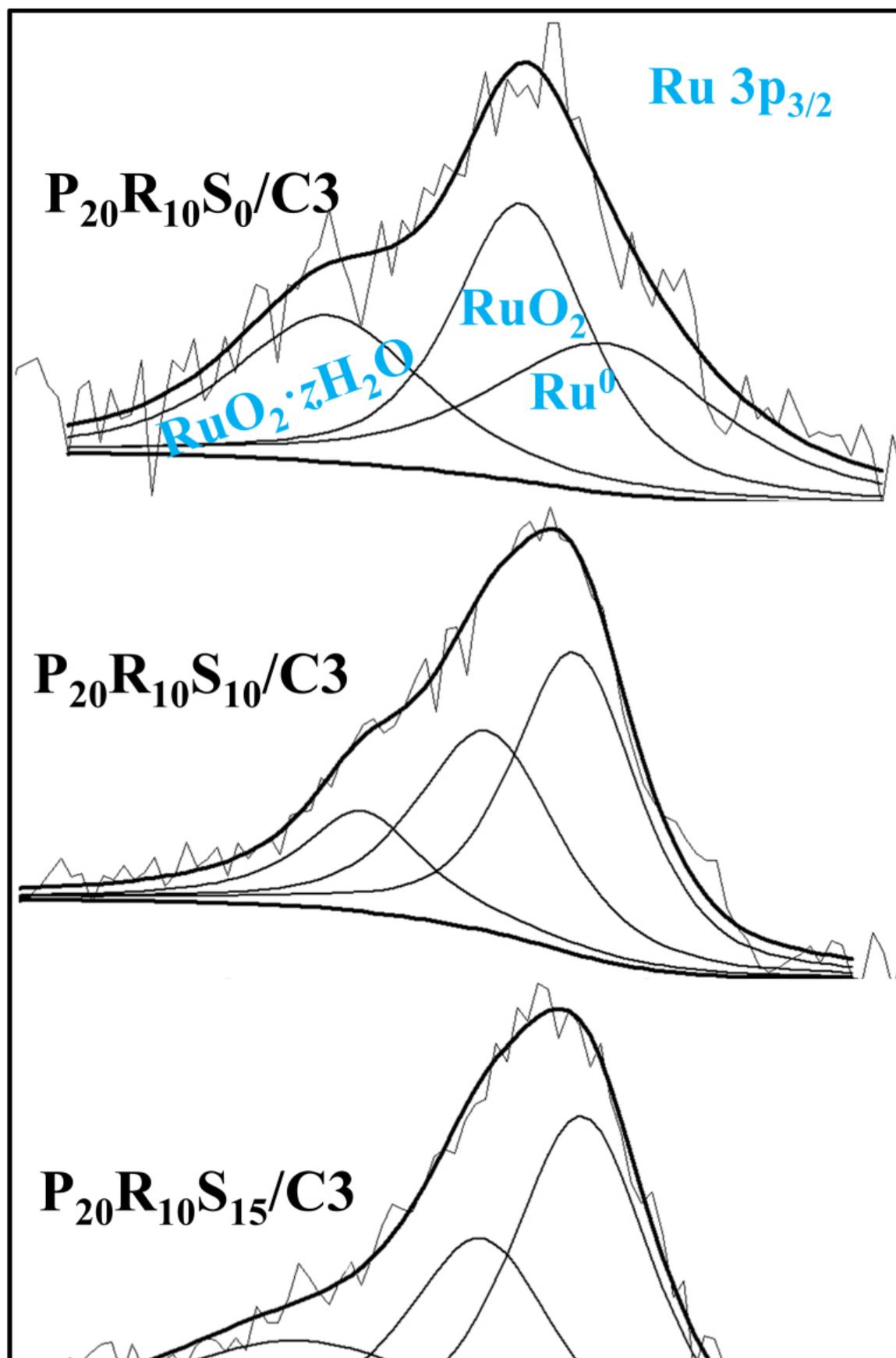
(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_4-5_343_0/jpg/src/tex/figures/fig09.jpg)

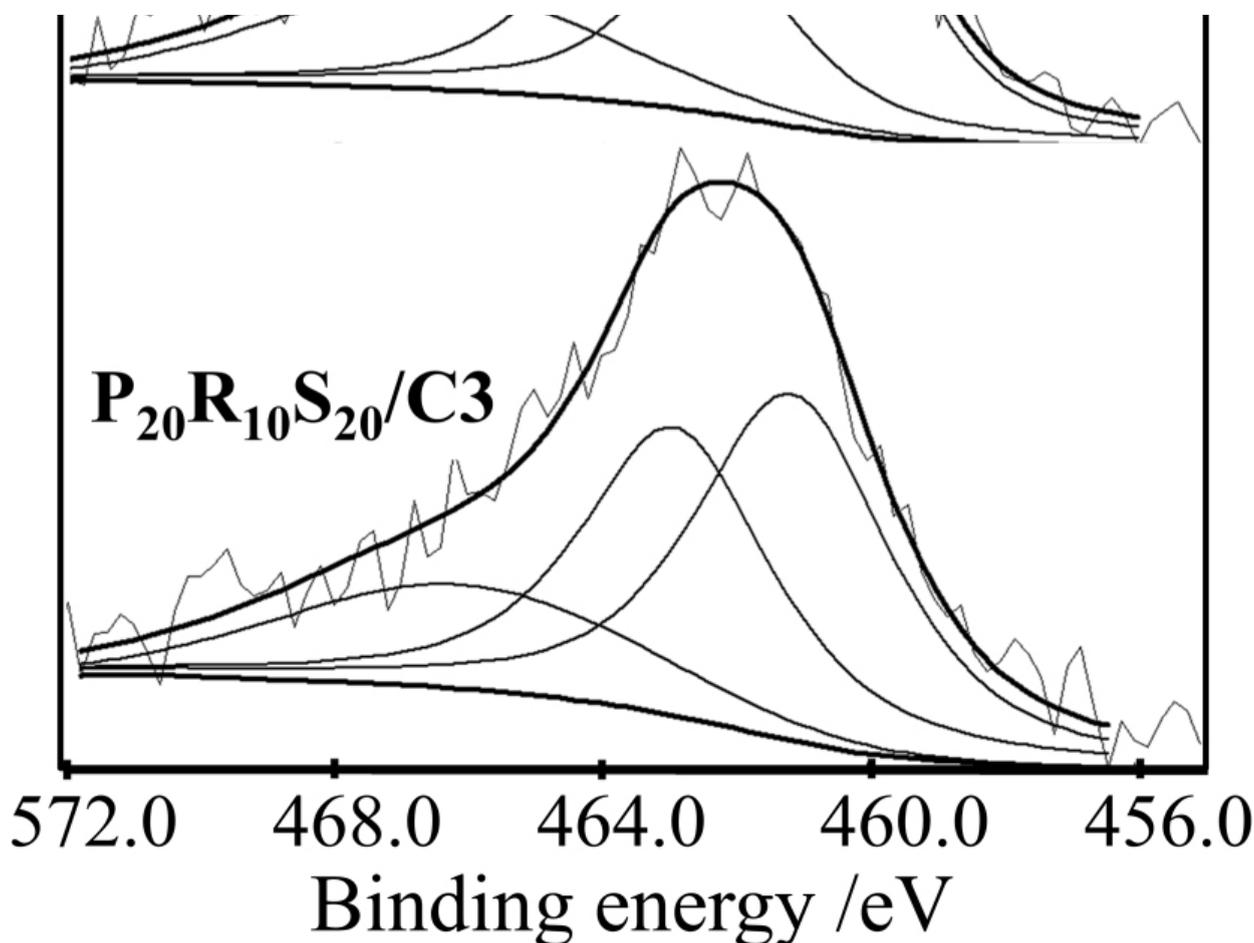
Figure 9.

