



HAL
open science

Développement de nouveaux matériaux d'électrodes pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau

Caroline Rozain

► **To cite this version:**

Caroline Rozain. Développement de nouveaux matériaux d'électrodes pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2013. Français. NNT : 2013PA112177 . tel-00923169

HAL Id: tel-00923169

<https://theses.hal.science/tel-00923169v1>

Submitted on 2 Jan 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenu le 27/09/2013

par

Caroline ROZAIN

Développement de Nouveaux Matériaux
d'Electrodes pour la Production d'Hydrogène par
Electrolyse de l'Eau

Directeur de thèse :	Pr Pierre MILLET	Université Paris Sud XI, Orsay
Co-encadrants de thèse :	Eric MAYOUSSE	CEA/LITEN/LCPEM, Grenoble
	Dr Nicolas GUILLET	CEA/LITEN/LCPEM, Chambéry
<u>Compositions du jury :</u>		
Président :	Pr Pedro ALMEIDA DE OLIVEIRA	Université Paris Sud XI, Orsay
Rapporteurs :	Pr Boniface KOKOH	Université de Poitiers
	Dr François LAPICQUE	ENSIC, Nancy
Examineurs :	Dr Frédéric JAOUEN	Université de Montpellier
	Dr Nicolas GUILLET	CEA/LITEN/LCPEM, Chambéry
Membres invités :	Eric MAYOUSSE	CEA/LITEN/LCPEM, Grenoble
	Dr Fabien AUPRETRE	CETH ₂ , Paris

Abréviations et symboles

AME	Assemblage Membrane Electrode
CCB	Catalyst Coating Backing
CCM	Catalyst Coating Membrane
CPE	Constant Phase Element
CV	Cyclic Voltametry
CVD	Chemical Vapor Deposition
DOE	Department of Energy
DRX	Diffraction des Rayons X
DSA	Dimensionnally Stable Anode
ENH	Electrode Normale à Hydrogène
EnR	Energies renouvelables
ERH	Electrode Réversible à Hydrogène
GDE	Gaz Diffusion Electrode
GDL	Gaz diffusion Layer
H _{UPD}	Hydrogen Under Potential Deposition
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
P atm	Pression atmosphérique
PEM	Proton Exchange Membrane
RDH	Réaction de dégagement de l'hydrogène
RDO	Réaction de Dégagement de l'Oxygène
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

Table des matières

Introduction générale.....	9
Chapitre 1 : Contexte, état de l’art et objectifs de thèse	11
Partie A.Enjeux énergétiques et environnementaux	13
Partie B. Techniques de production d’hydrogène	14
B.1. Production d’hydrogène par électrolyse de l’eau	15
B.1.1. Aspects thermodynamiques ¹²	16
B.1.1.1. Rendements	18
B.1.1.1.1. Rendement énergétique.....	18
B.1.1.1.2. Rendement Faradique.....	18
B.1.2. Les différentes techniques de production d’hydrogène par électrolyse de l’eau	19
B.1.2.1. Electrolyse alcaline	19
B.1.2.2. Electrolyse à haute température	19
B.1.2.3. Electrolyse de l’eau à membrane échangeuse de protons.....	20
B.1.2.3.1. Avantages de la technique.....	21
B.1.2.3.2. Inconvénients de l’électrolyse PEM	22
B.1.2.3.3. Panorama des acteurs et des applications	23
B.2. Comparaison des différentes techniques de production d’hydrogène par électrolyse de l’eau	25
Partie C.L’électrolyse PEM de l’eau.....	26
C.1. Description générale	26
C.2. Rôles et propriétés des différents composants d’un électrolyseur PEM	27
C.2.1. Assemblage membrane électrodes (AME).....	27
C.2.1.1. Les électrodes.....	28
C.2.1.1.1. A la cathode : Réaction de dégagement de l’hydrogène	28
C.2.1.1.1.1. Catalyseurs conventionnels à base de métaux nobles.....	29
C.2.1.1.1.2. Remplacement des métaux nobles par des complexes organométalliques	30
C.2.1.1.2. A l’anode	31

C.2.1.1.2.1. Réaction de dégagement de l'oxygène	31
C.2.1.1.2.2. Choix du catalyseur anodique.....	32
C.2.1.1.2.2.1. Catalyseurs multi-métalliques.....	33
C.2.1.1.2.2.1.1. Catalyseurs multi-métalliques développés pour les électrodes stables en dimensionnement.....	33
C.2.1.1.2.2.1.2. Catalyseurs multi-métalliques développés pour les électrodes d'électrolyseurs PEM	34
C.2.1.1.2.2.2. Structures de catalyseurs ou de couches actives innovantes.....	34
C.2.1.1.2.2.3. Catalyseurs supportés.....	35
C.2.1.1.2.2.3.1. Matériaux supports de type carbures métalliques	35
C.2.1.1.2.2.3.2. Matériaux supports sous forme oxyde.....	36
C.2.1.1.2.2.4. Remplacement des métaux nobles	37
C.2.1.1.3. Membrane.....	38
C.2.1.2. Plaques bipolaires et couches de diffusion	38
C.2.1.3. Module d'électrolyse	39
Partie D. Positionnement de l'étude et démarche.....	40
Chapitre 2 : Fabrication et caractérisation des assemblages membrane électrodes (AME).....	44
Partie A. Fabrication des couches actives dans la littérature.....	46
A.1. Les différentes techniques de préparation	46
A.1.1. Formation directe du catalyseur sur la membrane.....	46
A.1.2. Elaboration des couches catalytiques par préparation préalable du catalyseur puis dépôt.....	47
A.1.2.1. Préparation du catalyseur.....	47
A.1.2.1.1. Procédés thermiques.....	47
A.1.2.1.2. Procédés chimiques.....	48
A.1.2.2. Mise en forme du catalyseur.....	48
A.1.2.2.1. Dépôt direct de la couche catalytique : CCM et CCB	49
A.1.2.2.2. Dépôt de la couche catalytique par transfert (« decal methode »).....	49
Partie B. Mise en œuvre et évaluation des techniques de fabrication des couches actives	50

B.1.	Les différentes techniques disponibles au laboratoire	50
B.1.1.	Dépôt manuel par pulvérisation à l'aide d'un pistolet à air comprimé	50
B.1.2.	Dépôt par pulvérisation à air à l'aide d'une machine automatisée	51
B.1.2.1.	L'équipement	51
B.1.2.2.	Adaptation de l'encre au procédé.....	52
B.1.3.	Enduction	53
B.1.4.	Sérigraphie	53
B.2.	Techniques de fabrication retenues	54
B.3.	Préparation des AME.....	55
B.3.1.	Préparation des encres et dépôt des couches catalytiques.....	55
B.3.2.	Assemblage par transfert (« decal methode »).....	57
Partie C. Caractérisations des AME réalisés		57
C.1.	Caractérisations physiques des poudres de catalyseur et des couches actives	58
C.1.1.	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	58
C.1.2.	Diffraction des rayons X	59
C.1.3.	Mesures BET.....	60
C.2.	Caractérisations électrochimiques	61
C.2.1.	Détermination des surfaces actives par voltampérométrie cyclique	61
C.2.2.	Courbes de polarisation - évaluation des performances et des droites de Tafel. 64	
C.2.2.1.	Courbes de polarisation.....	64
C.2.2.2.	Tracé des droites de Tafel à partir de l'évolution de la densité de courant en fonction de la surtension ¹⁴⁵	67
C.2.3.	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ¹⁵⁴	68
C.2.3.1.	Tracé des droites de Tafel à partir de l'évolution des résistances de polarisation en fonction de la surtension.....	70
C.2.4.	Utilisation d'une électrode de référence interne pour décorrélérer les contributions anodiques et cathodiques	71
C.2.4.1.	Description de l'électrode de référence interne	71
C.2.4.2.	Mesure des surtensions anodiques et cathodiques	73
C.3.	Protocole de test en cellule d'électrolyse	75
C.3.1.	Description d'une cellule d'électrolyse.....	76
C.3.2.	Description du banc de tests.....	77
C.3.3.	Conditions opératoires.....	79
Partie D. Conclusion		80

Chapitre 3 : Etude des caractéristiques et performances des assemblages membrane électrodes.....81

Partie A. Impact de la composition des anodes sur les performances des électrolyseurs PEM..... 83

A.1. Anodes à base d'oxyde d'iridium pur.....	85
A.1.1. Préparation des AME testés	85
A.1.2. Courbes de polarisation et reproductibilité	85
A.1.3. Mise en évidence d'un seuil de chargement en catalyseur critique	86
A.2. Anodes innovantes : utilisation de particules de titane comme support de catalyseur	88
A.2.1. Etude préliminaire	88
A.2.2. Préparation des AME testés	89
A.2.3. Courbes de polarisation et reproductibilité	90
A.3. Mise en relation des performances avec les images MEB	93
A.4. Conclusions	97

Partie B. Mise en relation de deux méthodes électrochimiques pour en déduire un mécanisme possible de la RDO..... 98

B.1.1. Ecriture des équations cinétiques	98
B.1.2. Etude cinétique complète sur un AME avec une anode d'IrO ₂ pur	100
B.1.3. Influence de la composition anodique sur la cinétique de la réaction de dégagement de l'oxygène.....	106

Partie C. Développement d'un modèle empirique..... 110

C.1. Evolution de la surface active des anodes en fonction du chargement.....	110
C.2. Evolution des surtensions en fonction de la composition de l'anode.....	116

Partie D. Cathodes innovantes à base de complexe de cobalt 120

D.1. Analyse des travaux précédemment réalisés : principe de fonctionnement et limitations	120
D.1.1. Détermination par voltampérométrie cyclique des potentiels d'oxydo-réduction des différents états d'oxydation du complexe.....	120
D.1.2. Fonctionnalisation du complexe sur du carbone Vulcan® : tests en cellule d'électrolyse	122

D.2.	Préparation des assemblages membranes électrodes.....	124
D.2.1.	Calcul du chargement optimal en complexe de cobalt.....	124
D.2.1.1.	Evaluation de l'utilisation du platine dans la couche active cathodique...	125
D.2.1.2.	Equivalence cobalt/platine dans les cathodes	127
D.2.2.	Préparation des AME testés	127
D.3.	Résultats des tests en cellule d'électrolyse	129
D.3.1.	Performances des AME avec une cathode de complexe supporté sur du carbone et une anode d'IrO ₂	129
D.3.2.	Performances des AME avec une cathode de complexe supporté sur du carbone et une anode d'IrO ₂ /Ti.....	132
Partie E. Conclusions.....		133

Chapitre 4 : Perspectives industrielles - étude de la stabilité au cours du temps et essais à l'échelle industrielle.....135

Partie A. Impact de la composition des anodes sur la durée de vie d'un électrolyseur

A.1.	Etat de l'art	137
A.1.1.	Mécanismes de dégradation possibles.....	140
A.1.1.1.	Dégradation des plaques bipolaires et des collecteurs de courant en titane	140
A.1.1.2.	Dégradation de la membrane	141
A.1.1.3.	Dégradation des électrodes	141
A.1.1.3.1.	Dégradation de la cathode.....	142
A.1.1.3.2.	Dégradation de l'anode	142
A.2.	Protocoles de tests et chargements anodiques évalués	143
A.3.	Résultats des tests de durabilité	144
A.3.1.	Influence de la composition de la couche active anodique sur la durée de vie des électrolyseurs	144
A.3.1.1.	Evolution des performances au cours du temps.....	145
A.3.1.2.	Mise en relation des performances avec les images MEB.....	148
A.3.1.2.1.	Anodes à base d'oxyde d'iridium pur	148
A.3.1.2.2.	Anodes IrO ₂ /Ti.....	152

A.3.2. Test de durabilité sur un AME avec une cathode sans platine à base de complexe de cobalt	154
A.3.3. Conclusions	156
Partie B. Essais à l'échelle industrielle	157
B.1. Les moyens d'essais	157
B.1.1. Les monocellules	157
B.1.2. Les bancs de tests et protocoles utilisés	159
B.1.2.1. Université de Paris Sud (UPS)	159
B.1.2.2. Entreprise CETH ₂	160
B.2. Essais sur différentes anodes	161
B.2.1. Les différents AME testés	161
B.2.2. Les résultats en performances	162
B.2.2.1. Mise en évidence de l'importance du conditionnement des AME	162
B.2.2.1.1. Tests réalisés à l'UPS	162
B.2.2.1.2. Tests réalisés à CETH ₂	163
B.2.2.2. Récapitulatif des performances	165
B.3. Tests d'assemblages membrane électrodes avec une cathode « innovante »	166
B.3.1. Préparation des assemblages membranes électrodes	166
B.3.1.1. Présentation de l'imprimante utilisée pour le dépôt des cathodes	167
B.3.1.2. Dépôt des cathodes	167
B.3.2. Résultats des tests réalisés à l'Université de Paris Sud	168
Partie C. Conclusions.....	170
Conclusions et perspectives	172
<i>Annexe 1</i> : Récapitulatif des performances des électrolyseurs PEM présentées dans la littérature	175
<i>Annexe 2</i> : La Voltampérométrie Cyclique	177
<i>Annexe 3</i> : Mesure des surfaces cathodiques à l'aide d'une électrode de référence interne (ERH)	181
<i>Annexe 4</i> : Répertoire des AME testés	185
<i>Annexe 5</i> : Ecriture des équations cinétiques du mécanisme de la RDO	187
<i>Annexe 6</i> : Loi empirique d'évolution des paramètres de fit des spectres d'impédance en fonction du chargement en oxyde d'iridium.....	192
Bibliographie	194

Introduction générale

Face aux doubles contraintes économiques et environnementales liées à la croissance des demandes en énergie, à l'épuisement des ressources de carburants fossiles et aux changements climatiques, il est nécessaire de développer de nouvelles sources d'énergies durables ayant moins d'impact sur l'environnement. Le cycle utilisant l'hydrogène comme vecteur énergétique de substitution est une alternative attractive qui suscite de nombreuses études de recherche et développement.

La quasi-totalité de l'hydrogène est actuellement obtenue par reformage ou gazéification d'hydrocarbures. A long terme, l'électrolyse de l'eau doit devenir la plus importante technologie de production d'hydrogène puisque c'est un mode de production propre (pas d'émission carbone lorsqu'elle est couplée à une source d'énergie renouvelable) qui fournit de l'hydrogène de pureté élevée. Cependant, le développement de l'électrolyse PEM de l'eau est encore limité par le prix de ses composants.

Le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) de Grenoble oriente de plus en plus son activité vers le développement des énergies nouvelles notamment par le biais du Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et les nanomatériaux (LITEN) créé en 2004. Le Laboratoire des Composants pour Piles à combustible, Electrolyse et Modélisation (LCPEM) s'inscrit dans la thématique des énergies nouvelles en développant des cœurs de piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). L'expertise du laboratoire en matière d'élaboration de couches catalytiques pour la fabrication d'assemblages membrane électrodes l'a mené à élargir son champ d'action pour s'orienter vers l'électrolyse PEM de l'eau à basse température.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet AITOILES (Assemblages membrane électrodes InnovanTs pour l'électrolyse PEM de l'eau couplée aux énergies renouvelables) financé par l'ANR (PROGELEC 2011) qui est axé en partie sur la réduction des coûts de production de l'hydrogène en augmentant le rendement et la densité de courant, en collaboration avec l'ICMMO (UPS), l'IC₂MP (Université de Poitiers) et les sociétés CETH₂ et HELION.

Ces travaux portent sur le développement et l'optimisation des matériaux utilisés dans les couches actives des électrodes des électrolyseurs où ont lieu les réactions électrochimiques. Ces réactions nécessitent l'utilisation de catalyseurs, souvent du platine et de l'oxyde d'iridium, qui sont des métaux nobles coûteux. Bien que le coût des assemblages membrane électrodes reste marginal par rapport au coût total d'un système d'électrolyse PEM (10 à 15 % du coût total et 20-25 % du prix du stack), la nécessité de réduire la dépendance aux métaux nobles (réduction du chargement en métaux nobles, substitution partielle ou totale par des matériaux moins onéreux) tout en maintenant un niveau de performance acceptable paraît évidente du fait du caractère limité de ces ressources.

Les problématiques des cathodes, sièges de la réaction de dégagement de l'hydrogène (RDH), sont similaires à celles des piles à combustible. L'architecture et le chargement en platine dans la cathode a donc profité des nombreuses optimisations réalisées dans ce cadre ; les fonctions de catalyse de la RDH et de conduction électronique sont séparées en utilisant des nanoparticules de platine déposées sur un matériau support carboné.

A l'anode, la production d'oxygène (réaction de dégagement de l'oxygène RDO) s'effectue à des potentiels élevés ($> 1,6 \text{ V vs. ENH}$). L'utilisation de supports carbonés n'est pas envisageable car ceux-ci s'oxydent rapidement (formation de CO_2). Des oxydes de métaux nobles (oxydes d'iridium et de ruthénium, oxydes multimétalliques...), sont alors utilisés seuls dans la couche active anodique et servent à la fois de catalyseurs de la RDO et de conducteurs électroniques. Comme ils sont parmi les métaux les plus denses, pour obtenir une continuité électrique de la couche anodique, les chargements doivent être très élevés, de l'ordre de $2\text{-}3 \text{ mg cm}^{-2}$. Cette thèse se propose ainsi de développer de nouveaux matériaux supports stables électrochimiquement et bons conducteurs électroniques pour séparer les fonctions de catalyse et de conduction électronique. Les objectifs sont d'abord d'évaluer l'utilisation du catalyseur et de réduire son chargement, sans perte notable de performances électrochimiques, puis d'étudier les couches actives en présence de support de catalyseur dans un domaine de fonctionnement pour lequel les performances se dégradent.

Après une présentation plus détaillée du contexte énergétique, de la place des électrolyseurs PEM et de leurs limites dans la première partie, le manuscrit se décompose ensuite en trois grands chapitres correspondant aux axes principaux de ces travaux.

Le chapitre 2 présente les techniques de fabrication des assemblages membrane électrodes et les moyens de caractérisation utilisés.

Le chapitre 3 se concentre tout d'abord sur l'étude d'assemblages membrane électrodes (AME) dits de « référence » avec une anode en IrO_2 et une cathode en Pt/C. Les caractérisations électrochimiques de ces AME couvrant une large gamme de chargements en oxyde d'iridium de $0,1$ à $2,2 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$ sont décrites afin d'identifier les différences de comportement en fonction du chargement. Les résultats d'analyse de ces caractérisations sur les anodes d'oxyde d'iridium pur permettent d'établir une valeur de chargement seuil en dessous de laquelle l'utilisation d'un support de catalyseur est nécessaire pour maintenir les performances. L'apport d'un support de catalyseur sur les performances est ensuite évalué par comparaison avec la base de données des anodes d'oxyde d'iridium pur. Les premiers développements concernant le remplacement des métaux nobles à la cathode par des complexes moléculaires de cobalt seront aussi brièvement présentés.

Le chapitre 4 détaille l'impact de la composition des anodes sur la durée de vie des électrolyseurs. Les premiers développements de nos électrodes sur des cellules de taille industrielle sont aussi présentés dans cette partie.

Chapitre 1 : Contexte, état de l'art et objectifs de thèse

Partie A. Enjeux énergétiques et environnementaux	13
Partie B. Techniques de production d'hydrogène	14
B.1. Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau	15
B.1.1. Aspects thermodynamiques.....	16
B.1.1.1. Rendements.....	18
B.1.1.1.1. Rendement énergétique	18
B.1.1.1.2. Rendement Faradique.....	18
B.1.2. Les différentes techniques de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau	19
B.1.2.1. Electrolyse alcaline	19
B.1.2.2. Electrolyse à haute température	19
B.1.2.3. Electrolyse de l'eau à membrane échangeuse de protons.....	20
B.1.2.3.1. Avantages de la technique.....	21
B.1.2.3.2. Inconvénients de l'électrolyse PEM.....	22
B.1.2.3.3. Panorama des acteurs et des applications.....	23
B.2. Comparaison des différentes techniques de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau	25
Partie C. L'électrolyse PEM de l'eau.....	26
C.1. Description générale	26
C.2. Rôles et propriétés des différents composants d'un électrolyseur PEM	27
C.2.1. Assemblage membrane électrodes (AME).....	27
C.2.1.1. Les électrodes.....	28
C.2.1.1.1. A la cathode : Réaction de dégagement de l'hydrogène	28
C.2.1.1.1.1. Catalyseurs conventionnels à base de métaux nobles	29
C.2.1.1.1.2. Remplacement des métaux nobles par des complexes organométalliques	30
C.2.1.1.2. A l'anode	31
C.2.1.1.2.1. Réaction de dégagement de l'oxygène	31
C.2.1.1.2.2. Choix du catalyseur anodique.....	32

C.2.1.1.2.2.1. Catalyseurs multi-métalliques.....	33
C.2.1.1.2.2.1.1. Catalyseurs multi-métalliques développés pour les électrodes stables en dimensionnement.....	33
C.2.1.1.2.2.1.2. Catalyseurs multi-métalliques développés pour les électrodes d'électrolyseurs PEM	34
C.2.1.1.2.2.2. Structures de catalyseurs ou de couches actives innovantes.....	34
C.2.1.1.2.2.3. Catalyseurs supportés.....	35
C.2.1.1.2.2.3.1. Matériaux supports de type carbures métalliques	35
C.2.1.1.2.2.3.2. Matériaux supports sous forme oxyde	36
C.2.1.1.2.2.4. Remplacement des métaux nobles	37
C.2.1.1.3. Membrane.....	38
C.2.1.2. Plaques bipolaires et couches de diffusion	38
C.2.1.3. Module d'électrolyse	39
Partie D. Positionnement de l'étude et démarche.....	40

Ce premier chapitre a pour objectif de présenter les problématiques et les enjeux entourant les électrolyseurs à membrane échangeuse de protons (Electrolyseur PEM « Proton Exchange Membrane »), en montrant notamment la place stratégique qu'ils occupent dans la filière hydrogène. Leur principe de fonctionnement et les différents composants de cellule seront également décrits. Enfin, les limitations en terme de coûts seront analysées afin de fixer les objectifs de la thèse.

Partie A. Enjeux énergétiques et environnementaux

Jusqu'à présent, la satisfaction des besoins énergétiques mondiaux a conduit à une surconsommation des énergies fossiles. Leur raréfaction et les problèmes environnementaux liés à l'utilisation de ces énergies non renouvelables ¹ nous conduisent à imaginer un autre modèle énergétique davantage basé sur les énergies renouvelables.

Au cours des dernières décennies, d'importants efforts en recherche et développement ont été réalisés pour améliorer les technologies permettant l'exploitation du rayonnement solaire : la conversion directe en électricité du rayonnement incident par l'effet photovoltaïque, la conversion en électricité de l'énergie des masses d'air en mouvement grâce aux éoliennes ou la conversion en électricité de l'énergie potentielle de l'eau des océans évaporée et condensée en altitude grâce aux procédés hydro-électriques. Du fait de leur caractère intermittent, ces énergies renouvelables ne pourront être valorisées que si elles sont combinées à un système de stockage d'énergie pour pallier leur discontinuité. Les possibilités envisagées sont les batteries ², l'air comprimé, le barrage réversible ou les vecteurs énergétiques tels que l'hydrogène ³.

L'hydrogène présente des qualités évidentes :

- l'atome d'hydrogène est, sous forme d'eau, très abondant sur Terre
- sa molécule est la plus énergétique (120 MJ kg^{-1} , soit le triple de l'essence ou le double du méthane)
- il n'est ni polluant ni toxique et sa combustion dans l'air ne génère que de l'eau.

La proposition d'un nouveau système énergétique centré sur l'hydrogène est apparu dès 1972 ⁴ ; cependant, sa mise en place est retardée par le fait que l'hydrogène n'existe pas à l'état libre dans la nature, il faut donc le produire ; en cela, il s'agit bien d'un vecteur énergétique.

Partie B. Techniques de production d'hydrogène

A ce jour, l'hydrogène est principalement obtenu (96 % de la production mondiale (Figure 1-a)); par reformage de gaz naturels ou d'hydrocarbures tels que le propane, l'essence, le gazole, le méthanol ou l'éthanol ^{5,6}. L'hydrogène produit de cette manière comporte un fort pourcentage d'impuretés gazeuses (CO, CO₂, composés soufrés...) et nécessite obligatoirement une étape de purification gazeuse. Mais surtout, utiliser les énergies fossiles pour produire de l'hydrogène, ne résout en rien les problèmes environnementaux liés à l'utilisation de ces énergies polluantes et non renouvelables. **La qualification de l'hydrogène comme vecteur d'énergie « propre » dépend de la source d'énergie utilisée pour sa production** (Figure 1-b).

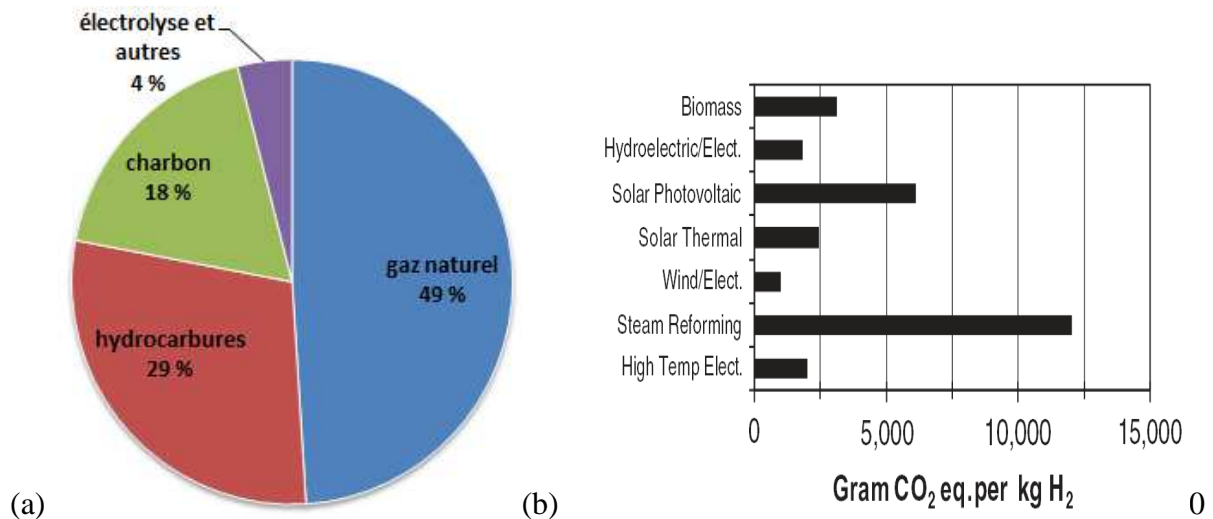


Figure 1 : (a) Sources d'énergies utilisées actuellement pour la production d'hydrogène ⁷; (b) Emissions de dioxyde de carbone par kilogramme de dihydrogène produit ⁸

L'électrolyse de l'eau, même si elle ne représente aujourd'hui que quelques pourcents de la totalité de l'hydrogène produit, est néanmoins du plus haut intérêt car elle est un mode de production propre (pas d'émission carbone lorsqu'elle est couplée à une source d'énergie renouvelable) qui fournit de l'hydrogène de pureté élevée. Lors des dernières décennies, le prix de l'électricité a limité l'utilisation de cette technique ⁹ ; cependant, avec l'émergence de l'exploitation des sources d'énergies renouvelables au caractère intermittent, l'électrolyse de l'eau, au vu de sa très bonne réactivité vis-à-vis des changements de régime, pourrait devenir le moyen de production d'hydrogène privilégié ^{10,11}.

B.1. Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau

La décomposition de l'eau par électrolyse se produit selon la réaction suivante :



Une cellule d'électrolyse est constituée de deux électrodes (anode et cathode) reliées à un générateur de courant continu, et séparées par un électrolyte (milieu conducteur ionique). Cet électrolyte peut être soit une solution aqueuse acide ou basique, soit une membrane polymère échangeuse de protons, soit une membrane céramique conductrice d'ions. Suivant le cas, les demi-équations électrochimiques qui se déroulent à chaque électrode sont différentes comme le présente la Figure 2. Chaque procédé a ses avantages et inconvénients et peut être utilisé en fonction des applications désirées.

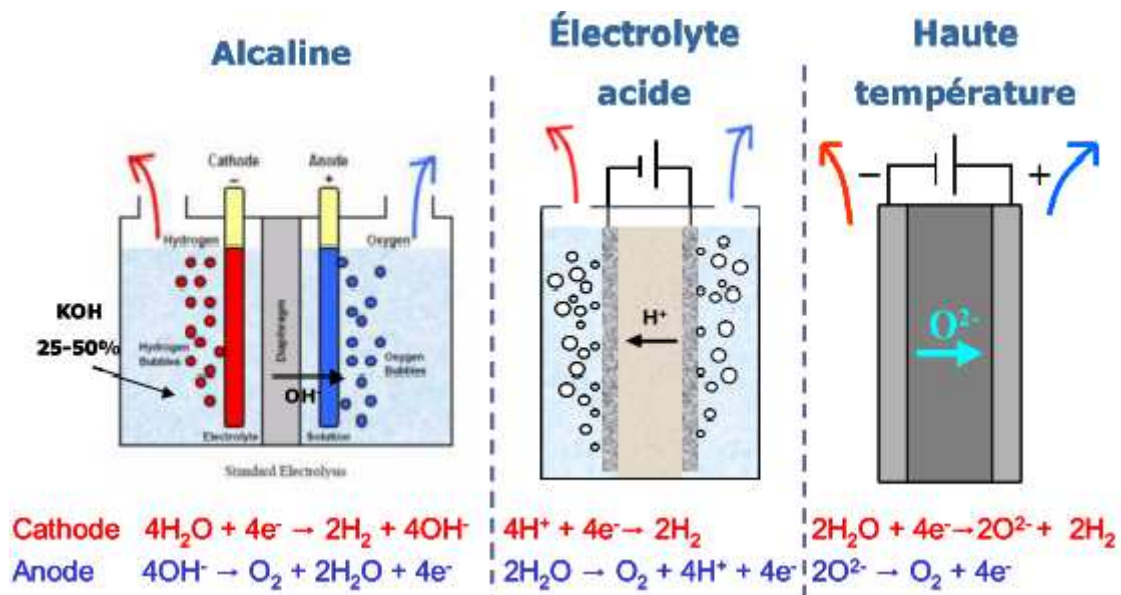


Figure 2: Schéma des différentes techniques de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau

B.1.1. Aspects thermodynamiques ¹²

La quantité minimale d'énergie électrique (nFE) à fournir à la cellule pour dissocier une mole d'eau est égale à la variation d'enthalpie libre ($\Delta_r G$, variation d'énergie libre de Gibbs) associée à la réaction de dissociation Eq.1:

$$\Delta_r G - nFE = 0 \text{ où } \Delta_r G > 0 \quad \text{Eq.2}$$

Avec :

- n : nombre d'électrons échangés dans le processus électrochimique
- F : constante de Faraday (96485 C mol^{-1})
- E : tension thermodynamique minimale à appliquer à la cellule
- $\Delta_r G$: variation d'enthalpie libre associée à la réaction de dissociation Eq.1.

La variation d'enthalpie libre $\Delta_r G$ est fonction de la température T et de la pression totale P du système :

$$\Delta_r G(T, P) = \Delta_r H(T, P) - T\Delta_r S(T, P) > 0 \quad \text{Eq.3}$$

$\Delta_r H(T, P)$ et $\Delta_r S(T, P)$ désignent respectivement les variations d'enthalpie et d'entropie associées à la réaction de dissociation Eq.1. Celle-ci requiert donc de la part du milieu extérieur (le générateur électrique) une énergie électrique $\Delta_r G$ (en J mol^{-1}) et une quantité de chaleur $T\Delta_r S(T, P)$ (en J mol^{-1}).

La tension thermodynamique d'électrolyse E s'exprime alors :

$$E(T, P) = \frac{\Delta_r G(T, P)}{nF} \quad \text{Eq.4}$$

La tension enthalpique ou thermoneutre V de décomposition de l'eau correspond au fonctionnement isotherme de l'électrolyseur. Elle est définie par :

$$V(T, P) = \frac{\Delta_r H^0(T, P)}{nF} \quad \text{Eq.5}$$

Thermodynamiquement, dans les conditions standard de température et de pression ($T^0 = 298 \text{ K}$ et $P^0 = 101,3 \text{ kPa}$), l'eau est liquide, H_2 et O_2 sont gazeux :

$$\Delta_r G^0(\text{H}_2\text{O}) = 237,22 \text{ kJ mol}^{-1} \Rightarrow E^0 = \frac{\Delta_r G^0(\text{H}_2\text{O})}{2F} = 1,2293 \text{ V} \approx 1,23 \text{ V} \quad \text{Eq.6}$$

$$\Delta_r H^0(\text{H}_2\text{O}) = 285,840 \text{ kJ mol}^{-1} \Rightarrow V^0 = \frac{\Delta_r H^0(\text{H}_2\text{O})}{2F} = 1,4813 \text{ V} \approx 1,48 \text{ V} \quad \text{Eq.7}$$

$$\Delta_r S^0(\text{H}_2\text{O}) = 163,15 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \quad \text{Eq.8}$$

Une tension supplémentaire de $\frac{T\Delta S^0}{2F} = 0,25 V$ est donc nécessaire pour fournir la chaleur requise pour le fonctionnement de la réaction. Pour $E^\circ < U_{cellule} < V$, un apport extérieur de chaleur est nécessaire alors que pour $U_{cellule} > V$, la chaleur est produite par la réaction.

Les évolutions des grandeurs $\Delta_r G$, $\Delta_r H$, $T\Delta_r S$, E , V avec la température sont montrées sur la Figure 3.