Pics XPS de (a) P₂₀R₁₀S₁₀/C3, (b) P₂₀R₁₀S₁₅/C3 et (c) P₂₀R₁₀S₂₀/C3.

La figure 9 montre le spectre large XPS avec des énergies de liaison comprises entre 480 et 500 eV, où le spectre Ru 3p_{1/2} chevauche les spectres Sn 3d_{3/2} et Sn 3d_{5/2}. Étant donné que les énergies de liaison de Sn⁰, Ru⁰, RuO₂ et RuO₂·zH₂O (z représente le rapport molaire de l'hydrate) se chevauchent dans cette plage, il est extrêmement difficile de les distinguer avec précision. Pour une comparaison facile, cependant, la paire de pics pointus à 486 et 495 eV peut être attribuée à SnO₂, et une paire de pics larges est désignée pour représenter le mélange de Sn⁰, Ru⁰, RuO₂ et RuO₂·zH₂O, comme le montre la figure 9 a. À l'exception de la phase majeure SnO₂, des phases mixtes sont également présentes dans le catalyseur P₂₀R₁₀S₁₀/C3. De plus, les phases mixtes susmentionnées diminuent à mesure que la teneur en Sn augmente de 10 à 20, comme le montrent les figures 9a -c. En d'autres termes, la tendance décroissante de la présence de Sn⁰ dans P₂₀R₁₀S_y/C3 coïncide avec celle de P₂₀R₀S_y/C3.

L'effet de la teneur en Sn peut également influencer l'état chimique du Ru. A cet effet, des analyses Ru 3p_{3/2} XPS ont également été réalisées pour les catalyseurs P₂₀R₁₀S_y/C3 (figure 10). Il est clair que RuO₂ est la phase majeure dans P₂₀R₁₀S₀/C3, et les phases Ru⁰ et RuO₂ · zH₂O sont équivalentes. L'ajout de 10% en poids de Sn diminue à la fois les phases RuO₂ · zH₂O et RuO₂ tandis que Ru⁰ devient la phase majeure. Ceci est raisonnable étant donné que le potentiel de réduction standard de Ru est supérieur à celui de Sn. En outre, l'addition de 15% en poids et 20% en poids de Sn n'a pas montré des effets évidents sur le Ru⁰ / RuO₂ · zH₂O / RuO₂ ratio. L'oxyde de ruthénium et l'oxyde de ruthénium hydraté sont considérés comme le choix le plus efficace pour générer des groupes OH, qui conduisent à la meilleure tolérance au CO [35 , 36]. Par conséquent, l'ajout de Sn peut annuler l'effet positif de Ru sur la tolérance au CO (voir *infra*).





(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_4-5_343_0/jpg/src/tex/figures/fig10.jpg)

Figure 10.

XPS Ru 3p_{3/2} pics de catalyseurs P₂₀R₁₀S_y/C3.

3.3. Effet du rapport Sn sur l'activité de masse MOR et la tolérance au CO

La figure 11 a montre les courbes CV des échantillons P₂₀R₀S_y/C3 et la figure 11 b les courbes CV des échantillons P₂₀R_xS_y/C3 et commerciaux à 30% en poids Pt/XC-72 dans un milieu acide. milieu méthanol (0,5 M H₂SO₄ et 1 M CH₃OH). Ici, les effets de la teneur en Sn sur les activités catalytiques de P₂₀R₀S_y/C3 (y = 0 à 40% en poids) et P₂₀R₁₀S_y/C3 (y = 0 à 20% en poids) ont été étudiés pour le MOR. Toutes les courbes CV présentent deux pics d'oxydation représentatifs, désignant le courant d'oxydation direct (I_f) ~ 0,6 V et le courant d'oxydation arrière (I_b) ~ 0,4 V. Le I_f résulte de l'oxydation du méthanol sur la surface du catalyseur NP, au cours de laquelle un grand nombre d'espèces contenant de l'oxygène telles que le CO₂ et le CO sont produits. La valeur I_b peut être attribuée à la poursuite de l'oxydation et de l'élimination des espèces carbonées incomplètement oxydées (par exemple, CO) [7]. Ces valeurs actuelles (I_f et I_b) et le I_f/I_b rapport est significativement influencé par le% en poids Sn, comme le montre le tableau 1. Dans l'ensemble, le I_f a augmenté suite à l'ajout de Sn aux systèmes P₂₀R₀S_y/C3 et P₂₀R₁₀S_y/C3. Ces résultats suggèrent que les NP de Pt-SnO₂ fournissent plus de sites actifs MOR que les particules de Pt pures. Les catalyseurs P₂₀R₀S₃₀/C3 et P₂₀R₁₀Sn₁₅/C3 avec 30% en poids et 15% en poids de Sn sont les conditions optimisées pour le P₂₀R₀S_y/C3 et P₂₀R₁₀S_y/C3, respectivement. L'augmentation du% en poids Sn conduit en outre à une légère baisse de la valeur I_f pour les deux systèmes. Ces tendances correspondent à la variation de l'ACS calculée par l'équation de Scherrer, suggérant que les activités MOR de P₂₀R₀S_y/C3 et P₂₀R_xS_y/C3 dépendent fortement de la SSA des NP d'alliage. En outre, le P₂₀R₁₀S_y optimisé/C3 montre l'activité de MOR supérieure à 30% en poids commercial Pt/XC-72, indiquant que P₂₀R₁₀S_y/C3 est un électrocatalyseur compétitif.