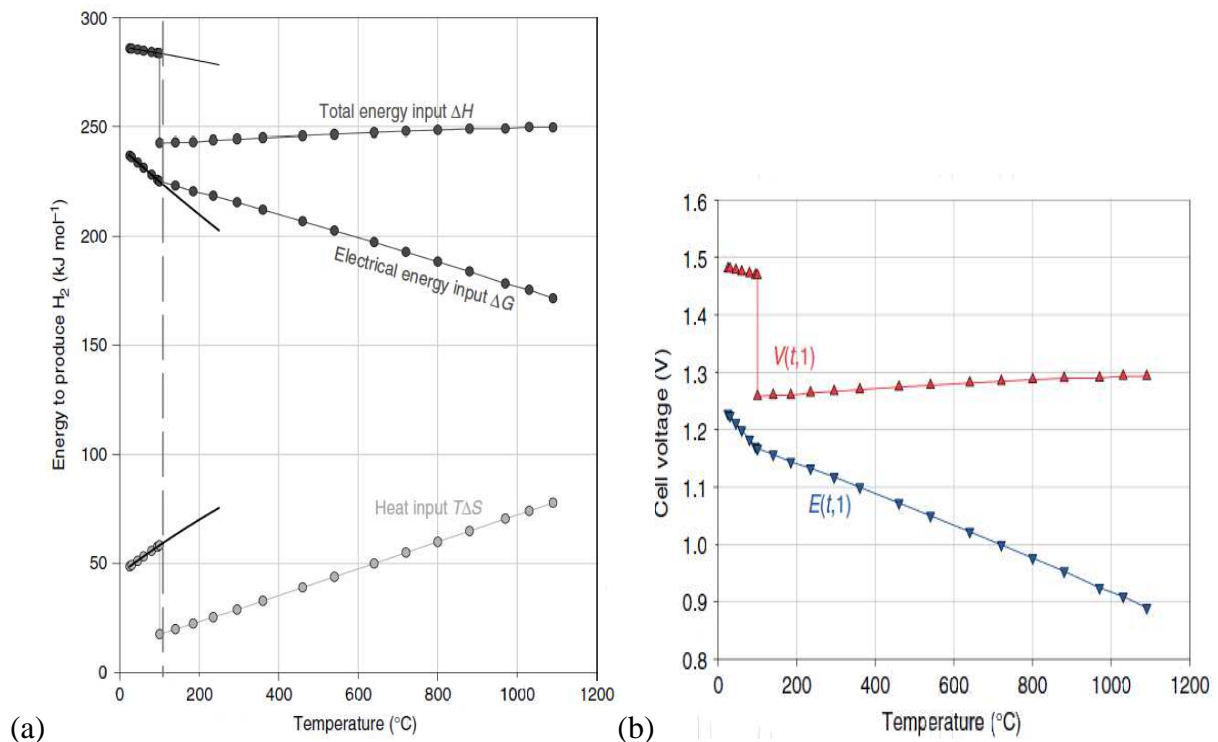


Figure 3: (a) Evolution des grandeurs $\Delta_r G$, $\Delta_r H$, $T\Delta_r S$, (b) de la tension thermodynamique E° et de la tension enthalpique V avec la température selon ¹².

Une augmentation de la température favorise la réaction de dissociation de l'eau en diminuant la tension d'électrolyse (Figure 3). La discontinuité à 100 °C est due à la vaporisation de l'eau. Au-delà de 100 °C, la variation d'entropie de la réaction de dissociation de l'eau (Eq.1) est réduite et la pente $T\Delta_r S$ est moins importante que pour l'eau liquide.

A température ambiante, 15 % de l'énergie nécessaire à l'électrolyse de l'eau provient de la chaleur et 85 % de l'électricité. A 1000 °C, un tiers provient de la chaleur et deux tiers de l'électricité. C'est pourquoi l'électrolyse de l'eau à haute température est intéressante quand un tel apport de chaleur est disponible.

B.1.1.1. Rendements

B.1.1.1.1. Rendement énergétique

Le rendement énergétique \mathcal{E} est défini comme le rapport entre la quantité d'énergie théorique W_t et la quantité d'énergie réelle nécessaire W_r :

$$\mathcal{E} = \frac{W_t}{W_r} \quad \text{Eq.9}$$

avec

$$W_r = U_{cell} \times I \times t \quad \text{Eq.10}$$

où I est le courant (A) et t le temps (s).

W_t peut être défini à partir de la tension thermodynamique d'électrolyse E° ou de la tension enthalpique (thermo-neutre) V :

$$W_t = E^\circ \times I \times t \quad \text{Eq.11}$$

$$W_t = V \times I \times t \quad \text{Eq.12}$$

Le rendement de la réaction d'électrolyse peut se définir de deux façons différentes :

$$\text{Rendement énergétique : } \mathcal{E}_{\Delta G}(T, P, i) = \frac{E^\circ(T, P)}{U_{cell}(T, P, i)} \quad \text{Eq.13}$$

$$\text{Rendement enthalpique : } \mathcal{E}_{\Delta H}(T, P, i) = \frac{V(T, P)}{U_{cell}(T, P, i)} \quad \text{Eq.14}$$

D'où :

$$\mathcal{E}_{\Delta G} = \mathcal{E}_{\Delta H} - \frac{T\Delta S}{nFU_{cell}} \quad \text{Eq.15}$$

B.1.1.1.2. Rendement Faradique

Le rendement faradique (\mathcal{E}_F) exprime l'efficacité coulombique des processus aux interfaces. Il dépend de la densité de courant j et s'exprime sous la forme :

$$\mathcal{E}_F = 2F \frac{F_{H_2}}{j} \quad \text{Eq.16}$$

Où F_{H_2} est le flux d'hydrogène produit par l'électrolyseur (en mol s⁻¹).

Le rendement faradique est en général proche de 1. Cependant, en électrolyse de l'eau, l'étanchéité des séparateurs aux gaz (H₂ et O₂) n'est pas totale : H₂ peut diffuser vers l'anode et O₂ vers la cathode pour se recombiner et redonner de l'eau (phénomène de « cross over »), ce qui tend à diminuer l'efficacité faradique.

B.1.2. Les différentes techniques de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau

B.1.2.1. Electrolyse alcaline

Depuis sa découverte en 1789^{13,14}, l'électrolyse alcaline est devenue un procédé mature employé massivement par l'industrie¹⁵. Les électrodes sont plongées dans une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium dont la concentration varie en fonction de la température (typiquement de 25 % en masse à 80 °C jusqu'à 40 % à 160 °C) ; les deux électrodes sont séparées par un diaphragme qui a pour fonction de séparer les gaz produits (Figure 2). Ce diaphragme n'étant pas complètement imperméable aux gaz, le mélange gazeux peut conduire à des conditions potentiellement dangereuses d'inflammabilité ou d'explosivité¹⁶. Du fait de la chute ohmique à travers le diaphragme et l'électrolyte liquide, les densités de courant applicables sont limitées, de l'ordre de 0,2-0,4 A cm⁻²¹⁷. De plus, à cause de l'utilisation d'un électrolyte liquide, cette technique peut difficilement être couplée à une source d'énergie intermittente (problèmes liés à la gestion thermique et à la modification de la conductivité de l'électrolyte lors de la mise en régime dans les périodes d'arrêt/démarrage et de variation de charge). L'électrolyte liquide limite aussi les pressions d'opération applicables (classiquement entre 30 et 50 bars).

L'électrolyse alcaline est principalement développée au Canada et en Norvège par Hydrogenics® et NEL Hydrogen® en couplage avec l'énergie électrique d'origine nucléaire, récupérée pendant les heures creuses, pour la production d'ammoniaque¹⁸. Le coût de l'hydrogène produit varie fortement en fonction du prix de l'électricité¹⁹; il est de l'ordre de 3 € kg⁻¹ H₂ pour un prix de l'électricité de 40 € MWh⁻¹.

B.1.2.2. Electrolyse à haute température

Contrairement aux technologies d'électrolyse à basse température pour lesquelles le coût de production de l'hydrogène est constitué à 80 % par le coût d'approvisionnement en électricité, la technologie d'Electrolyse de la Vapeur d'Eau à Haute Température (EVHT) est

basée sur l'apport d'une partie de l'énergie nécessaire à la décomposition de la molécule d'eau sous forme thermique, la chaleur étant a minima trois fois moins chère que l'électricité surtout lorsqu'elle provient des réacteur nucléaires. Au-delà de 600 °C, il existe des céramiques conductrices anioniques qui permettent de transporter les charges O^{2-} de la cathode vers l'anode ; contrairement aux autres techniques d'électrolyse, ce sont les ions O^{2-} qui traversent l'électrolyte pour se recombinaison sous forme d'oxygène à l'anode. A la cathode, le gaz s'enrichit progressivement d'hydrogène pour délivrer un mélange de vapeur d'eau et d'hydrogène. Il est alors nécessaire de séparer l'hydrogène et l'eau par condensation et faire recirculer l'eau liquide qui doit de nouveau être vaporisée. L'assemblage des cellules d'électrolyse est assez complexe dans le cas de la haute température du fait de l'utilisation de fragiles céramiques, d'inter-connecteurs rigides et de joints en verre ou en vitrocéramique (permettant d'éviter la recombinaison de l'hydrogène et de l'oxygène produit). La limitation intrinsèque à cette technologie provient alors du fonctionnement à ces niveaux de température ; les principaux enjeux identifiés sont la tenue des matériaux à ces températures (fragilisation des céramiques, endommagement lié aux contraintes lors de la dilatation des matériaux), la durabilité pendant les cycles (cycles redox en cas d'arrêts) et le coût.

Les travaux sur l'EVHT, qui avaient débuté dans les années 80²⁰, ont repris début 2000 après une interruption faute de perspective de marché et ont bénéficié des recherches menées sur les piles à combustible à oxyde solide. Ces travaux ont principalement été soutenus par le DoE (« Department of Energy ») aux Etats-Unis et par la Commission Européenne (Projet Relhy²¹). De bonnes performances ont été atteintes dès 2006 dans le cadre du projet européen Hi_2H_2 à des températures assez élevées (> 850 °C) grâce à la très bonne conductivité ionique de l'oxyde de zirconie utilisé comme électrolyte. D'après l'étude technico-économique réalisée dans le cadre de ce projet, le coût de production de l'hydrogène est de l'ordre de 2,3 € kg⁻¹ avec un coût d'électricité de 39 € MWh⁻¹ et une énergie thermique « gratuite » (couplage à une installation nucléaire). Cependant, certaines données ayant un impact majeur sur le coût de l'hydrogène produit ont été omises dans les hypothèses de calcul (investissement initial et coût de maintenance sous-évalués, actualisation, durée d'exploitation, taux de disponibilité, dégradation, ...). Après régularisation, on obtient un coût d'hydrogène de 3,8 € kg⁻¹ H₂.

B.1.2.3. Electrolyse de l'eau à membrane échangeuse de protons

Le principe de l'électrolyse PEM diffère de celui de l'électrolyse alcaline par le fait que l'électrolyte est un électrolyte solide, composé d'une membrane conductrice de protons ; les électrodes sont déposées de part et d'autre de ce matériau polymère. Le premier électrolyseur basé sur un électrolyte solide a été développé dans les années 1960 par General Electric²² ; le concept a ensuite été amélioré par W.T. Grubb avec l'utilisation d'une membrane de polystyrène sulfoné^{23,24}.

B.1.2.3.1. Avantages de la technique

La membrane polymère utilisée comme électrolyte solide est la source des nombreux avantages inhérents aux électrolyseurs PEM notamment en terme de pureté de l'hydrogène produit, de la compacité des systèmes et du fonctionnement à haute pression. De plus, l'électrolyse PEM est une technique fiable et durable souvent sur plus de 60 000 h de fonctionnement^{25,26}.

Grâce à l'utilisation d'une membrane fine (20-300 μm) capable de fournir une très bonne conduction des protons²⁷, il est possible d'atteindre des densités de courants très élevées comme le montre la Figure 4. Ce fonctionnement à forte densité de courant et l'utilisation d'un électrolyte mince procurent une excellente compacité à ce type d'électrolyse. Le fonctionnement à fortes densités de courant engendre bien entendu une réduction du rendement électrique de la production d'hydrogène, mais il peut être intéressant de pouvoir absorber de grandes quantités d'énergie, même à un faible rendement, comme l'illustrent les récentes fluctuations du cours de l'électricité qui ont donné lieu à un prix négatif du MWh²⁸.

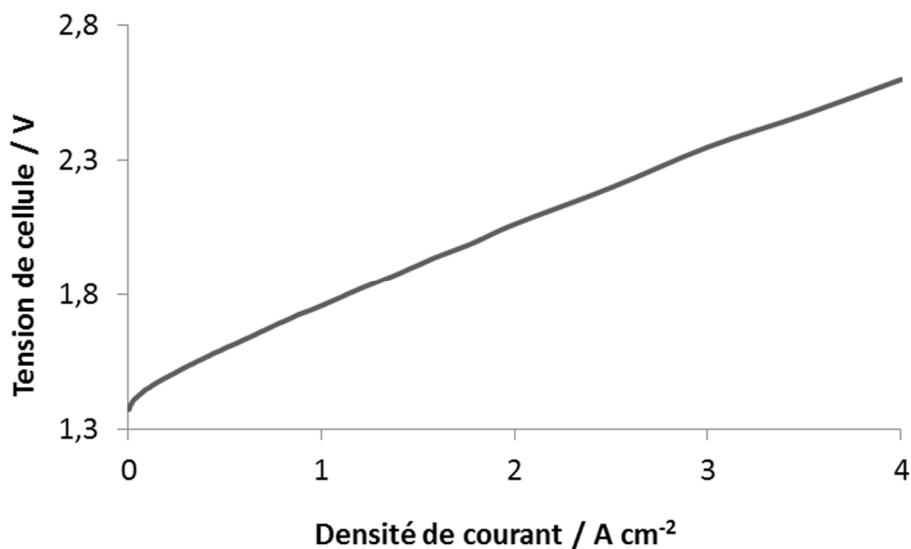


Figure 4: Courbe de polarisation typique d'un électrolyseur PEM testé au laboratoire; (2,7 mg cm⁻² IrO₂ – 0,3 mg cm⁻² Pt) ; 60 °C, Patm

De plus, grâce au faible coefficient de diffusion de l'hydrogène à travers la membrane Nafion ($< 1,25 \cdot 10^4 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ pour une membrane N117, pression atmosphérique, 80 °C, 2 A cm⁻²²⁹) l'électrolyse PEM de l'eau permet de produire un hydrogène de grande pureté.

L'utilisation d'un électrolyte solide permet aussi de fonctionner à haute pression (égale ou différentielle à travers l'électrolyte)^{30,31} ce qui permet de s'affranchir d'un compresseur d'hydrogène dans le système; certains modèles commerciaux ont même annoncé des fonctionnements jusqu'à 350 bars³². De plus, la configuration à pression différentielle, où

seulement la cathode est sous pression, permet d'éliminer les problèmes d'auto-inflammation du collecteur de courant en titane en présence d'oxygène sous pression³³.

Comme le montre la Figure 5, l'électrolyse PEM est appréciée pour sa plage de fonctionnement étendue (de 10 à 200 % voire 400 % de la puissance nominale) et pour la rapidité de sa réponse à des variations brutales de charge. Cette capacité de pouvoir travailler sur des larges gammes de puissance est due au fait que le transfert des protons à travers la membrane est un procédé rapide qui n'est pas retardé par la nécessité de mettre en mouvement de grandes quantités de liquide comme c'est le cas pour les électrolytes liquides. A noter également que la production rapide de gros volumes de gaz peut conduire à un effet de "mousse" qui expulse l'électrolyte du compartiment.

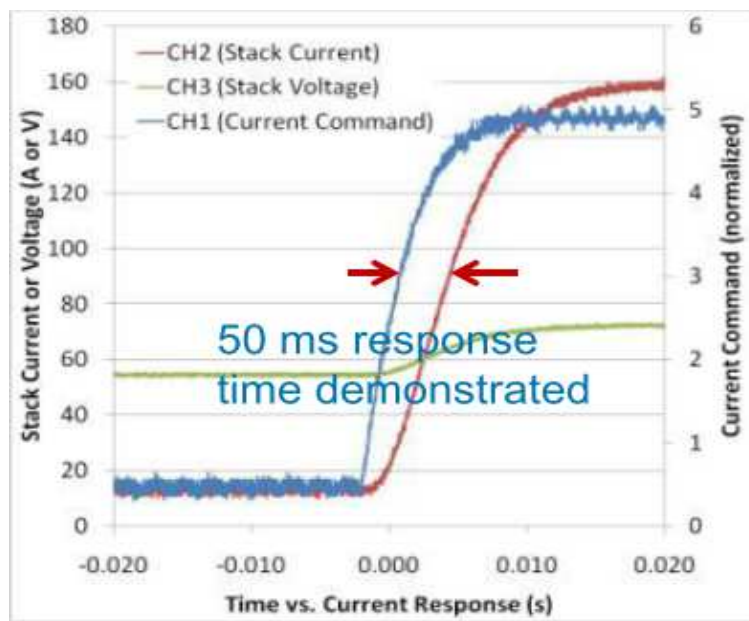


Figure 5 : Exemple de temps de réponse d'un électrolyseur PEM à une brusque variation du profil de charge ; graphique tiré de³⁴.

B.1.2.3.2. Inconvénients de l'électrolyse PEM

Les principaux inconvénients des électrolyseurs PEM sont eux aussi inhérents aux propriétés des membranes polymères utilisées comme électrolyte solide. Les matériaux utilisés comme catalyseurs, mais aussi ceux qui composent les plaques bipolaires et les collecteurs de courant, doivent résister à l'environnement acide provoqué par l'utilisation d'une membrane Nafion® (équivalence $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ³⁵), mais aussi aux potentiels élevés surtout lors du fonctionnement à forte densité de courant. Bien souvent, seuls les métaux nobles, donc rares et onéreux, peuvent résister à ce type de conditions. Le passage à une production de masse des électrolyseurs aura donc pour seule conséquence l'augmentation du prix des catalyseurs.