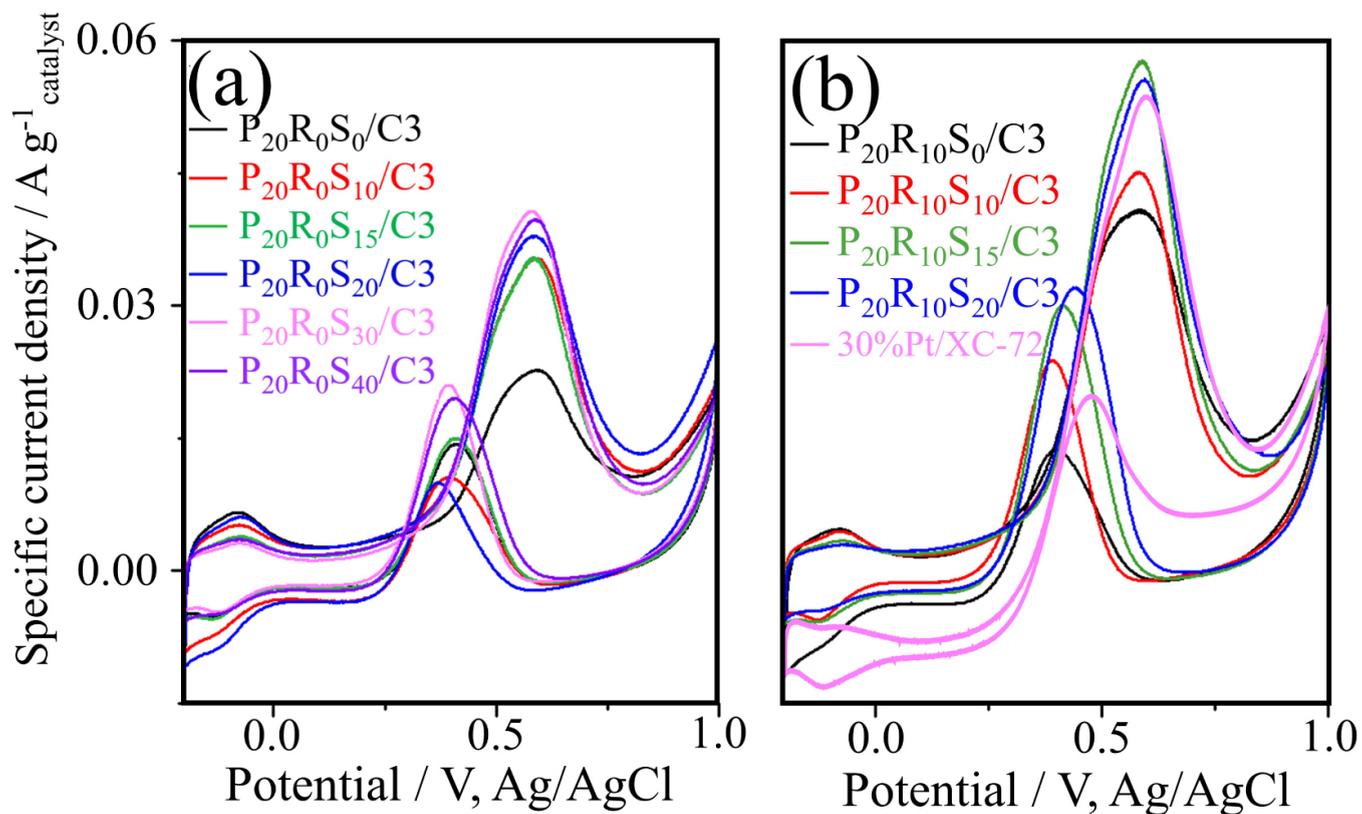
En augmentant la teneur en Sn, des augmentations nettes de la I_f/I_b rapport ont été observées pour les deux types de catalyseurs. Pour les catalyseurs P₂₀R₀S_y/C3, le rapport I_f/I_b a considérablement augmenté de 1,6 à 2,3 suite à l'addition de 10% en poids de Sn. L'augmentation supplémentaire de la quantité de Sn à 15, 20 et 30% en poids n'a conduit qu'à une légère augmentation du rapport (à 2,5, 2,6 et 2,5, respectivement). Notamment, ces observations sont cohérentes avec un mécanisme bifonctionnel [37]. Il a également été rapporté que la différence d'électronégativité induite par la teneur en Sn peut contribuer à une absorption plus faible des intermédiaires carbonés sur la surface de l'alliage Pt [12]. Zhou et coll. suggèrent que SnO₂ peut générer plus de groupes OH, conduisant à une oxydation plus

efficace du CO chimisorbé à l'interface Pt – SnO₂ [38]. Pour les catalyseurs P₂₀R_xS_y/C3, le catalyseur P₂₀R₁₀S₀/C3 présente le plus grand rapport I_f/I_b atteint dans notre étude. L'ajout de 10% en poids de Sn a diminué le $I_{\text{rapport } f/I_b}$ de 2,8 à 1,9. L'augmentation supplémentaire de la quantité de Sn à 15% en poids (c'est-à-dire P₂₀R₁₀S₁₅/C3) a augmenté le rapport I_f/I_b à 2,7, ce qui est presque identique à la valeur analogue pour P₂₀R₁₀S₀/C3. En conséquence, P₂₀R₀S_y/C3 et P₂₀R₁₀S_yLes catalyseurs /C3 démontrent des performances exceptionnelles pour l'activité MOR et la tolérance au CO. En bref, ces résultats suggèrent que Sn peut potentiellement être utilisé pour remplacer Ru dans les catalyseurs à base de Pt afin d'améliorer l'activité MOR.