Comme en électrolyse alcaline, la présence potentielle d'hydrogène dans l'oxygène à hauteur de quelques pourcents, due à la perméation à travers la membrane, engendre un risque d'explosion, dès lors que la concentration dépasse la limite inférieure d'explosivité de 4,2 % H₂ dans O₂ (à température ambiante et pression atmosphérique)³⁶. Il est donc essentiel que la membrane garde une bonne étanchéité aux gaz sur sa durée de vie ; or, la perméation de l'hydrogène à travers la membrane augmente avec la pression^{37,38} ce qui pose certains problèmes lors du fonctionnement à haute pression. Des membranes plus épaisses³⁸ ou renforcées³⁹ pourront être utilisées de manière à réduire la perméation.

De plus, la température de fonctionnement des électrolyseurs est généralement limitée à 80-90 °C du fait de la nature des membranes PFSA⁴⁰. Cependant, en les modifiant légèrement (dopage par de l'acide phosphorique⁴¹, réseaux interconnectés de polymère⁴²), des températures de fonctionnement de 130 °C ont pu être rapportées⁴³.

B.1.2.3.3. Panorama des acteurs et des applications

Les applications des électrolyseurs PEM sont principalement la génération d'hydrogène sur des sites de stockage alimentant des piles à combustible. Ces systèmes peuvent alors servir d'énergie de secours pour des stations de télécommunications, des sites isolés (projet Myrte en Corse, Areva), ou pour des stations-service hydrogène alimentant de petites flottes de véhicules fonctionnant avec une pile à combustible (ISE, Freiburg, Allemagne). Certains acteurs tels que CETH₂ (Paris, France) sont principalement axés sur la production d'hydrogène ultra pur pour des applications médicales ou de recherche en laboratoire. Les principaux acteurs en présence sont listés dans le Tableau 1.

Sociétés	Pays	Débit (Nm ³ h ⁻¹)	Pression (Bars)	Energie consommée kWh Nm ⁻³ (Rendement ΔH)
Proton On Site	USA	0-230	1-30	4,2 (84 %)
Mitsubishi Corp.	Japon	1 30	1 à 8 400	Données indisponibles
Hydrogenics	Canada	0-2	1 à 8	4,2 (72 %)
CETH2	France	0-5 0-20	1-16 1-16	5,0 (70 %) 5,2 (65%)
HELION Hydrogen Power	France	0-10	1-50	Données indisponibles
GINER Electrochemical systems	USA	3	85	3,5
ITM Power	Grande Bretagne	0-5	1 à 200	6,25-7,14 (57-50 %)
h-tec Wasserstoff-Energy-System	Allemagne	3,6	30	Données indisponibles

Tableau 1: Liste des principaux fabricants d'électrolyseurs PEM

Au final, le coût de production de l'hydrogène est de l'ordre de 3 \$ kg⁻¹ pour une installation de 700 Nm³ h⁻¹ consommant 39,4 kWh_e kg⁻¹ H₂, avec un coût d'électricité de 39 \$ MWh⁻¹ (les calculs ont été réalisés aux Etats-Unis par l'entreprise Giner Inc.⁴⁴). A noter que le coût de l'électricité utilisé par la société Giner Inc. pour ces calculs est moins élevé que celui annoncé pour les études de coût en électrolyse alcaline (alcaline : 40 € MWh⁻¹ ; PEM : 39 \$ MWh⁻¹ soit environ 30 € MWh⁻¹ en utilisant un taux de conversion \$/€ de 0,77). Il nous est ainsi difficile de comparer ces deux techniques en terme de coût.

Néanmoins, l'électrolyse PEM et alcaline ont été comparées dans le cadre du projet Xcel Energy Wind₂hydrogen (NREL, USA) ayant pour objectif d'utiliser l'électricité produite par des éoliennes pour la production d'hydrogène. Des électrolyseurs alcalins (Teledyne) et PEM (Proton Energy Sytems) respectivement de 50 et 5 kW ont été testés: le rendement sur l'électricité consommée du système PEM est de 57 % alors que celui du système alcalin est de 41 %⁴⁵. Cependant, avec seulement quelques premiers petits systèmes en exploitation industrielle (Tableau 1), le niveau de maturité de l'électrolyse PEM est bien moins important que celui de l'électrolyse alcaline, qui dispose de dizaines d'années de retour d'expérience.

B.2. Comparaison des différentes techniques de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau

Le Tableau 2 résume les principaux avantages et inconvénients des différentes techniques de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau.

	Electrolyse alcaline	Electrolyse PEM	Electrolyse à haute température
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> - Technologie mature - Catalyseur non noble - Stack au niveau du MW 	<ul style="list-style-type: none"> - Réponse rapide aux variations de charge - Compacité du système (fonctionnement à fortes densités de courant) - Haute pureté des gaz produits - Durabilité - Fonctionnement à haute pression 	<ul style="list-style-type: none"> - Rendement électrique élevé - Diminution des coûts d'électricité nécessaire - Fonctionnement à haute pression - Catalyseur non noble - Compacité du système (fonctionnement à fortes densités de courant)
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> - Faibles densités de courant - Faible pureté des gaz à cause de la perméation à travers le diaphragme - Systèmes non compacts à cause de l'utilisation d'un électrolyte liquide - Faibles pressions de fonctionnement - Délai de réponse lors de variations de régime 	<ul style="list-style-type: none"> - Environnement très oxydant qui limite l'éventail de matériaux potentiellement utilisables - Coût des catalyseurs (métaux nobles), de l'électrolyte solide, des plaques bipolaires et des collecteurs de courant en titane - Stack inférieur au MW 	<ul style="list-style-type: none"> - Développement à l'échelle du laboratoire - Durabilité

Tableau 2: Comparatif des technologies de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau

Après analyse du Tableau 2, il apparaît que chaque technologie, du fait de ses avantages/inconvénients, peut trouver son propre créneau de marché.

Nous avons choisi d'orienter cette thèse sur l'étude de l'électrolyse PEM pour sa capacité de couplage avec les énergies renouvelables ; l'électrolyse PEM vise en effet les marchés de stockages des énergies renouvelables car elle est en mesure d'absorber aisément les fortes variations de la production électrique solaire ou éolienne pour le stockage de l'électricité sous forme chimique que représente l'hydrogène.

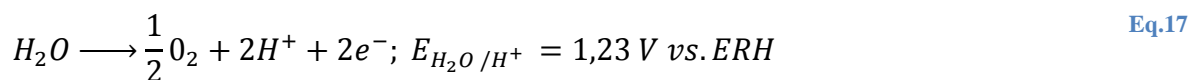
Partie C. L'électrolyse PEM de l'eau

Les électrolyseurs à membrane polymère échangeuse de protons (PEM) sont très prometteurs pour la production d'hydrogène : ils sont compacts, performants électriquement (1 à 4 A cm⁻²), produisent de l'hydrogène très pur (pas ou peu de pollution par l'électrolyte), nécessitent peu de maintenance et peuvent être alimentés par de l'électricité provenant des EnR.

Cependant, cette technologie demande des améliorations en particulier au niveau des coûts de ses composants qui sont encore très élevés. Les membranes (environ 550 € m² pour une membrane Nafion[®] 115 - Sigma Aldrich), les catalyseurs (métaux nobles de plusieurs k€ kg⁻¹) les plaques bipolaires utilisés sont chers, et il est important d'optimiser leur utilisation tout en cherchant des alternatives car il n'y a peu d'espoir de diminution des coûts, même en envisageant une production en série.

C.1. Description générale

Une mono-cellule de type PEM est constituée de plusieurs éléments visibles sur la Figure 6. L'Assemblage Membrane Electrodes ou AME est composé de deux électrodes de part et d'autre d'un électrolyte polymère qui permet l'échange des protons tout en étant isolant électronique et peu perméable aux gaz. Des catalyseurs déposés sur les électrodes favorisent les réactions. L'eau est oxydée à l'anode et se décompose selon la demi-réaction suivante pour produire des protons et de l'oxygène :



Les protons H⁺ migrent vers la cathode à travers la membrane sous l'effet du champ électrique et du gradient de concentration où ils sont réduits en hydrogène moléculaire (avec les électrons provenant du pôle négatif du générateur) selon la demi-réaction :



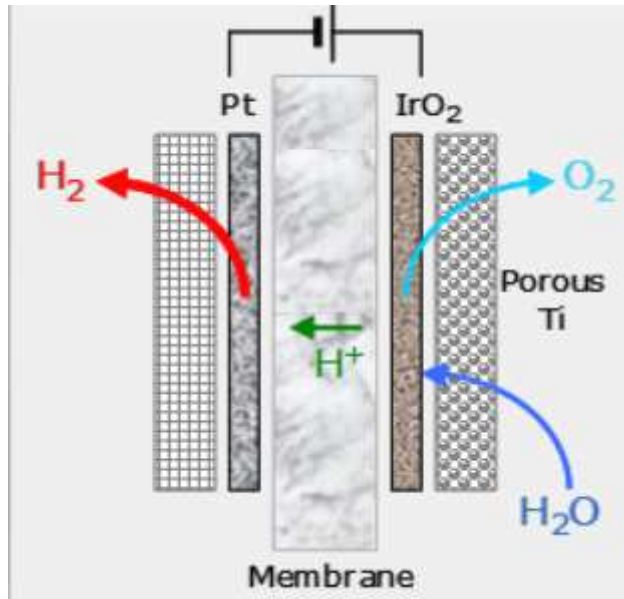


Figure 6 : Schéma de fonctionnement de l'électrolyse PEM.

C.2. Rôles et propriétés des différents composants d'un électrolyseur PEM

C.2.1. Assemblage membrane électrodes (AME)

Dans un AME, la membrane sert à la fois d'électrolyte à conduction ionique et de séparateur des gaz produits par la réaction d'électrolyse. Les gaz sont rejetés à l'arrière des lignes de champs. Une telle configuration permet de fortement réduire la distance interpolaire mais exige l'utilisation d'électrodes de structures complexes, poreuses aux gaz, conductrices ioniques et électroniques. Il s'agit de problèmes de percolation spatiale de trois phases.

En effet, pour qu'un AME soit le siège de la réaction d'électrolyse de l'eau, certaines conditions doivent être satisfaites :

- Chaque électron libéré du catalyseur anodique (équation Eq.17) doit trouver son chemin vers les particules de catalyseurs cathodiques pour se recombinaison suivant l'équation Eq.18 ; un passage suffisamment conducteur doit donc exister. En parallèle, un chemin avec une conductivité protonique suffisante doit être disponible pour transporter les protons du catalyseur anodique au catalyseur cathodique.
- La réaction d'électrolyse consomme de l'eau qui doit être apportée en quantité suffisante à l'interface anode/électrolyte.
- Les produits de réaction O_2 et H_2 doivent être évacués des catalyseurs anodique et cathodique.

Ces zones en trois dimensions où le catalyseur, le ionomère et le réactif sont en contact sont appelées zones de points triples.

C.2.1.1. Les électrodes

Les électrodes sont le siège des réactions électrochimiques. Elles sont composées d'une couche de matériau catalytique (catalyseurs + ionomère) et d'une couche de diffusion. La couche de diffusion est utilisée pour améliorer le passage du courant et faciliter le transport des réactifs et des produits.

Le choix des catalyseurs nécessite la prise en compte de plusieurs facteurs ^{46,47}:

- L'activité catalytique vis-à-vis des réactions concernées,
- La stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte et des produits de la réaction,
- La stabilité électrochimique en fonction du potentiel des électrodes,
- Le coût,
- La facilité à former, sur les membranes, des dépôts poreux, homogènes, adhérents ayant des surfaces spécifiques importantes,
- La stabilité mécanique sous fort dégagement gazeux,
- La conductivité électronique,
- La sensibilité à l'empoisonnement,
- La morphologie (taille des cristaux, cristallinité, réseaux...).

D'un point de vue thermodynamique, l'électrolyse de l'eau peut être réalisée à partir de 1,23 V dans les conditions standard de pression et de température. Cependant, les potentiels de fonctionnement sont toujours supérieurs à cette valeur idéale à cause de l'apparition de différentes surtensions. Ainsi, les tensions habituelles de fonctionnement sont comprises entre 1,4 et 2 V ce qui impose de fortes contraintes dans le choix des matériaux.

La problématique du choix des matériaux n'est donc pas la même à l'anode et à la cathode puisque les potentiels des électrodes sont différents (supérieurs à 1,6 V vs. ERH à l'anode et inférieurs à 0 V vs. ERH à la cathode). C'est pourquoi, le choix des catalyseurs anodiques et cathodiques sera distingué dans ce qui suit.

C.2.1.1.1. A la cathode : Réaction de dégagement de l'hydrogène

La cathode est le siège de la réaction de dégagement de l'hydrogène. L'activité catalytique d'un matériau peut être évaluée en représentant la surtension ou le courant de réaction en fonction d'un paramètre énergétique spécifique (force de liaison M- H, enthalpie de réaction...). La Figure 7 est un exemple de ce type de tracé représentant le logarithme de la

densité de courant du dégagement d'hydrogène en fonction de la force des liaisons M-H sur différents métaux.

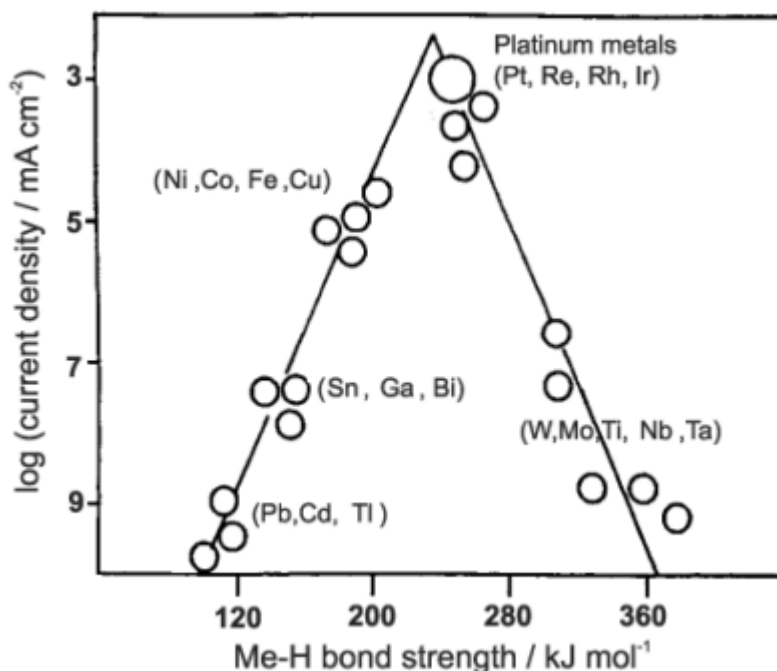


Figure 7: Activité pour le dégagement d'hydrogène en fonction de la force de liaison métal-hydrogène pour différents métaux, selon ⁴⁸

Les métaux avec des énergies de liaisons intermédiaires sont les plus actifs vis-à-vis de la réaction de dégagement de l'hydrogène tandis que ceux situés de part et d'autre ont des étapes de désorption de l'hydrogène cinétiquement lente ⁴⁹.

C.2.1.1.1. Catalyseurs conventionnels à base de métaux nobles

Le platine est connu pour être le catalyseur le plus actif vis-à-vis de cette réaction. Comme le platine est coûteux (> 30 k€ kg⁻¹) il est important d'optimiser son utilisation. Ainsi pour réduire les coûts, l'objectif est d'obtenir la plus grande surface active possible pour augmenter l'utilisation du platine et réduire les chargements. Pour cela, les nanoparticules de platine sont généralement déposées sur un support carboné de type Vulcan XC-72[®] ou Black Pearls 2000 (noir de carbone). Ces poudres ont de très grandes surfaces spécifiques (respectivement 250 m² g⁻¹ et 1300 m² g⁻¹). L'utilisation de noir de platine est aussi courante.

Même s'il n'est pas présenté sur cette figure, le palladium est régulièrement utilisé car son comportement électrocatalytique vis-à-vis de la réduction du proton est intéressant (bien qu'inférieur à celui du platine) et son coût est quatre fois moindre que celui du platine (il est en outre trois fois plus abondant sur Terre) ⁵⁰.

Les chargements en matériaux catalytiques généralement rencontrés dans la littérature sont de l'ordre de 0,3 mg_{Pt} cm⁻²; les problématiques étant identiques à celles des piles à

combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC), l'architecture de ces électrodes a pu bénéficier des nombreuses recherches effectuées dans ce domaine.

C.2.1.1.1.2. Remplacement des métaux nobles par des complexes organométalliques

Les métaux comme le cobalt ou le fer sont aussi bons catalyseurs de la réaction de dégagement de l'hydrogène mais ils ne sont pas stables dans les conditions d'électrolyse PEM. Une solution possible consiste à protéger ces atomes métalliques en les entourant par un certain nombre de ligands. La littérature fait mention de nombreux complexes organométalliques catalysant la réduction des protons en hydrogène moléculaire⁵¹⁻⁵⁷.

Leur activité catalytique dépend en général de la formation d'un centre métallique de faible degré d'oxydation. Les électrons nécessaires à cette réduction peuvent être obtenus d'un réducteur chimique sacrificiel⁵⁴ ou d'une électrode inerte conductrice sur laquelle le complexe est fonctionnalisé⁵⁸. Pour être utilisés dans un assemblage membrane électrodes, ces complexes sont adsorbés à la surface d'un support carboné comme le Vulcan[®]⁵⁹.