Bien que le rapport I_f/I_b ait nettement augmenté suite à l'ajout de Sn (par exemple, P₁₀R₀S_y/C3), les valeurs I_b ont également légèrement augmenté, suggérant que davantage d'espèces de CO étaient adsorbées et que la tolérance au CO s'était améliorée. Cependant, il a été précédemment signalé que la co-addition de Ru peut encore augmenter les performances des alliages de Pt [39]. Ainsi, les catalyseurs composites à trois métaux Pt – RuO₂ –SnO₂ ont également été examinés en tant que catalyseurs P₂₀R₁₀S_y/C3 dans cette étude. Les résultats montrent une augmentation évidente de I_b et I_f/I_b lorsque la teneur en Sn augmente. Le rapport I_f/I_b de P₂₀R₁₀S₁₅/C3 (~2,7) n'est second que celui de P₂₀R₁₀S₀/C3 (~2,8), et c'est une grande amélioration par rapport à celui de P₂₀R₀S₀/C3 (~1,6). En bref, les activités MOR des deux métaux P₂₀R₀S_y/C3 et des trois métaux P₂₀R_xS_yLes alliages /C3, comme en témoignent leurs valeurs I_f , ont été améliorés par l'ajout d'une quantité optimale de Sn. De plus, leur tolérance au CO, comme en témoigne le rapport I_f/I_b , est presque identique à celle de P₂₀R₁₀S₀/C3. Comme prévu, cependant, l'ajout de Sn a éliminé l'effet positif de Ru sur la tolérance au CO (voir ci- dessus); ainsi, Pt₂₀Ru₁₀/C3 présente toujours le rapport I_f/I_b le plus élevé observé dans cette étude.

3.4. Effet du rapport Sn sur la stabilité à long terme et la durabilité cyclique

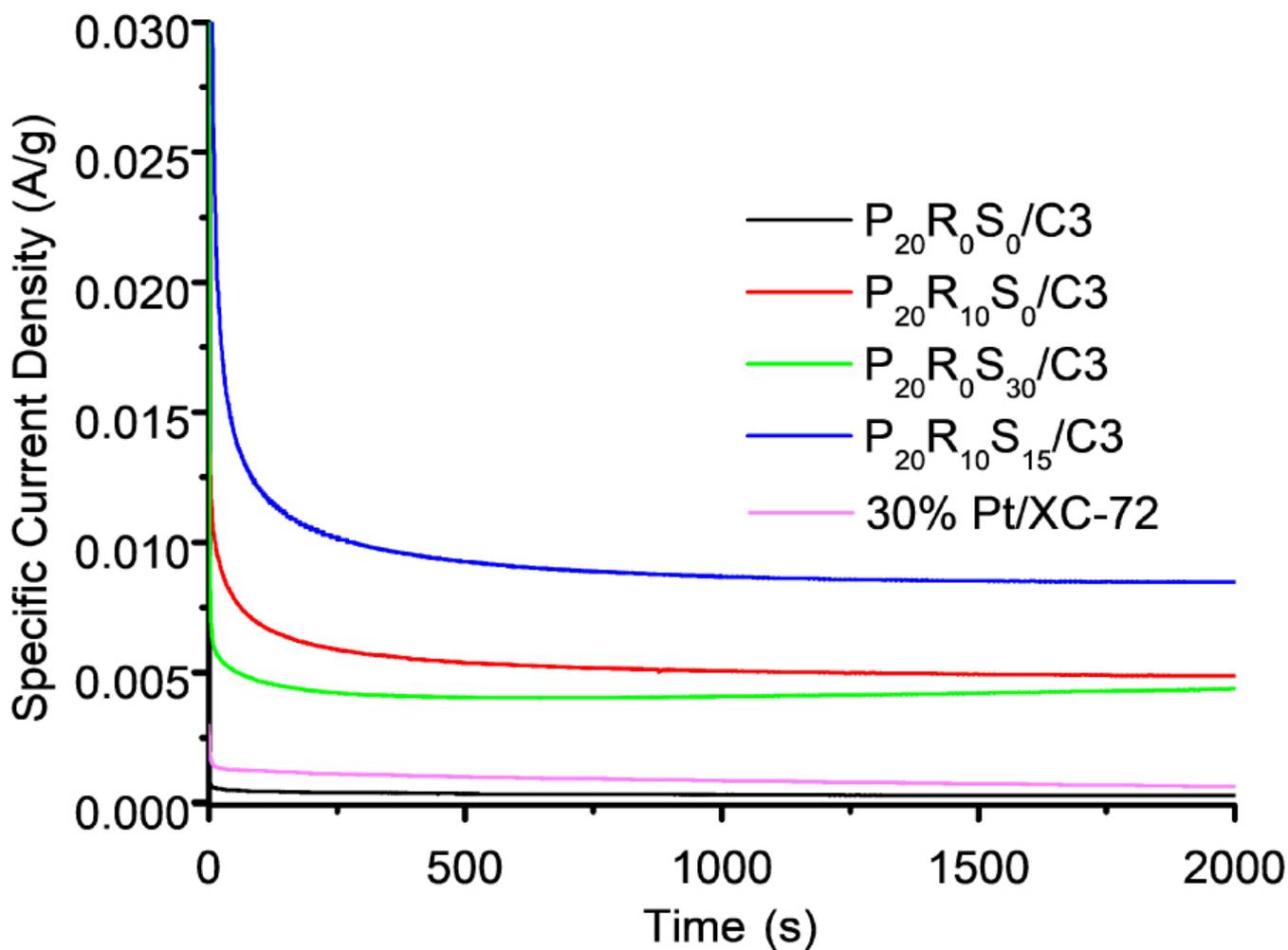
La stabilité à long terme de nos catalyseurs mésoporeux proposés Pt₂₀Ru_xSn_y et 30% en poids Pt / XC-72 commerciaux a été examinée par des mesures chronoampérométriques à un potentiel de crête avant de 0,7 V pendant 2000 s dans 0,5 M H₂SO₄ et 1 M CH₃OH. La figure 12 montre les courbes de densité de courant spécifique en fonction du temps ($I - t$). Les densités de courant des P₂₀R₀S₀/C3, P₂₀R₀S₃₀/C3, P₂₀R₁₀/C3 et P₂₀R₁₀S₁₅/C3 à 2000 s sont 1 mA / g, 4 mA / g, 5 mA / g et 9 mA / g, respectivement. La stabilité à long terme de P₂₀R₀S₃₀/C3, P₂₀R₁₀/C3 et P₂₀R₁₀S₁₅/C3 est évidemment meilleure que celle de 30% en poids de Pt / XC-72 du commerce (figure 12). Bien que P₂₀R₀S₀/C3 atteigne l'état stationnaire immédiatement après le début de la réaction, les densités de courant des trois autres catalyseurs ont légèrement diminué à divers degrés avant de se stabiliser. Cette décroissance rapide initiale peut être attribuée à l'adsorption de produits intermédiaires tels que CO MOR annoncés , CH₃OH annoncés et CHO annoncés pendant le MOR électrochimique [40 , 41]. Le courant a diminué progressivement pendant une période prolongée avant que le pseudo-état stationnaire ne soit atteint; cette désintégration peut être attribuée à adsorbéSO₄²⁻ anions sur la surface du catalyseur, qui peuvent restreindre le MOR [40]. La stabilité inférieure peut également être en partie causée par des NP métalliques plus gros et / ou agglomérés sur le support en carbone. Dans des conditions d'oxydation anodique en milieu acide, la dégradation des performances catalytiques découle généralement de la tendance à l'agrégation de NP de métal noble due à la maturation d'Ostwald [42 , 43].