Il est aussi possible de jouer sur la nature chimique des substituants du ligand pour modifier le potentiel thermodynamique d'oxydo-réduction du centre métallique de manière à le rapprocher de celui du couple H^+/H_2 à catalyser et réduire ainsi la surtension nécessaire au bon déroulement de la réaction.

Au vu des résultats très encourageants obtenus par une doctorante de l'ICMMO, nous avons décidé de poursuivre des travaux sur le remplacement du platine à la cathode par un complexe organométallique de cobalt qui est présenté en Figure 8⁵⁹. Le mécanisme de catalyse et les limitations liées à l'utilisation de ce complexe seront détaillés ultérieurement dans le chapitre 3.

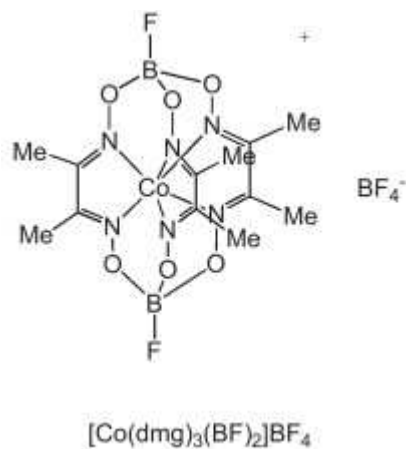


Figure 8: Complexe de cobalt $[Co(dmg)_3(BF)_2]BF_4$

C.2.1.1.2. A l'anode

L'anode est le siège de la réaction d'oxydation de l'eau en oxygène. La surtension anodique est la cause principale d'irréversibilité dans une cellule PEM d'électrolyse de l'eau. Il est donc important d'étudier les catalyseurs permettant de réduire ces surtensions afin de diminuer l'énergie nécessaire à l'électrolyse. De plus, le potentiel de fonctionnement de l'anode est très élevé (supérieur à 1,6 V vs. ESH) ce qui limite la gamme de matériaux utilisables qui peuvent le supporter. Par exemple, l'utilisation de matériaux carbonés n'est pas possible à l'anode car le carbone s'oxyde en milieu acide ($C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^-$) pour des potentiels supérieurs à 1 V vs. ESH.

C.2.1.1.2.1. Réaction de dégagement de l'oxygène

L'étude de la cinétique de la réaction de dégagement de l'oxygène a fait l'objet d'un nombre important de publications ; les principaux mécanismes proposés pour cette réaction ont été listés par Bockris *et al.* ⁶⁰. Parmi ces mécanismes, les trois présentés dans le Tableau 3 semblent les plus probables lorsque l'oxyde d'iridium ou de ruthénium est utilisé comme catalyseur ⁶¹⁻⁶³.

<p>Mécanisme I (Bockris⁶⁰)</p> <p>(a) $S + H_2O \rightarrow S - OH + H^+ + e^-$ (b) $S - OH \rightarrow S - O + H^+ + e^-$ (c) $2S - O \rightarrow 2S + O_2$</p>
<p>Mécanisme II (Bockris⁶⁰)</p> <p>(a) $S + H_2O \rightarrow S - OH + H^+ + e^-$ (b) $2S - OH \rightarrow S - O + S + H_2O$ (c) $2S - O \rightarrow 2S + O_2$</p>
<p>Mécanisme III (Krasil'shchikov ⁶⁴)</p> <p>(a) $S + H_2O \rightarrow S - OH + H^+ + e^-$ (b) $S - OH \rightarrow S - O^- + H^+$ (c) $S - O^- \rightarrow S - O + e^-$ (d) $2S - O \rightarrow 2S + O_2$</p>

Tableau 3: Les principaux mécanismes proposés pour la réaction de dégagement de l'oxygène sur l'oxyde d'iridium ; S représente les sites d'adsorption actifs à la surface du catalyseur.

L'activité catalytique de différents matériaux envers la RDO peut être évaluée en observant la Figure 9 qui représente la surtension à $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ en fonction de l'enthalpie de transition pour différents matériaux.

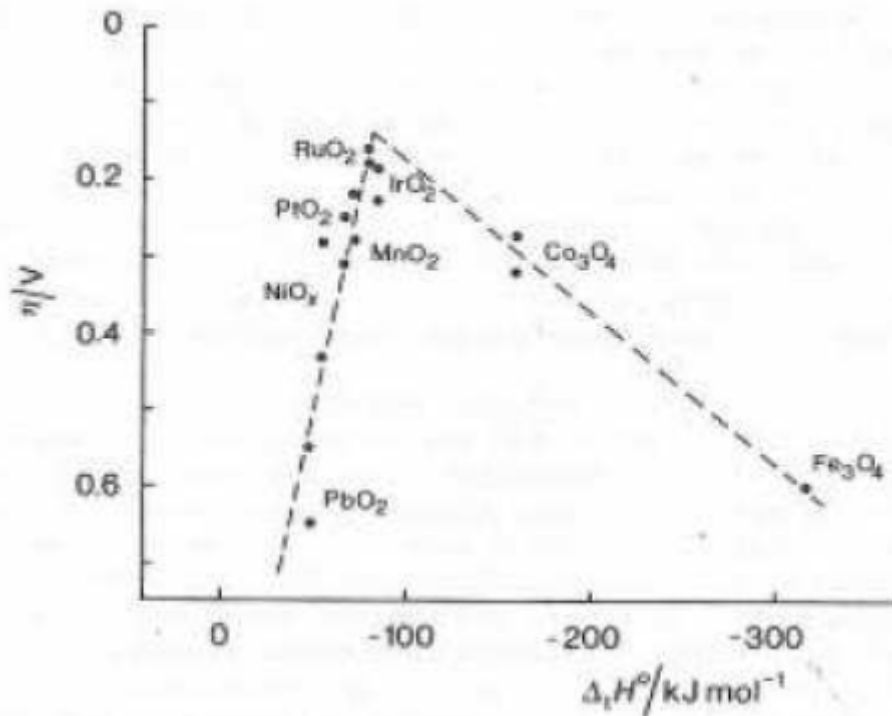


Figure 9 : Surtension à $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ sur différents oxydes métalliques en fonction de l'enthalpie, selon ⁶⁵

C.2.1.1.2.2. Choix du catalyseur anodique

A l'anode, les oxydes de métaux nobles (oxydes d'iridium et de ruthénium) sont majoritairement utilisés car ils sont bons conducteurs électroniques, stables à ces potentiels élevés de fonctionnement et présentent des propriétés électrocatalytiques intéressantes vis-à-vis de l'électro-oxydation de l'eau. Néanmoins, comme ils sont parmi les métaux les plus denses ($d_{\text{IrO}_2} = 11,66 \text{ g cm}^{-3}$), pour obtenir une continuité électrique de la couche anodique, les chargements doivent être très élevés, de l'ordre de $2\text{-}4 \text{ mg cm}^{-2}$. De plus, l'iridium est l'un des éléments les plus rares dans la croûte terrestre avec une fraction massique moyenne de $0,001 \text{ ppm}$. En comparaison, l'or et le platine sont 40 et 10 fois plus abondants ⁶⁶⁻⁶⁸. La réduction de la quantité de métaux nobles est donc un enjeu majeur.

Plusieurs pistes sont envisagées dans la littérature comme l'alliage avec des métaux non nobles, l'utilisation de matériaux supports conducteurs ou l'utilisation d'architectures innovantes.

C.2.1.1.2.2.1. Catalyseurs multi-métalliques

Comme décrit dans le chapitre 1, les oxydes d'iridium et de ruthénium, utilisés seuls ou en alliage sont généralement utilisés comme catalyseurs de la réaction de dégagement de l'oxygène. Au vu de leur rareté et de leur prix, de nombreuses recherches se sont focalisées sur l'alliage de ces catalyseurs avec des métaux moins nobles ; les différents alliages possibles ont tout d'abord été testés pour des électrodes de type DSA avant que leur synthèse ne soit adaptée pour former des poudres utilisables dans la fabrication des électrodes d'un électrolyseur PEM.

C.2.1.1.2.2.1.1. Catalyseurs multi-métalliques développés pour les électrodes stables en dimensionnement

Une grande partie des travaux recensés sur les catalyseurs de la réaction de dégagement de l'oxygène ont été réalisés dans le cadre du développement des électrodes de type DSA (DSA[®] « Dimensionally Stable Anode »). Ces électrodes sont massivement utilisées dans l'industrie, en outre, pour la production d'hydroxyde de sodium (procédé chlore-soude), d'aluminium (Procédé Héroult-Hall) et de cuivre électrolytique.

Elles sont fabriquées à partir d'un substrat de titane recouvert de catalyseurs à base d'oxydes de métaux platinoïdes. La couche de catalyseurs est enduite directement sur le substrat par calcination des précurseurs.

Les techniques de préparation de ces électrodes de type DSA sont difficilement transposables directement pour former un assemblage membrane électrodes pour l'utilisation en électrolyse PEM. En effet, il est difficile d'obtenir de bons contacts électriques entre les électrodes et la membrane⁶⁹ et la surface active est limitée du fait de la faible rugosité de ces couches catalytiques formées par calcination⁷⁰. Pour diminuer la résistivité du système, il est possible de coller l'électrode (catalyseur déposé sur le collecteur de courant en titane) à la membrane par imprégnation d'ionomère de Nafion[®] sur l'électrode. Un pressage à chaud sur la membrane permet alors la formation de l'AME^{70,71} mais restreint le démontage complet du bloc électrochimique (substrat lié à l'AME)⁷⁰. Ainsi, pour développer les électrolyseurs PEM, les chercheurs ont dû travailler sur d'autres méthodes de synthèses pour obtenir ces particules de catalyseurs sous forme de poudre de grande surface spécifique.

Les travaux réalisés sur ce type d'électrode recensent la plupart des alliages utilisables comme catalyseurs de la RDO ; ils sont donc présentés brièvement ci-dessous.

Ces études ont recensé l'utilisation de matériaux tels que SnO₂⁷²⁻⁷⁵, TiO₂^{76,77}, Ta₂O₅^{74,78-80}, Nb₂O₅⁸¹, Sb₂O₅⁸² ou SiO₂⁸³ pour former des oxydes multi-métalliques à base d'iridium et/ou de ruthénium.

Les auteurs s'accordent sur le fait que l'ajout de ces métaux non nobles permet d'augmenter la surface active du catalyseur multi-métallique grâce à une meilleure dispersion du catalyseur et ainsi de pouvoir diminuer très fortement les taux de métaux nobles utilisés tout en conservant de bonnes performances (tension de cellule faible); cependant, le ratio métaux nobles/non nobles doit être adapté pour chaque type d'alliage de manière à garder une conductivité électronique satisfaisante dans l'électrode, les métaux non nobles étant généralement moins conducteurs.

C.2.1.1.2.2.1.2. Catalyseurs multi-métalliques développés pour les électrodes d'électrolyseurs PEM

Les différentes méthodes qui peuvent être utilisées pour obtenir les catalyseurs multi-métalliques sous forme de poudre sont décrites dans le chapitre 2 (partie A.1.247).

Contrairement aux résultats obtenus pour des électrodes de type DSA, dans la plupart des études présentées dans la littérature pour des poudres de catalyseurs, l'ajout des métaux non nobles (comme SnO_2 ^{69,84,85}, Ta_2O_5 ^{80,86} ou Nb_2O_5 ⁸⁷) ne présente aucun effet positif envers la réaction de dégagement de l'oxygène.

En effet, l'augmentation de la résistivité des oxydes multi-métalliques liée à l'ajout de ces métaux non nobles est un facteur rédhibitoire dans le cas des électrolyseurs PEM puisque les densités de courants employées sont généralement élevées (1-2 A cm^{-2} pour les électrolyseurs PEM par rapport à 0,3-0,5 A cm^{-2} pour les électrodes de type DSA). De plus, leur ajout induit une augmentation de la taille des particules et donc une baisse de la surface active à l'inverse de l'oxyde de métal noble utilisé seul. Seul l'ajout de molybdène semble avoir un effet catalytique positif car il permet de réduire la taille des particules et donc d'augmenter la surface active⁸⁸.

Ainsi, l'intérêt de ces structures multi-métalliques réside uniquement dans l'amélioration de la durée de vie des électrodes à base de ruthénium⁸⁹.

C.2.1.1.2.2.2. Structures de catalyseurs ou de couches actives innovantes

Une autre approche pour réduire la quantité de métaux nobles utilisée consiste à structurer les couches actives ou les particules de catalyseurs de manière à augmenter la surface active disponible.

On peut citer l'utilisation de nanoparticules d'oxyde d'iridium de diamètre de l'ordre de 2-3 nm^{90,91} (à comparer aux 7-12 nm généralement rapportés⁹²), de nanotubes⁹³ ou nano-dendrites⁹⁴ d'oxyde d'iridium, des structures cœur/coquille avec un cœur de métal moins

coûteux et une coquille du catalyseur noble ^{95,96}, ou encore des catalyseurs multimétalliques nanostructurés déposés en film minces par PVD (Physical Vapor Deposition) ^{97,98}.

Même si ces structures innovantes apparaissent très actives électrochimiquement, la méthode de fabrication et surtout la stabilité des nanostructures au cours du fonctionnement, semblent être des points quelque peu limitants.

C.2.1.1.2.2.3. Catalyseurs supportés

La troisième méthode consiste à disperser les nanoparticules de catalyseur sur un support, de manière à obtenir une plus grande surface active et améliorer la conductivité électronique de la couche catalytique. L'utilisation d'un matériau support limite aussi les phénomènes d'agglomération entre les espèces métalliques, conférant ainsi une meilleure stabilité aux catalyseurs.

Le matériau support doit respecter certaines conditions :

- grande surface spécifique pour promouvoir la dispersion du catalyseur,
- très bonne conductivité électronique,
- stabilité chimique et électrochimique dans les conditions d'électrolyse PEM (milieu acide et potentiel élevé).

C.2.1.1.2.2.3.1. Matériaux supports de type carbures métalliques

Des carbures métalliques tels que le carbure de titane ⁹⁹, de tantale ¹⁰⁰ ou de silicium ¹⁰¹ ont été utilisés comme matériaux supports des catalyseurs de la réaction de dégagement de l'oxygène. L'augmentation de la surface active du catalyseur supporté par rapport au catalyseur seul, observée dans les trois études, a été attribuée à la meilleure dispersion des particules sur le support.

Seuls Ma *et al.* ont testés leur catalyseurs dans un assemblage membrane électrodes ⁹⁹. Des performances légèrement supérieures ont pu être obtenues en utilisant du carbure de titane comme matériau (Figure 10) ; le support de catalyseur améliore uniquement la conduction électronique dans la couche active (aucune amélioration dans la 1^{ère} partie de la courbe de polarisation aux faibles densités de courant) alors que des tests effectués en milieu H₂SO₄ 0,5 M ont révélé une activité catalytique neuf fois supérieure pour une électrode d'Ir/TiC comparée à une électrode de noir d'iridium seul (courant mesuré à 1,5 V/ ECS) ¹⁰².

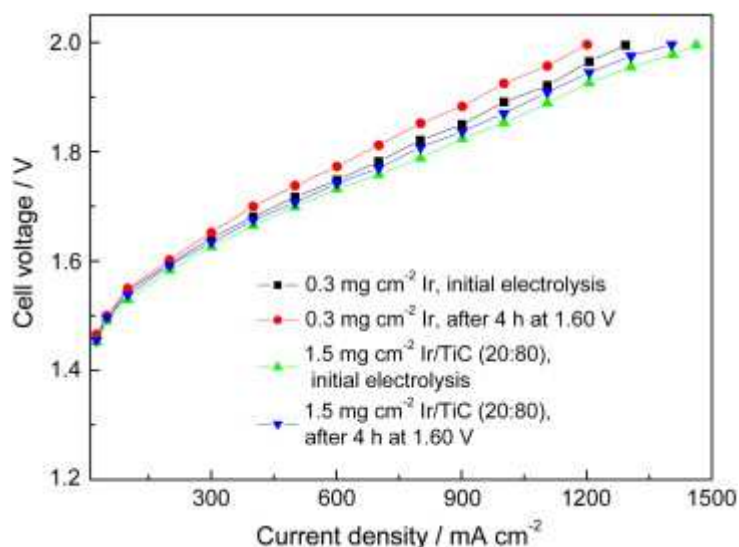


Figure 10: Courbes de polarisation tirées de ⁹⁹, chargement en oxyde d'iridium de $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$, membrane Nafion[®] 112, $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

La stabilité de ces carbures métalliques dans les conditions d'électrolyse PEM est cependant à mettre en doute. A titre d'exemple, une dégradation des électrodes à base d'Ir/TiC est déjà observée au bout de seulement 4 h de maintien de la polarisation à $1,6 \text{ V}$ (Figure 10). L'augmentation de la tension de cellule à fortes densités de courant, et donc de la résistance ohmique, est due à l'oxydation du carbone et du titane qui se recouvre d'une couche d'oxyde de titane non conductrice.

C.2.1.1.2.2.3.2. Matériaux supports sous forme oxyde

Les oxydes potentiellement utilisables comme matériaux supports sont les mêmes que ceux utilisés pour former des catalyseurs multi-métalliques : TiO_2 , SnO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 ou encore Sb_2O_5 . Cependant, aucun de ces oxydes n'est bon conducteur électronique dans les conditions d'électrolyse PEM.