(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_4-5_343_0/jpg/src/tex/figures/fig11.jpg)

Figure 11.

Courbes cycliques voltamogramme mesurées pour (a) P₂₀R₀S_y/C3 et (b) P₂₀R_xS₁₀/C3 et Pt/XC-72 en utilisant 0,5 M H₂SO₄/1 M de solutions d'électrolyte de méthanol.



(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_4-5_343_0/jpg/src/tex/figures/fig12.jpg)

Figure 12.

Courbes chronoampérométriques de P₂₀R₀Sn₀/C3 (noir), P₂₀R₁₀S₀/C3 (rouge), P₂₀R₀S₃₀/C3 (vert), P₂₀R₁₀S₁₅/C3 (bleu) et Pt/XC-72 (rose).

Parmi tous ces catalyseurs, seul P₂₀R₀S₀/C3 présente une faible durabilité. En raison de l'empoisonnement au CO, P₂₀R₀S₀/C3 présente une forte baisse de sa densité de courant à 1 mA·g⁻¹. L'addition de 30% en poids de Sn (par exemple, P₂₀R₀S₃₀/C3) améliore efficacement la durabilité du catalyseur, où le courant à des tronçons de 2000 4 mA / g. Notamment, cette densité est presque identique à celle obtenue par la composition catalytique bien connue Pt₂₀Ru₁₀ (c'est-à-dire P₂₀R₁₀S₀/C3; 5 mA·g⁻¹ à 2000 s). Bien que P₂₀R₀S₃₀/C3 présente 80% de performance du catalyseur P₂₀R₁₀S₀/C3, le prix du Sn ne représente qu'une fraction (1/114) du coût du métal précieux Ru (Ru: 66 USD / once; Sn: 0,58 USD / once). Compte tenu du prix actuel du Pt (980 USD / once), notre composition proposée pourrait réduire les coûts du catalyseur d'anode jusqu'à 6%. De toute évidence, les résultats suggèrent qu'il est économiquement prudent de remplacer Ru par Sn dans les catalyseurs d'anode DMFC.

De plus, le catalyseur P₂₀R₁₀S₁₅/C3 présente la baisse la plus modérée parmi ces catalyseurs (figure 8). Ce résultat indique que la P₂₀R₁₀S₁₅/C3 catalyseurs ont la plus haute durabilité pour le MOR par rapport aux autres catalyseurs, qui peuvent être dus à l'effet synergique impliquant les Pt, Ru, et atomes de Sn. En raison de l'activation de l'eau interfaciale adsorbée préférentiellement aux sites SnO₂, le catalyseur P₂₀R₁₀S₁₅/C3 présente une résistance supérieure à l'empoisonnement au CO et une densité de courant plus élevée [12]. De plus, une abondance d'oxydes métalliques (c.-à-d. SnO₂ dans cette étude) peut protéger les Pt NP de l'agrégation. Ainsi, les catalyseurs P₂₀R₁₀S₁₅/C3 avec une teneur optimale en Sn ont démontré la meilleure stabilité au cours du MOR.

Enfin, la durabilité cyclique de notre électrocatalyseur proposé et commercial 30% en poids de Pt/XC-72 a également été examinée, comme le montre la figure supplémentaire S2, qui indique que l'activité MOR s'est améliorée de 15% après 500 cycles. Cependant, l'activité MOR du Pt/XC-72 commercial à 30% en poids a été réduite à 40% de sa valeur d'origine. On peut suggérer que notre composition de catalyseur proposée fournit une voie potentielle pour améliorer la durabilité cyclique du DMFC.