Une première approche consiste à recouvrir en totalité ces oxydes métalliques non conducteurs par le catalyseur ; pour cela, un taux minimal de 60 % de métaux nobles par rapport au support doit être utilisé ^{103,104}. Des performances sensiblement meilleures au catalyseur utilisé seul ont été obtenues en utilisant des catalyseurs supportés du type $\text{IrO}_2\text{Pt}/\text{TiO}_2$ ¹⁰³ ou $\text{IrO}_2/\text{SnO}_2$ ¹⁰⁵ ; les auteurs supposent une meilleure utilisation du catalyseur grâce à l'amélioration de la dispersion sur le support de grande surface spécifique. Les taux de catalyseurs restent cependant élevés (de l'ordre de 1 mg cm^{-2}) pour pouvoir recouvrir ces matériaux non conducteurs.

La deuxième approche consiste à doper ces oxydes pour obtenir une conductivité satisfaisante. Plusieurs résultats sont rapportés dans la littérature concernant l'utilisation

d'oxyde d'étain dopé à l'indium ¹⁰⁶ ou à l'antimoine (ATO) ¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ comme matériaux supports anodiques. Des oxydes de titane dopés au niobium ont aussi été utilisés comme catalyseur dans un système réversible électrolyseur/pile à combustible ¹¹⁰. Des études de modélisation réalisées par Velikokhatnyi et Kumta, ont révélé que d'autres matériaux, comme CaTa₂O₆ dopé au scandium et à l'yttrium ¹¹¹, ou encore SnO₂ dopé au fluor (FTO) ¹¹², pouvaient être envisagés comme supports de catalyseur. Cependant, aucun résultat expérimental n'a encore été rapporté à l'heure actuelle. Grâce à leur bonne stabilité, ces oxydes métalliques dopés peuvent être envisagés comme supports de catalyseur ; cependant, les chargements en catalyseurs restent élevés de manière à pallier leur faible conductivité.

Une dernière approche consiste à réduire partiellement ces oxydes pour les rendre conducteurs à température ambiante ; plusieurs travaux ont été réalisés dans ce sens sur l'oxyde de titane ^{113,114}. Ces oxydes sous-stœchiométrique étant eux aussi faiblement conducteurs, il est important d'utiliser de forts taux de catalyseurs. De plus, certains doutes liés à leur stabilité dans le temps doivent aussi être levés. En effet, il est suspecté que l'oxyde sous-stœchiométrique se ré-oxyde en TiO₂ non conducteur au cours du temps ¹¹⁰.

Ainsi, quelle que soit la méthode utilisée pour améliorer la conductivité de ces matériaux supports, les chargements en métaux nobles rapportés dans la littérature restent encore trop importants, ce qui limite leur utilisation pour des applications en électrolyse PEM.

C.2.1.1.2.2.4. Remplacement des métaux nobles

Certains chercheurs ont essayé de trouver des alternatives à ces oxydes de métaux nobles.

Son *et al.* ont montré que des sphères creuses d'oxyde de titane dopées au baryum pouvaient être utilisées comme catalyseur de la réaction de dégagement de l'oxygène ¹¹⁵ (potentiel d'activation aux alentours de 1,8 V vs. ESH). Il serait intéressant d'utiliser ce matériau comme support de catalyseur ; l'effet ajouté de l'activité catalytique de TiO₂ dopé au Ba à celle élevée de l'oxyde d'iridium devrait donner de bonnes performances.

Certains auteurs rapportent aussi l'utilisation d'oxyde de plomb ^{116,117} ou d'alliages fer-nickel supportés sur des nanotubes de carbone ¹¹⁸ comme catalyseur de la réaction de dégagement de l'oxygène. Cependant, il est largement reconnu que ces métaux non nobles et le carbone ne sont pas stables dans les conditions des électrolyseurs PEM. Ainsi, le potentiel de dégagement de l'oxygène à 0,9 V vs. ESH annoncé est en partie dû à l'oxydation du catalyseur et du carbone ¹¹⁸.

C.2.1.1.3. Membrane

Les membranes utilisées en électrolyse PEM sont majoritairement des polymères échangeurs de cations. Le Nafion[®] échangé dans l'acide est le polymère le plus utilisé. Le Nafion[®] est un ionomère composé d'un squelette hydrophobe de type poly(tetrafluoroéthylène) (PTFE) sur lequel sont greffées des chaînes pendantes perfluorées (perfluorovinylether) terminées par des groupes sulfoniques. Il a une bonne conductivité protonique et de bonnes stabilités chimique et thermique. Les propriétés mécaniques et physico-chimiques des membranes perfluorosulfonées de type Nafion[®] dépendent directement de leur degré d'hydratation ¹¹⁹.

La firme Dupont de Nemours commercialise le Nafion[®] sous différentes formes et notamment sous forme de films de 25 à 300 μm d'épaisseur. Le Nafion[®] est assez cher (environ 800 € m^2 pour le NRE 115-CS, épaisseur 127 μm). Des recherches d'alternatives aux polymères perfluorosulfonés sont actuellement en cours. On peut citer les réseaux interpénétrés de polymères où l'idée est d'associer les propriétés respectives de tenue mécanique et de conduction protonique de plusieurs polymères ⁴².

C.2.1.2. Plaques bipolaires et couches de diffusion

Dans un stack de cellules d'électrolyse PEM, les plaques bipolaires ont la double fonction de fournir le courant et d'assurer l'évacuation des gaz produits. Des cannelures au design particulier favorisent la distribution des réactifs et l'évacuation des produits. Le choix des matériaux est délicat au vu des conditions difficiles auxquelles sont soumises ces plaques (potentiel élevé et milieu acide). Le titane est souvent utilisé car il est très stable électrochimiquement car dans ces conditions, le métal est protégé de l'oxydation par une fine couche d'oxyde natif. Cependant la difficulté de mise en forme du titane rend ces composants très chers à fabriquer (usinage). Les différentes solutions proposées consistent à utiliser des plaques bipolaires en titane sans cannelures ou en acier protégées par une fine couche de métal résistant (Ti, Ta ou oxydes de métaux nobles) ^{43,120}.

En terme de couche de diffusion cathodique, des papiers ou tissus de carbone (fournisseurs BASF, SGL, Toray, Freudenberg...) sont utilisés de façon similaire aux PEMFC.

Comme couche de diffusion anodique, les potentiels élevés ne permettant pas l'utilisation des composés carbonés, des poreux en titane sont souvent utilisés pour véhiculer l'eau et conduire le courant. Le titane s'oxyde en surface pour former une fine couche de TiO_2 passivante ¹²¹. TiO_2 est un matériau semi-conducteur mais, comme la couche de passivation

est très fine et que le métal sous-jacent est conducteur électronique, une bonne conduction électrique est assurée. L'utilisation de grille de titane fine peut aussi être envisagée ¹²².

C.2.1.3. Module d'électrolyse

Pour produire de grands volumes de gaz, les mono-cellules d'électrolyse sont empilées en série de façon à former un stack comme le montre la Figure 11.



Figure 11: Stack formé par un empilement de douze cellules montées en série ³⁸.

La puissance totale consommée par un électrolyseur, en W, est calculée par :

$$P = n_{nbcell} \times U \times I \quad \text{Eq.19}$$

Où I est le courant en A, U la tension de cellule en V, et n_{nbcell} le nombre de cellules de l'électrolyseur.

D'après la loi de Faraday, la variation du nombre de moles d'une espèce i (Δn_i en mol s⁻¹) au cours du temps s'écrit :

$$\Delta n_i = \frac{I}{nF} \quad \text{Eq.20}$$

Où F est la constante de Faraday (96485 C mol⁻¹) et n le nombre d'électrons de la réaction.

La production d'hydrogène, en m³ h⁻¹ en fonction du nombre de cellules de l'électrolyseur est donnée par la formule suivante :

$$\Delta n_{Tot i} = \frac{I \times 3600 \times V_m}{2F} \times n_{nbcell} \quad \text{Eq.21}$$

Où V_m est le volume molaire en $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$.

La consommation spécifique exprimée en kWh Nm^{-3} s'écrit :

$$\varepsilon = \frac{P}{\Delta n_{Tot i}} = \frac{2F \times U}{3600 \times V_m \times n_{nbc\ell}} \quad \text{Eq.22}$$

Prenons comme exemple le stack développé dans le cadre du projet GenHyPEM montré sur la Figure 11. Pour un fonctionnement à $j=1 \text{ A cm}^{-2}$ et 2 V, le courant est de 250 A et la tension de 24 V soit une puissance de 6 kW en appliquant l'équation Eq.19. La quantité d'hydrogène produite pour une cellule de 250 cm^2 fonctionnant à 1 A cm^{-2} est de $0,1 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ soit $1,2 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ pour le module de 12 cellules. L'énergie à fournir à cet électrolyseur est d'environ $5 \text{ kWh Nm}^3 \text{ H}_2$ (équation Eq.22).

Les caractéristiques des différents composants d'une mono-cellule d'électrolyse PEM sont décrites plus en détail ci-dessous.

Partie D. Positionnement de l'étude et démarche

Ce chapitre introductif a permis de mettre en évidence l'importance de l'électrolyse PEM de l'eau dans un système énergétique basé sur l'hydrogène. Cependant, malgré ses avantages intrinsèques (compacité, maintenance quasi nulle, réponse immédiate à de forts appels de courant, pureté des gaz produits, durabilité ¹²³), la technologie d'électrolyse PEM ne s'imposera que si elle permet de produire de l'hydrogène à un coût compétitif.

Pour cela, il est nécessaire de réduire à la fois les coûts de fabrication des systèmes (dépenses d'investissement de capital CAPEX) et le coût énergétique de la production d'hydrogène (dépenses d'exploitation OPEX). Les objectifs fixés par le DoE sont d'atteindre des coûts inférieurs à $4 \text{ US\$ kg}^{-1} \text{ H}_2$.

Pour arriver à cet objectif, d'importants efforts en recherche et développement ont été réalisés au cours des dernières années. Les progrès se traduisent à plusieurs niveaux, que ce soit au niveau des éléments de structure des électrolyseurs (plaques bipolaires, collecteurs de courant) ou des éléments actifs (catalyseurs, membrane). Ainsi les coûts des systèmes électrochimiques ont pu être réduits (mais pas encore au niveau de la commercialisation) de près de 85 % depuis 2001, passant de plus de $2700 \text{ US\$ kW}^{-1}$ à moins de $400 \text{ US\$ kW}^{-1}$ (objectif DoE) en 2012 ^{122,124-126} tout en améliorant sensiblement l'efficacité énergétique.

La Figure 12 présente la répartition des coûts d'une installation de production d'hydrogène par électrolyse PEM de l'eau. Le coût des assemblages membrane électrodes

reste marginal par rapport au coût total d'un système d'électrolyse PEM (10 à 15% du coût total et 20-25% du prix du stack ¹²⁷).

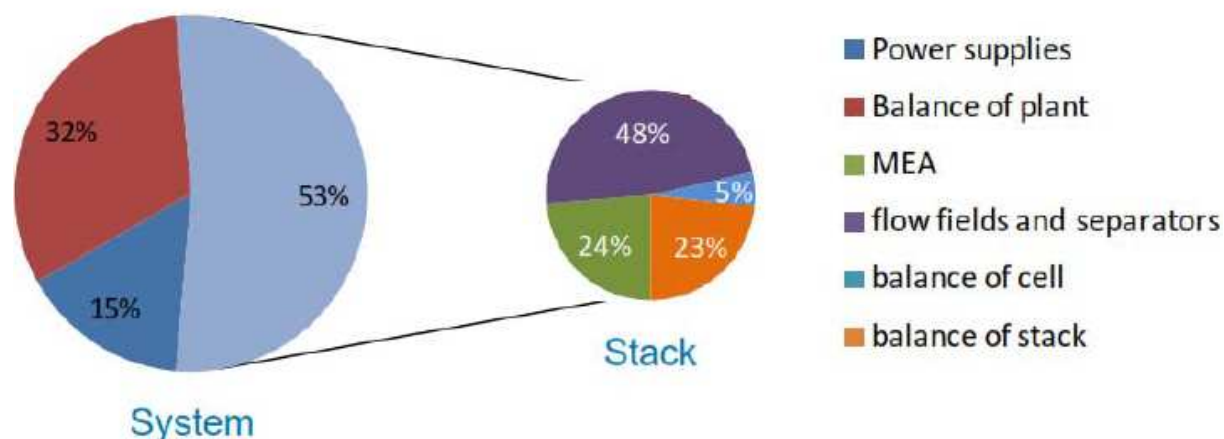


Figure 12 : Répartition des coûts des composants d'un électrolyseur PEM ; selon ¹²⁰

Cependant, la nécessité de réduire la dépendance aux métaux nobles (réduction du chargement en métaux nobles, substitution partielle ou totale par des matériaux moins onéreux) tout en maintenant un niveau de performance acceptable paraît évidente. En effet, même si le coût des métaux nobles utilisés comme catalyseurs fluctue, le passage à une production de masse des électrolyseurs PEM entraînera une augmentation des prix du fait du caractère limité de ces ressources.

La problématique diffère selon l'électrode étudiée car les potentiels sont différents.

A la cathode, la quantité de platine utilisée dans les électrodes est déjà optimisée grâce aux nombreuses recherches qui ont été effectuées dans le cadre des piles à combustible sur la composition des électrodes siège de la réaction de l'oxydation de l'hydrogène (réduction du chargement, optimisation de la dispersion du catalyseur sur le carbone, ...). Cette réaction étant complètement réversible, les optimisations de cette électrode ont pu être utilisées pour les cathodes des électrolyseurs PEM, siège de la réaction de dégagement de l'hydrogène. Ainsi, le chargement en platine des cathodes est généralement de l'ordre de $0,2 \text{ mg cm}^{-2} \text{ Pt}$.

Réduire encore le chargement en métaux nobles semble difficile, c'est pourquoi nous avons tenté de remplacer le platine par des complexes moléculaires à base de cobalt. Ces travaux font la suite de la thèse de M.T. Nguyen ⁵⁸.

A l'anode, comme le montre la Figure 13, les chargements en métaux nobles utilisés restent très élevés malgré les nombreuses recherches effectuées sur le sujet. Avec des taux de catalyseur compris entre $2 \text{ et } 6 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$, la composition de l'anode est un des facteurs les plus limitants pour une commercialisation des électrolyseurs PEM.

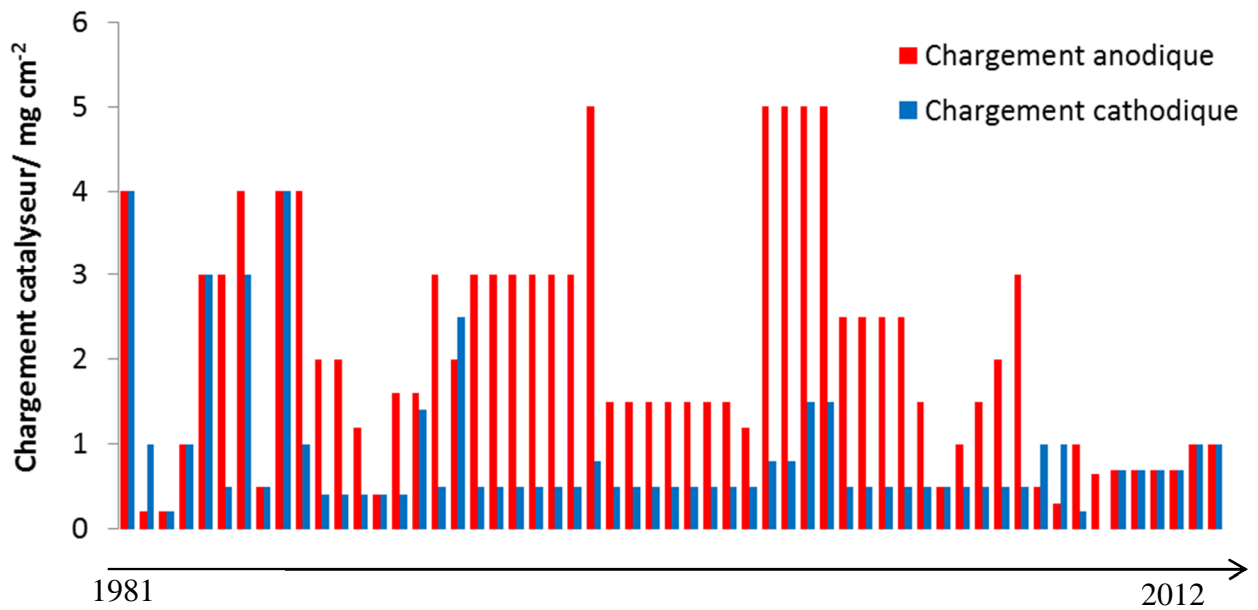


Figure 13: Chargements en métaux nobles utilisés comme catalyseurs anodique et cathodique rapportés dans la littérature. Les références utilisées sont répertoriées en Annexe 1.

L'analyse de l'état de l'art nous a permis de dégager les avantages et les inconvénients des diverses pistes envisagées pour réduire les taux de métaux nobles présents dans les AME (alliage avec des métaux non-nobles, utilisation d'un support de catalyseur ou d'architecture innovante). Nous avons décidé de nous focaliser sur la recherche de matériaux supports conducteurs.

Notre démarche concernant la réduction du chargement à l'anode s'est articulée en trois parties comme suit :

- Etude de la réduction du chargement en oxyde d'iridium ; établissement d'une valeur de chargement minimale pour laquelle la quantité de catalyseur est suffisante pour obtenir une couche active de conductivité électronique satisfaisante ;
- Recherche d'un support de catalyseur
- Comparaison des AME avec ou sans support de catalyseur

La suite de la présentation de ces travaux se décompose selon trois chapitres correspondant aux grands axes de la démarche mise en place.

Le chapitre 2 présente l'ensemble des moyens mis en œuvre à la préparation et aux tests des AME (procédés d'impression, caractérisations physiques et électrochimiques, présentation des bancs de test, ...).

Le chapitre 3 rassemble les résultats concernant la réduction du chargement à l'anode, soit sur des anodes d'oxyde d'iridium pur, soit sur des anodes à base de catalyseur supporté (IrO₂/Ti). Les premiers développements concernant le remplacement des métaux nobles à la cathode par des complexes moléculaires de cobalt seront aussi brièvement présentés.

Le chapitre 4 détaille l'impact de la composition des anodes sur la durée de vie des électrolyseurs. Les premiers développements de nos électrodes sur des cellules de taille industrielle sont aussi présentés dans cette partie.

Chapitre 2 : Fabrication et caractérisation des assemblages membrane électrodes (AME)

Partie A. Fabrication des couches actives dans la littérature.....	46
A.1. Les différentes techniques de préparation	46
A.1.1. Formation directe du catalyseur sur la membrane.....	46
A.1.2. Elaboration des couches catalytiques par préparation préalable du catalyseur puis dépôt.....	47
A.1.2.1. Préparation du catalyseur	47
A.1.2.1.1. Procédés thermiques.....	47
A.1.2.1.2. Procédés chimiques.....	48
A.1.2.2. Mise en forme du catalyseur	48
A.1.2.2.1. Dépôt direct de la couche catalytique : CCM et CCB	49
A.1.2.2.2. Dépôt de la couche catalytique par transfert (« decal methode »)	49
Partie B. Mise en œuvre et évaluation des techniques de fabrication des couches actives	50
B.1. Les différentes techniques disponibles au laboratoire.....	50
B.1.1. Dépôt manuel par pulvérisation à l'aide d'un pistolet à air comprimé	50
B.1.2. Dépôt par pulvérisation à air à l'aide d'une machine automatisée	51
B.1.2.1. L'équipement	51
B.1.2.2. Adaptation de l'encre au procédé.....	52
B.1.3. Enduction	53
B.1.4. Sérigraphie	53
B.2. Techniques de fabrication retenues	54
B.3. Préparation des AME.....	55
B.3.1. Préparation des encres et dépôt des couches catalytiques.....	55
B.3.2. Assemblage par transfert (« decal methode »).....	57
Partie C. Caractérisations des AME réalisés	57
C.1. Caractérisations physiques des poudres de catalyseur et des couches actives	58
C.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	58
C.1.2. Diffraction des rayons X	59

C.1.3.	Mesures BET	60
C.2.	Caractérisations électrochimiques	61
C.2.1.	Détermination des surfaces actives par voltampérométrie cyclique	61
C.2.2.	Courbes de polarisation - évaluation des performances et des droites de Tafel.	64
C.2.2.1.	Courbes de polarisation.....	64
C.2.2.2.	Tracé des droites de Tafel à partir de l'évolution de la densité de courant en fonction de la surtension ¹⁴⁵	67
C.2.3.	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ¹⁵⁴	68
C.2.3.1.	Tracé des droites de Tafel à partir de l'évolution des résistances de polarisation en fonction de la surtension.....	70
C.2.4.	Utilisation d'une électrode de référence interne pour décorrélérer les contributions anodiques et cathodiques	71
C.2.4.1.	Description de l'électrode de référence interne	71
C.2.4.2.	Mesure des surtensions anodiques et cathodiques	73
C.3.	Protocole de test en cellule d'électrolyse	75
C.3.1.	Description d'une cellule d'électrolyse.....	76
C.3.2.	Description du banc de tests.....	77
C.3.3.	Conditions opératoires.....	79
Partie D.	Conclusion	80

L'objectif de cette partie est de mettre en place les bases qui permettront de comparer les différents AME testés dans ce travail.

Pour cela, une première partie décrit les méthodes de fabrication des couches actives rencontrées dans la littérature afin de situer les procédés qui seront employés par la suite. Les composants utilisés et le protocole expérimental sont ensuite détaillés ; il s'agit principalement d'analyser les différences observées lors des tests des différents AME à l'aide de caractérisations électrochimiques in-situ telles que les courbes de polarisation et les spectres d'impédance.

Partie A. Fabrication des couches actives dans la littérature

Cette partie présente les techniques existant pour la fabrication d'assemblages membrane électrodes qui sont utilisées lors des tests d'électrolyse de l'eau.

Chaque méthode de préparation des AME a pour but de fournir une architecture d'électrode améliorant l'accessibilité, la stabilité et le nombre de points triples. Ce choix est essentiel puisque seule une architecture d'AME optimisée pourra révéler le vrai potentiel d'une membrane performante ou d'un catalyseur très actif envers les réactions électrochimiques.

A.1. Les différentes techniques de préparation

Les méthodes de préparation des AME peuvent être divisées en deux grands ensembles: les électrodes peuvent être préparées directement sur la membrane (technique de dépôt « electroless ») ou d'abord préparées puis transférées sur cette dernière (« coating »). Dans ce travail, nous avons utilisé seulement des poudres commerciales ; ainsi, les techniques de synthèse des catalyseurs sont seulement brièvement présentées.

A.1.1. Formation directe du catalyseur sur la membrane

Le procédé « electroless », comme son nom l'indique, ne nécessite pas de courant électrique pour le déroulement la réaction chimique. Les deux principales techniques sont la réduction transmembranaire et la méthode par imprégnation. electroless : réactions chimiques (avec échanges d'électrons) mais sans électrode de contrôle (WE, CE, Ref)

Pour la réduction transmembranaire, la membrane est placée dans une cellule à deux compartiments¹²⁸. Un précurseur du métal à déposer (sel métallique) est introduit dans un des compartiments (concentration inférieure à 10^{-2} mol l⁻¹ en général). Dans l'autre compartiment, un composant réducteur électrochimique pour le sel métallique circule en solution aqueuse ou sous forme de gaz. Il diffuse à travers la membrane et vient réduire le sel anionique en surface de la membrane créant ainsi un dépôt de métal. Ce procédé fonctionne de manière satisfaisante pour le dépôt de platine¹²⁹ mais pas avec l'iridium, les sels de précurseurs de ce métal étant plus difficile à réduire.

Plusieurs techniques de méthode par imprégnation existent. Elles consistent à imprégner la membrane successivement avec le sel de métal à précipiter (comme PtCl₆²⁻, IrCl₃, RuCl₃, ...) puis avec le réducteur (comme NaBH₄¹³⁰ ou H₂¹³¹). Parfois la solution d'imprégnation comprend directement le sel et le réducteur¹³².

A.1.2.Elaboration des couches catalytiques par préparation préalable du catalyseur puis dépôt

Cette partie présente les techniques de synthèse utilisées pour élaborer les matériaux catalytiques. L'objectif de ces synthèses est d'obtenir des poudres catalytiques de taille nanométrique présentant une grande surface spécifique. Les catalyseurs ainsi synthétisés sont utilisés ensuite pour l'élaboration des couches catalytiques.

A.1.2.1. Préparation du catalyseur

Plusieurs méthodes de préparation des catalyseurs anodiques et cathodiques sont décrites dans la littérature.

A.1.2.1.1. Procédés thermiques

Le procédé thermique le plus communément employé est le procédé d'Adams¹³³. Les sels de précurseurs sont mélangés avec un excès de nitrate de sodium, puis le procédé de fusion est réalisé entre 300 et 600 °C pendant environ 30 min. L'oxyde ainsi obtenu est ensuite rincé à l'eau distillée, séparé par centrifugation puis séché. Parfois un nouveau recuit de l'oxyde est réalisé à une température donnée sous atmosphère réductrice. Le choix des précurseurs, des concentrations en réactifs, des températures ou des durées de fusion est effectué en fonction de la composition et de la structure de l'alliage que l'on veut obtenir.

A.1.2.1.2. Procédés chimiques

Des poudres de catalyseur peuvent être préparées par réduction des sels métalliques précurseurs par un agent réducteur comme l'éthylène glycol (méthode polyol modifiée⁸⁰) ou le borohydrure de sodium¹³⁴. Le composé réduit est lavé plusieurs fois à l'eau désionisée puis récupéré par centrifugation et séché. La réduction des sels métalliques peut se faire aussi directement sur un support comme c'est le cas lorsque le platine est déposé sur du noir de carbone pour former une poudre de type Pt/C (catalyseur cathodique).

Il est aussi possible de former des oxydes métalliques par une méthode dite « colloïdale »¹³⁴. Les précurseurs sont tout d'abord dissous dans une solution de NaOH puis le pH est ajusté à 8 avec une solution de HClO₄ afin de permettre la précipitation d'un hydroxyde.

Quelle que soit la méthode d'obtention, le précipité est ensuite recuit sous air ce qui permet d'oxyder le métal (environ 30 min à 500 °C).

Ces méthodes basées sur une calcination de précurseurs sont extrêmement sensibles aux protocoles de synthèse. De très faibles modifications de la méthode de préparation (solvants utilisés pour dissoudre les sels de précurseurs, température et durée de calcination, rampe de température, ...) peuvent avoir des conséquences dramatiques sur l'activité catalytique de ces alliages. De plus, cette méthode ne permet pas d'obtenir de parfaite solution solide et souvent, les analyses mettent en évidence la présence de composants non alliés^{89,135}.

De manière à s'affranchir de ces difficultés, des poudres de catalyseurs multi-métalliques peuvent être obtenues par broyage (HEBM, « High-Energy Ball Milling»). Cette technique de préparation permet d'obtenir des solutions solides parfaites et des tailles de particules de l'ordre du nanomètre¹³⁶⁻¹³⁹. Cependant, la seule étude réalisée sur des oxydes mixtes catalyseurs de la RDO n'a pas réellement confirmé l'intérêt de cette technique puisque des particules de faible surface spécifique ont été obtenues (environ 8 m² g⁻¹ pour l'iridium)¹⁴⁰.

A.1.2.2. Mise en forme du catalyseur

Une fois le catalyseur synthétisé selon les méthodes décrites précédemment, la couche catalytique est élaborée afin de permettre la fabrication de l'assemblage membrane électrodes. Ces méthodes d'élaboration sont généralement communes aux deux électrodes.

A.1.2.2.1. Dépôt direct de la couche catalytique : CCM et CCB

Le pré-requis de ce mode d'élaboration est la préparation d'une encre de catalyseur. Cette dernière est alors déposée directement sur la membrane (CCM « Catalyst Coated Membrane ») ou sur le support de diffusion (CCB « Catalyst Coated Backing ») par pulvérisation, enduction ou encore sérigraphie. L'objectif est de réaliser le dépôt le plus homogène possible.

En général, l'encre est composée du catalyseur, d'un liant (souvent du Nafion[®] ou du Téflon[®] (PTFE)) et de solvants (eau, éthanol, isopropanol...). L'ajout d'alcool augmente les propriétés de mouillabilité de l'encre. En fonction des techniques de dépôt, l'encre est plus ou moins concentrée en matériau catalytique pour adapter sa rhéologie au procédé de dépôt. Par exemple, les encres adaptées aux techniques de pulvérisation sont plus liquides que les encres d'enduction. Pour les dépôts de type CCB, le support de diffusion peut être un tissu ou un feutre de carbone (à la cathode) ou un poreux permettant la diffusion et le passage du courant (souvent du titane à l'anode). Un pressage à chaud peut ensuite être effectué pour lier les couches de diffusion à l'AME, cependant, parfois seul un contact mécanique suffit¹⁴¹. La réalisation d'encre est applicable à tous les catalyseurs sous forme de poudre.

Même si elle est pratique de mise en œuvre, l'utilisation d'encres présente aussi quelques inconvénients. Par exemple, l'utilisation de solvant dans les encres peut entraîner des craquelures non désirées lors du séchage du dépôt (plus ou moins rapide selon le solvant et les conditions de réalisation). Les compositions des encres et les solvants peuvent poser des problèmes lors de dépôt direct sur membrane (CCM). En effet, les solvants ne doivent pas contaminer la membrane ni entraîner des gonflements locaux de cette dernière qui amèneraient à des contraintes mécaniques locales impactant, à plus long terme, la durée de vie de l'AME. De plus, l'estimation des chargements par pesée est délicate pour les dépôts CCM car la masse de la membrane varie en permanence (adsorption/désorption d'humidité ambiante voire de solvant).

A.1.2.2.2. Dépôt de la couche catalytique par transfert (« decal methode »)

Cette technique consiste à élaborer la couche catalytique sur un support temporaire puis à la transférer sur la membrane. Le support de transfert est généralement un film mince de polymère comme le Téflon[®] (PTFE) ou le Kapton[®]. Après évaporation du solvant, une pesée permet de quantifier précisément le chargement en matériau électroactif. Plusieurs couches successives peuvent être réalisées jusqu'à obtenir le chargement désiré. Le pressage à chaud sur la membrane de l'électrolyseur (en général une membrane Nafion[®]) est alors réalisé à 125-145 °C et 4-9 MPa pendant quelques minutes. Le support de transfert est ensuite retiré et la couche de catalyseur reste collée à la membrane.

Par mesure de simplicité, nous avons choisi de préparer nos encres catalytiques avec des poudres commerciales. De manière à évaluer précisément le chargement de nos électrodes, le procédé de dépôt de la couche catalytique par transfert est celui qui a été majoritairement adopté pour la réalisation des assemblages membrane électrodes de ce travail (sauf indications contraires).

Partie B. Mise en œuvre et évaluation des techniques de fabrication des couches actives

Cette partie détaille les différentes techniques d'élaboration des couches catalytiques disponibles au laboratoire. L'objectif est d'évaluer les avantages et inconvénients de chacune afin de choisir celles qui seront les plus adaptées pour réaliser nos différentes couches actives.

B.1. Les différentes techniques disponibles au laboratoire

B.1.1. Dépôt manuel par pulvérisation à l'aide d'un pistolet à air comprimé

L'équipement utilisé pour déposer manuellement les couches actives est présenté en Figure 14. L'encre, qui a été premièrement introduite dans le godet, est poussée par gravité à travers une buse alimentée par une très faible pression d'air comprimé (souvent inférieure à 1 bar). La buse de diamètre 1 mm est fermée par une pointe qui peut être ajustée en fonction du débit souhaité.

L'intérêt du pistolet à air comprimé est de pouvoir mettre en œuvre de tous petits volumes d'encre ; de plus la taille des particules n'est pas un point critique puisqu'il suffit d'ajuster la pointe de la buse.

Cependant, un des principaux inconvénients de cette technique réside dans son manque d'homogénéité. En effet, de manière à obtenir un dépôt homogène, il est nécessaire de maintenir la hauteur (H) et l'angle (α) entre le pistolet et la table de dépôt identiques durant toute la durée de la pulvérisation ; l'imprécision liée au changement d'utilisateur peut être un point critique pour assurer la répétabilité de cette technique.

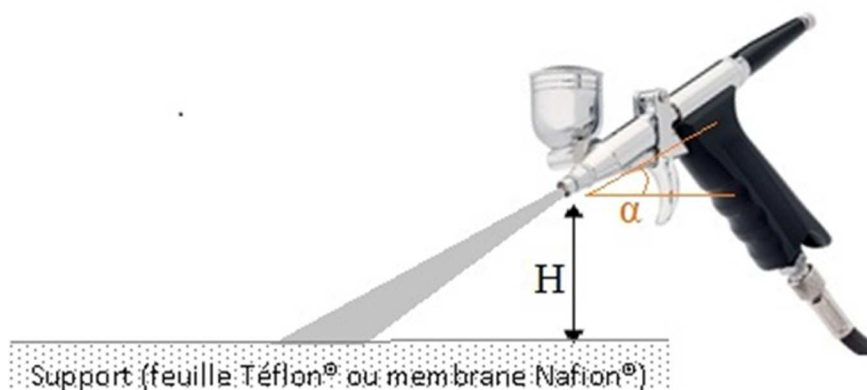


Figure 14 : Montage pour pulvérisation de couches actives à l'aide d'un pistolet à air comprimé ; H, hauteur entre la buse et le support de dépôt ; α , angle entre le pistolet et le support.

B.1.2. Dépôt par pulvérisation à air à l'aide d'une machine automatisée

B.1.2.1. L'équipement

L'équipement utilisé pour réaliser les dépôts des couches actives est un ensemble automatisé (EFD, Ultra TT series) commandé via une tablette de contrôle. Il comporte une tête de pulvérisation constituée d'une valve de pulvérisation série 781S de diamètre 1,2 mm et d'un réservoir d'encre. L'utilisation de ce type de valve permet un contrôle précis des fluides sans brouillard de pulvérisation ni bavures. Un contrôleur de valve (ValveMate) permet de contrôler le temps d'ouverture de la valve ainsi que la pression d'atomisation. La table de dépôt est aspirante afin de maintenir le support sur lequel est pulvérisé l'encre catalytique et chauffante (jusqu'à une température de 100 °C environ) afin de faciliter l'évaporation des solvants.