4. Conclusions

Le présent travail a démontré avec succès le potentiel de P₂₀S₃₀/C3 et P₂₀R₁₀S₁₅/C3 pour une application en tant qu'anodes DMFC. Les résultats BET et XRD aux petits angles indiquent que le processus de préparation appliqué ici est modéré et peut efficacement disperser les NP d'alliage sur l'armature CMK-3 sans modifier sa mésostructure. Les résultats montrent que XPS réduit Pt a tendance à former en présence de Sn dans les deux P₂₀S_y/C3 et P₂₀R₁₀S_y/C3 catalyseurs C3. Le courant MOR $I_{f-P20R0S30/C3}$ de 0,048 mA / g est deux fois plus élevé que $I_{f-P20R0S0/C3}$ (0,022 mA / g) et même supérieur à $I_{f-P20R10S0/C3}$ (0,039 mA / g). Pour le catalyseur P₂₀R₁₀S_y/C3, le MOR $I_{f-P20R10S15/C3}$ a atteint 0,056 mA / g, ce qui est supérieur aux valeurs analogues pour les catalyseurs bimétalliques P₂₀R₀S₃₀/C3 et P₂₀R₁₀S₀/C3. En ce qui concerne la tolérance au CO, P₂₀R₁₀S₀/C3 présente le plus haut I_f/I_b rapport (2,8) des catalyseurs examinés dans cette étude, bien que P₂₀R₀S₃₀/C3 (2,5) et P₂₀R₁₀S₁₅/C3 (2,7) présentent également des rapports I_f/I_b élevés. Enfin, les tests de stabilité à long terme suggèrent une activité MOR dans l'ordre suivant: P₂₀R₁₀S₁₅/C3 > P₂₀R₁₀S₀/C3 > P₂₀R₀S₃₀/C3 > P₂₀R₀S₀/C3. En bref, cette étude a démontré une composition de catalyseur potentiellement rentable (c.-à-d. P₂₀R₁₀S₁₅ et P₂₀R₁₀S₀) pour remplacer les catalyseurs d'alliage Pt – Ru coûteux pour les applications DMFC. Ces catalyseurs proposés peuvent potentiellement réduire le coût des catalyseurs d'anode DMFC jusqu'à 6%.

Remerciements

Ce travail a été soutenu par le ministère de la Science et de la Technologie de Taïwan (numéros de subvention MOST-108-2221-E-167-009-MY3 et MOST-107-2221-E-167-019-). Les auteurs remercient les services de mesure BET, XRD et SEM / EDS fournis par le Centre de recherche sur l'énergie verte et les matériaux d'ingénierie de l'Université nationale de technologie Chin-Yi (NCUT), Taiwan.

Bibliographie

[1] ZAC Ramli; Catalyseurs à base de **platine** SK Kamarudin **sur divers supports de carbone et polymères conducteurs pour les applications directes de piles à combustible au méthanol: une revue**, *Nanoscale Res. Lett.*, Volume 13 (2018), p. 410 | Article (<https://doi.org/10.1186/s11671-018-2799-4>)

- [2] F. Luo; L. Guo; Q. Zhang; Y. Ling; Z. Yang; SA Grigoriev; H. Cheng **Augmentation de la tolérance au CO et de la stabilité de l'électrocatalyseur Pt supporté sur des nanotubes de carbone sulfonés**, *Int. J. Hydrog. Énergie*, volume 44 (2019), pp. 29671-29679 | Article (<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.084>)
- [3] L. Sztaberek; H. Mabey; W. Beatrez; C. Lore; AC Santulli; C. Koenigsmann **Synthèse Sol-Gel de nanofils d'oxyde de ruthénium pour améliorer l'oxydation du méthanol dans des catalyseurs à nanoparticules de platine supportées**, *ACS Omega*, Volume 4 (2019), pp. 14226-14233 | Article (<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01489>)
- [4] A.-Y. Lo; C.-T. Hung; N. Yu; C.-T. Kuo; S.-B. Liu **Synthèses de matériaux poreux au carbone avec des tailles de pores variées et leurs performances comme supports de catalyseurs lors de la réaction d'oxydation du méthanol**, *Appl. Énergie*, volume 100 (2012), pp. 66-74 | Article (<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.05.043>)
- [5] PN Ross Jr. **La science de l'électrocatalyse sur les surfaces bimétalliques**, Wiley-VCH, New York, 1998
- [6] A.-Y. Lo; Y.-C. Chung; W.-H. Hung; Y.-C. Hsu; CM. Tseng; W.-L. Zhang; F.-K. Wang; C.-Y. Lin **Pt₂₀Ru_xSn_y nanoparticules dispersées sur carbone mésoporeux CMK-3 et leur application dans l'oxydation d'alcools 2 carbonés et d'effluent de fermentation**, *Electrochim. Acta*, volume 225 (2017), pp. 207-214 | Article (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.098>)
- [7] CY Wong; S.-K. Chen; A.-Y. Lo; CM. Tseng; C.-Y. Lin; S.-B. Liu **Rôles des acides organiques pendant la réaction d'extrooxydation sur des électrodes de carbone supportées par Pt dans des piles à combustible au méthanol direct**, *Int. J. Hydrog. Énergie*, volume 38 (2013), pp. 12984-12990 | Article (<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.055>)
- [8] R. Arukula; M. Vinothkannan; AR Kim; DJ Yoo **Effet cumulatif de l'alliage bimétallique, du polymère conducteur et du graphène vers l'électrooxydation du méthanol: un catalyseur d'anode efficace pour les piles à combustible au méthanol direct**, *J. Alloys Compound.*, Volume 771 (2019), p. 477-488 | Article (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.303>)
- [9] K. Ramachandran; M. Vinothkannan; AR Kim; S. Ramakrishnan; DJ Yoo **Alliage bimétallique ultrafin supporté sur oxyde de graphène réduit dopé à l'azote vers l'oxydation liquide-carburant: profil de performances améliorées et de durabilité prolongée**, *Int. J. Hydrog. Énergie*, volume 44 (2019), pp. 21769-21780 | Article (<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.170>)
- [10] M. Watanabe; **Electrocatalyse de S. Motoo par ad-atomes**, *J. Electroanal. Chem. Electrochem interfacial.*, Volume 60 (1975), pp. 267-273 | Article ([https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(75\)80261-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(75)80261-0))
- [11] T. Iwasita **Electrocatalyse de l'oxydation du méthanol**, *Electrochim. Acta*, volume 47 (2002), pp. 3663-3674 | Article ([https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00336-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00336-5))
- [12] Z. Wang; H. Fan; H. Liang; J. Ma; S. Li; Y. Song; R. Wang **Synthèse microfluidique et caractérisation des catalyseurs FePtSn / C avec des performances électro-catalytiques améliorées pour les piles à combustible au méthanol direct**, *Electrochim. Acta*, volume 230 (2017), pp. 245-254 | Article (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.159>)
- [13] Y. Gu; G. Wu; XF Hu; DA Chen; T. Hansen; H.-C. z. Loye; Nanoparticules de **Pt – Ru stabilisées par HJ Ploehn PAMAM pour l'électro-oxydation du méthanol**, *J. Power Sources*, Volume 195 (2010), pp. 425-434 | Article (<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.07.044>)
- [14] Y. Li; C. Liu; Y. Liu; B. Feng; L. Li; H. Pan; W. Kellogg; D. Higgins; **TiO dopé au G. Wu Sn₂carbone modifié pour supporter les catalyseurs d'anode Pt pour les piles à combustible au méthanol direct**, *J. Power Sources*, Volume 286 (2015), pp. 354-361 | Article (<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.155>)
- [15] J. Thepkaew; S. Therdthianwong; A. Therdthianwong; A. Kucernak; N. Wongyao **Rôles promotionnels de Ru et Sn dans les catalyseurs mésoporeux PtRu et PtRuSn vers l'électrooxydation de l'éthanol**, *Int. J. Hydrog. Énergie*, volume 38 (2013), pp. 9454-9463 | Article (<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.038>)
- [16] WJ Zhou; B. Zhou; WZ Li; ZH Zhou; SQ Song; GQ Sun; Q. Xin; S. Douvartzides; M. Goula; P. Tsiakaras **Comparaison des performances de piles à combustible à alcool direct à basse température avec différents catalyseurs d'anode**, *J. Power Sources*, Volume 126 (2004), pp. 16-22 | Article (<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.08.009>)
- [17] S. Ramakrishnan; M. Karuppanan; M. Vinothkannan; K. Ramachandran; OJ Kwon; **Nanoparticules DJ Yoo Ultrafine Pt stabilisées par MoS₂/ Oxyde de graphène réduit dopé N comme électrocatalyseur durable pour les réactions d'oxydation d'alcool et de réduction d'oxygène**, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, volume 11 (2019), p.

- [18] A. Chakravarty; K. Bhowmik; A. Mukherjee; G. De **Cu₂O nanoparticules ancrées sur une nanoparticule de graphite à fonction amine: un catalyseur potentiel réutilisable**, *Langmuir*, Volume 31 (2015), pp. 5210-5219 | Article (<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b00970>)
- [19] L. Xin; F. Yang; S. Rasouli; Y. Qiu; Z.-F. Li; A. Uzunoglu; C.-J. Soleil; Y. Liu; P. Ferreira; W. Li; Y. Ren; LA Stanciu; J. Xie **Comprendre l'ancrage des nanoparticules de Pt sur des supports de graphène par fonctionnalisation de surface**, *ACS Catalysis*, Volume 6 (2016), pp. 2642-2653 | Article (<https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02722>)
- [20] A. Stein; Z. Wang; MA Fierke **Fonctionnalisation de matériaux en carbone poreux avec une architecture de pores conçue**, *Adv. Mater.*, Volume 21 (2009), pp. 265-293 | Article (<https://doi.org/10.1002/adma.200801492>)
- [21] H. Chang; SH Joo; C. Pak **Synthèse et caractérisation du carbone mésoporeux pour les applications de piles à combustible**, *J. Mater. Chem.*, Volume 17 (2007), pp. 3078-3088 | Article (<https://doi.org/10.1039/b700389g>)
- [22] Q. Il; Y. Shen; K. Xiao; J. Xi; X. Qiu **Electro-oxydation d'alcool sur nanofeuille de platine – céria / graphène en solutions alcalines**, *Int. J. Hydrog. Énergie*, volume 41 (2016), pp. 20709-20719 | Article (<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.205>)
- [23] L. Wang; T. Qi; Y. Zhang; J. Chu **Morphosynthesis voie vers des microsphères SBA-15 à grands pores, microporeux mésoporeux** *Mater.*, Volume 91 (2006), pp. 156-160 | Article (<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.11.042>)
- [24] R. Ryoo; SH Joo; M. Kruk; M. Jaroniec Charbons **mésoporeux commandés**, *Adv. Mater.*, Volume 13 (2001), pp. 677-681 | Article ([https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200105\)13:9<677::AID-ADMA677>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200105)13:9<677::AID-ADMA677>3.0.CO;2-C))
- [25] A.-Y. Lo; Y.-C. Chung; W.-H. Hung; Y.-C. Hsu; CM. Tseng; W.-L. Zhang; F.-K. Wang; C.-Y. Lin **Pt₂₀Ru_xSn_y nanoparticules dispersées sur carbone mésoporeux CMK-3 et leur application dans l'oxydation d'alcools 2 carbones et d'effluent de fermentation**, *Electrochim. Acta*, volume 225 (2017), pp. 207-214 | Article (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.098>)
- [26] F. Wu; R. Huang; D. Mu; X. Shen; B. Wu **Un nouveau composite avec Fe hautement dispersé₃O₄ nanocristaux sur carbone mésoporeux ordonné comme anode pour les batteries lithium-ion**, *J. Alloys Compound.*, Volume 585 (2014), pp. 783-789 | Article (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.007>)
- [27] Y. Xin; J.-g. Liu; Y. Zhou; W. Liu; J. Gao; Y. Xie; Y. Yin; Z. Zou **Préparation et caractérisation de Pt supporté sur graphène avec une activité électrocatalytique améliorée dans une pile à combustible**, *J. Power Sources*, Volume 196 (2011), pp. 1012-1018 | Article (<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.08.051>)
- [28] JE Drawdy; GB Hoflund; SD Gardner; E. Yngvadottir; DR Schryer **Effet du prétraitement sur un catalyseur d'oxyde d'étain platiné utilisé pour l'oxydation de Co à basse température**, *Surface Interface Anal.*, Volume 16 (1990), pp. 369-374 | Article (<https://doi.org/10.1002/sia.740160178>)
- [29] S. Beyhan; JM Leger; F. Kadirgan **Effet synergique prononcé du catalyseur PtSnNi / C de taille nanométrique pour l'oxydation de l'éthanol dans une pile à combustible directe à l'éthanol**, *Appl. Catal. B: Environ.*, Volume 130 (2013), pp. 305-313 | Article (<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.11.007>)
- [30] DF Cox; GB Hoflund; HA Laitinen **XPS enquête sur le platine supporté par l'oxyde d'étain**, *Langmuir*, Volume 1 (1985), pp. 269-273 | Article (<https://doi.org/10.1021/la00063a001>)
- [31] JI Talpone; PF Puleston; JJ More; R. Griñó; MG Cendoya **Plateforme expérimentale pour le développement et l'évaluation de systèmes de génération hybride à base de piles à combustible**, *Int. J. Hydrogen Energy*, Volume 37 (2012), pp. 10346-10353 | Article (<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.161>)
- [32] D. Choi; YS Kim; Y. Son **Récupération d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) et de plaque de verre à partir de panneaux TFT-LCD mis au rebut en utilisant une méthode électrochimique et un traitement acide**, *RSC Adv.*, Volume 4 (2014), pp. 50975-50980 | Article (<https://doi.org/10.1039/C4RA11085D>)
- [33] JH Kim; SM Choi; SH Nam; MH Seo; SH Choi; WB Kim **Influence de la teneur en Sn sur les catalyseurs PtSn / C pour l'électrooxydation des alcools en C1 – C3: synthèse, caractérisation et activité électrocatalytique**, *Appl. Catal. B: Environ.*, Volume 82 (2008), pp. 89-102 | Article (<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.011>)

- [34] C.-T. Shen; K.-W. Wang; C.-J. Tseng; K.-R. Lee; Y.-J. Hsueh **La réaction de réduction de l'oxygène de catalyseurs PtSn à support carbone poreux ordonné**, *RSC Adv.*, Volume 6 (2016), pp. 44205-44211 | Article (<https://doi.org/10.1039/C5RA27439G>)
- [35] A. Adeyemo; G. Hunter; PK Dutta **Interaction du CO avec l'oxyde de ruthénium hydraté et développement d'un capteur de CO ambiant chimiorésistif**, *Capteurs Actionneurs B*, Volume 152 (2011), pp. 307-315 | Article (<https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.12.027>)
- [36] DR Rolison; PL Hagans; KE Swider; JW Long **Rôle de l'oxyde de ruthénium hydraté dans les électrocatalyseurs d'anode de pile à combustible au méthanol direct Pt – Ru: l'importance de la conductivité mixte électron / proton**, *Langmuir*, Volume 15 (1999), pp. 774-779 | Article (<https://doi.org/10.1021/la9807863>)
- [37] HA Gasteiger; N. Markovic; PN Ross; EJ Cairns **Electrooxydation au méthanol sur des alliages en vrac platine – ruthénium bien caractérisés**, *J. Phys. Chem.*, Volume 97 (1993), pp. 12020-12029 | Article (<https://doi.org/10.1021/j100148a030>)
- [38] W.-P. Zhou; W. An; D. Su; R. Palomino; P. Liu; MG White; Electrooxydation RR Adzic **du méthanol à SnO_x-Pt interface: une activité accordable des nanoparticules d'oxyde d'étain**, *J. Phys. Chem. Lett.*, Volume 3 (2012), pp. 3286-3290 | Article (<https://doi.org/10.1021/jz3015925>)
- [39] F. Luo; S. Liao; D. Dang; Y. Zheng; D. Xu; H. Nan; T. Shu; Z. Fu **Etain et oxyde binaire de silicium sur le support de carbone d'un électrocatalyseur Pt avec une activité et une durabilité accrues**, *ACS Catalysis*, Volume 5 (2015), pp. 2242-2249 | Article (<https://doi.org/10.1021/cs501429g>)
- [40] J. Jiang; A. Kucernak **Electrooxydation de petites molécules organiques sur catalyseurs de métaux précieux mésoporeux**, *J. Electroanal. Chem.*, Volume 543 (2003), pp. 187-199 | Article ([https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(03\)00046-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(03)00046-9))
- [41] G. Wu; L. Li; J.-H. Li; B.-Q. Xu **Films composites polyaniline-carbone comme supports de particules de Pt et PtRu pour l'électrooxydation du méthanol**, *Carbon*, Volume 43 (2005), pp. 2579-2587 | Article (<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.05.011>)
- [42] Z. Chen; M. Waje; W. Li; Y. Yan **Nanotubes Pt et PtPd sans support comme électrocatalyseurs pour les réactions de réduction de l'oxygène**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Volume 46 (2007), pp. 4060-4063 | Article (<https://doi.org/10.1002/anie.200700894>)
- [43] V. Mazumder; **Synthèse médiée par l'oléylamine de S. Sun de nanoparticules de Pd pour l'oxydation catalytique de l'acide formique**, *J. Am. Chem. Soc.*, Volume 131 (2009), p. 4588-4589 | Article (<https://doi.org/10.1021/ja9004915>)



(<http://www.centre-mersenne.org>)



(<https://www.academie-sciences.fr>)



Mathdoc

(<http://www.mathdoc.fr>)

ISSN: 1631-0748 - e-ISSN: 1878-1543

© 2019-2020 Centre Mersenne (<http://www.centre-mersenne.org>), l'Académie des Sciences (*(chimie)*), et les auteurs