De plus, l'équipement intègre des éléments robotiques permettant de localiser le dépôt (précision de l'ordre du millimètre) : la table de dépôt peut se déplacer en x et la tête de pulvérisation est placée sur un axe se déplaçant en y-z. Les déplacements sont contrôlés via un logiciel qui permet de définir des coordonnées de points pour des déplacements uniquement linéaires. Les AME réalisés dans notre étude étant circulaires, un cache de pulvérisation doit être utilisé pour obtenir la forme de dépôt souhaitée. La table de dépôt est percée de trous sur lesquels ce cache peut être vissé.



Figure 15: Buse de pulvérisation et son réservoir (EFD Inc.)

B.1.2.2. Adaptation de l'encre au procédé

Un des principaux problèmes de cette technique de pulvérisation est l'obstruction des buses qui est liée à l'agglomération des particules par la sédimentation de l'encre dans le réservoir. Différents extraits secs, proportions des solvants et temps de dispersion ont été mis en œuvre. La composition optimisée des encres anodiques et cathodiques ainsi que les caractéristiques de préparation et de pulvérisation sont présentées dans le Tableau 4.

	Encre cathodique	Encre anodique
Extrait sec	1,5 %	5 %
Taux Nafion®	26,2 %	10 %
Solvants	50 % isopropanol / 50 % eau	
Dispersion des encres	Bain à ultrasons 2 h	
Température table de dépôt	80 °C	
Pression de l'air dans la buse	5 bars	

Tableau 4: Composition des encres anodiques et cathodiques et conditions de pulvérisation

Avant pulvérisation, les encres sont filtrées (filtre de 5 μm) afin d'éliminer d'éventuels agglomérats restants. Les taux de Nafion® présents dans les encres correspondent aux taux optimisés au laboratoire.

Cette technique assure une bonne reproductibilité et une bonne homogénéité des dépôts. Cependant, le rendement du dépôt reste faible (autour de 60 % pour une électrode de 25 cm^2) puisque pour obtenir un dépôt homogène, il est nécessaire de pulvériser en dehors du cadre ce qui induit une perte de matière.

B.1.3. Enduction

Le dépôt par enduction est un procédé qui consiste à étaler une couche d'encre présentant une viscosité suffisamment élevée sur une couche de diffusion (GDL) ou sur un support Téflon® à l'aide d'un couteau ou d'une barre entraînée par un moteur. Les dépôts, notamment leur épaisseur et donc le chargement en catalyseur, vont dépendre des caractéristiques de l'encre (viscosité, volatilité, mouillabilité...), de la vitesse d'enduction, de la température, des caractéristiques de l'instrument d'enduction utilisé (par exemple la profondeur des stries présentes sur la barre d'enduction) et de la distance entre la barre et le support.

Un exemple de dispositif est présenté sur la Figure 16.

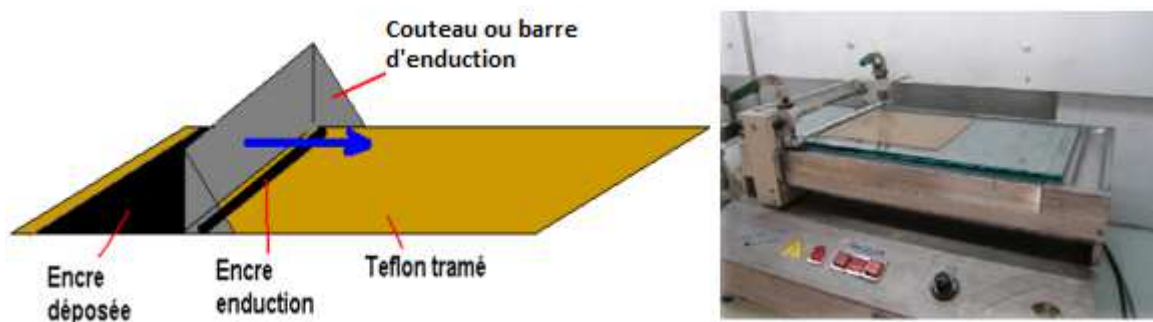


Figure 16: Dépôt de couches catalytiques par enduction

Ce procédé présente l'avantage d'être un des plus simples et rapides à mettre en œuvre pour réaliser des dépôts de chargements maîtrisés, à partir du moment où l'on dispose d'une encre suffisamment épaisse et en grande quantité; mais il peut devenir limitant pour des petits volumes de catalyseur.

B.1.4. Sérigraphie

La sérigraphie est un procédé d'impression qui consiste à transférer l'encre à travers un écran à l'aide d'une raclette (Figure 17). Cet écran est constitué d'un cadre sur lequel est tendu un tissu de fibres synthétiques ou métalliques appelé maillage. L'équipement utilisé pour réaliser les dépôts de couches actives est un ensemble automatisé commandé via un ordinateur, la principale action manuelle consistant à déposer l'encre sur l'écran.

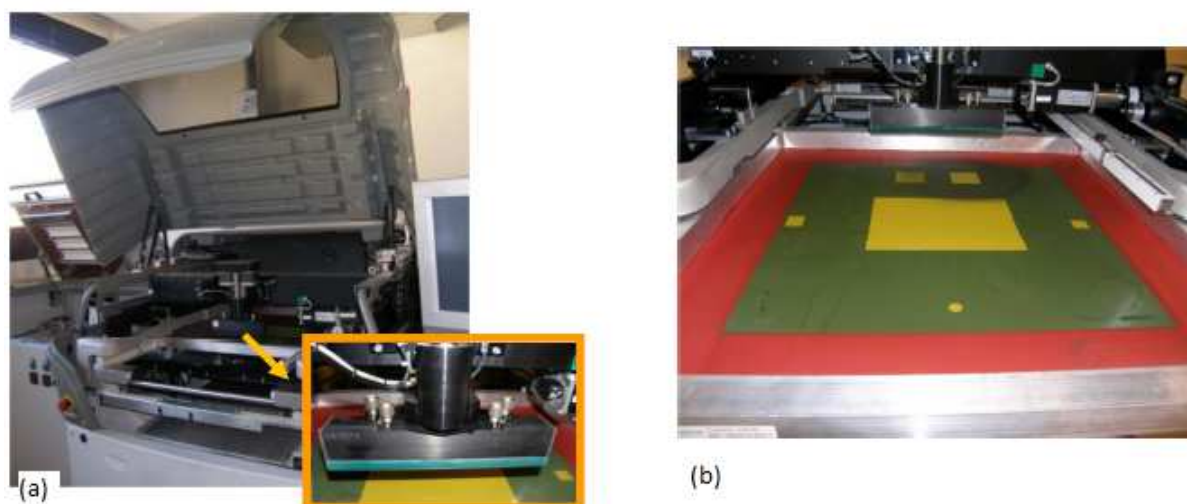


Figure 17: (a) Equipement sérigraphie et racle utilisés (b) Exemple d'écran utilisé en sérigraphie

Cette technique permet de réaliser des couches actives de n'importe quelle surface en un temps très rapide, de l'ordre de quelques minutes. Le facteur limitant concerne la formulation de l'encre et les volumes nécessaires à l'impression.

B.2. Techniques de fabrication retenues

Le Tableau 5 résume les avantages et inconvénients de chaque technique de dépôt des électrodes.

Techniques de dépôt	Avantages	Inconvénients	Finalité d'utilisation
Pulvérisation manuelle	<ul style="list-style-type: none"> - Facilité et rapidité de mise en œuvre - Petit volume - Pas de limitation de la taille des particules 	<ul style="list-style-type: none"> - Reproductibilité non garantie (facteur humain important) - Rendement de 50 % 	<ul style="list-style-type: none"> - Anodes IrO₂/Ti - Cathodes Complexe Co/C
Pulvérisation automatique	<ul style="list-style-type: none"> - Reproductibilité et bonne homogénéité des dépôts - Petit volume 	<ul style="list-style-type: none"> - Rendement de 60 % - Taille des particules < 5 μm 	<ul style="list-style-type: none"> - Anodes IrO₂ pur
Enduction	<ul style="list-style-type: none"> - Rendement élevé - Rapidité - Homogénéité 	<ul style="list-style-type: none"> - Volume d'encre important 	<ul style="list-style-type: none"> - Cathodes Pt/C
Sérigraphie	<ul style="list-style-type: none"> - Rendement élevé - Rapidité - Homogénéité 	<ul style="list-style-type: none"> - Volume d'encre important 	<ul style="list-style-type: none"> - Cathodes Pt/C

Tableau 5 : Récapitulatif des avantages et inconvénients de chaque technique de dépôt des électrodes

Pour le dépôt des cathodes, le savoir-faire du laboratoire nous a permis d'utiliser des encres de carbone platiné déjà développées pour les électrodes des piles à combustible. L'enduction ou la sérigraphie a été utilisée pour fabriquer de grandes planches d'encre catalytique cathodique déposées sur du Téflon® dans lesquelles les cathodes ont été découpées puis transférées sur la membrane Nafion® pour former l'AME.

La pulvérisation automatique (EFD) est la technique qui a été retenue pour déposer les encres à base d'oxyde d'iridium pur de manière à assurer l'homogénéité des anodes de différents chargements.

A cause des contraintes supplémentaires liées à la taille des particules de titane utilisées comme matériau support, les anodes à base d' IrO_2/Ti ont été pulvérisées manuellement.

B.3. Préparation des AME

B.3.1. Préparation des encres et dépôt des couches catalytiques

La Figure 18 présente les images MEB des catalyseurs anodiques et cathodiques utilisés. La taille moyenne des particules d'oxyde d'iridium est de 15 nm tandis que celles des nanoparticules de platine déposées sur un substrat carboné (noir de carbone dont les particules élémentaires possèdent une taille caractéristique de l'ordre de 50 nm) est d'environ 3 nm.

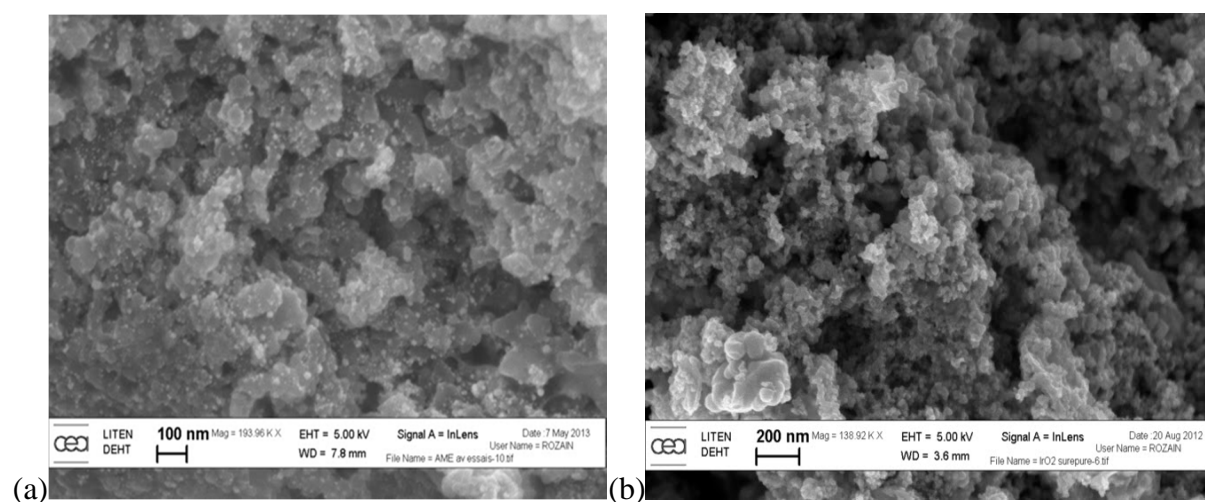


Figure 18: Images MEB du catalyseur (a) cathodique 46 wt.% Pt/C et (b) anodique IrO₂.

Les encres catalytiques sont réalisées de la manière suivante :

- les poudres de catalyseurs sont mélangées avec les solvants (eau et isopropanol en proportion égale) et une solution de Nafion® à 5 wt.% ; l'extrait sec de l'encre dépend de la méthode de dépôt de la couche active
- l'encre est ensuite mise pendant 2 h dans un bain à ultrasons avant d'être déposée suivant la méthode adaptée à la composition de l'encre (voir Tableau 5)

Durant ces trois années, nous avons travaillé sur quatre grands types d'AME :

- AME dits de « **référence** » avec une anode à base d'oxyde d'iridium pur de chargement variable et une cathode fixe à base de carbone platiné
- AME avec une « **anode innovante** » à base d'oxyde d'iridium et de titane et une cathode fixe à base de carbone platiné
- AME avec une « **cathode innovante** » à base de complexe de cobalt supporté sur du carbone et une anode fixe à base d'oxyde d'iridium pur.
- AME avec un **taux très fortement réduit en métaux nobles** avec l'anode et la cathode « innovantes ».

Pour les trois premiers types d'AME, puisqu'une seule des électrodes est étudiée (soit l'anode, soit la cathode), nous avons pu réaliser de grandes planches d'encre catalytique de composition fixe dans lesquelles les anodes ou les cathodes ont été découpées par laser. Cette approche nous a permis d'assurer la reproductibilité de l'électrode fixe.

Les chargements utilisés pour ces planches sont :

- 0,2 mg cm⁻² Pt pour les cathodes
- 2,7 mg cm⁻² IrO₂ pour les anodes

En ce qui concerne la « cathode innovante », nous avons utilisé un complexe de cobalt préalablement synthétisé par M.T. Nguyen selon une procédure décrite dans sa thèse⁵⁸. Nous avons modifié la méthode de préparation des encres entre les tests suite aux conclusions tirés des premiers essais en cellule d'électrolyse ; ce point faisant partie des résultats expérimentaux, il sera présenté par la suite.

Les paramètres retenus pour la préparation des différentes encres catalytiques sont décrits dans le Tableau 6.

	Catalyseurs	Ionomère
Cathodes à base de platine	Carbone platiné (46,1 wt.% Pt ; Tanaka®)	27 wt. % de Nafion®
Cathodes à base de complexe de cobalt	34 wt.% Complexe de cobalt Carbone Vulcan® XC72	10 wt.% de Nafion®
Anodes IrO₂ pur	IrO ₂ Surepur®	10 wt.% de Nafion®
Anodes IrO₂/Ti	IrO ₂ Surepur® Ti Sigma-Aldrich®	5 wt.% de Nafion®

Tableau 6: Composition des encres catalytiques

B.3.2. Assemblage par transfert (« decal method »)

Comme décrit dans l'état de l'art, cette technique consiste à élaborer la couche catalytique sur un support temporaire puis à la transférer sur la membrane.

Les encres catalytiques sont déposées sur un film mince de Téflon[®] (PTFE). Les électrodes sont ensuite découpées puis transférées à chaud sur la membrane Nafion[®] pour former l'AME. Le pressage à chaud sur la membrane est réalisé à 135 °C et 4 MPa pendant quelques minutes. Le support de transfert est ensuite retiré et la couche de catalyseur reste collée sur la membrane. Le chargement en catalyseur est évalué par pesée avant/après du support en Téflon[®].

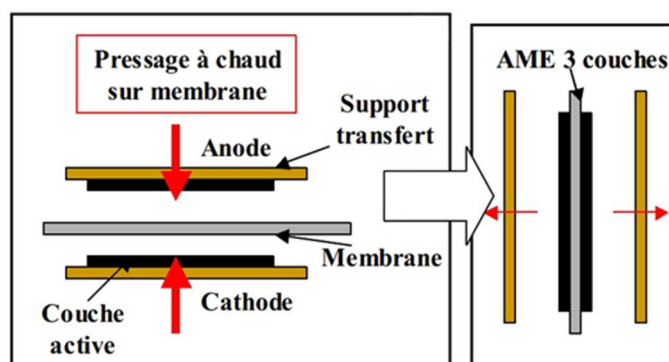


Figure 19: Procédé de fabrication des AME par transfert

Partie C. Caractérisations des AME réalisés

Pour comparer les performances des électrodes, de nombreux paramètres sont considérés incluant l'activité du catalyseur en relation avec sa surface, le chargement en métaux nobles, la stabilité et la durabilité sur une plage de potentiel et de températures.

Ces paramètres sont étudiés grâce à des méthodes électrochimiques complétées par des techniques de caractérisations physiques comme le microscope électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX).

C.1. Caractérisations physiques des poudres de catalyseur et des couches actives

C.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique permettant de produire des images de haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électron-matière.

La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électrons primaires ; les électrons secondaires, rétrodiffusés, Auger ou les rayons X réémis donnent des informations sur la topographie et la composition de cette surface. Comme ce flux d'électrons est très important, l'échantillon doit être conducteur pour permettre l'écoulement des charges électriques. Si les électrons ne sont pas écoulés, ils donnent lieu à des phénomènes de charge induisant des déplacements ou des zébrures sur l'image dues à des décharges soudaines de la surface. Cette particularité posera problème dans le cas d'observation de coupes d'AME. En effet, la membrane Nafion[®], isolante aux électrons, va se charger et se détruire progressivement au contact du faisceau d'électrons rendant impossible une observation poussée de la zone de contact couche active/ membrane Nafion[®].

Un MEB FEG LEO 1530 avec canon à effet de champ a été utilisé pour réaliser les images présentées dans ce travail ; les tensions d'accélération utilisées sont de 5 kV et les distances de travail de 3 mm.

En analysant le spectre des rayons X émis, il sera possible de réaliser des analyses élémentaires de la surface de l'échantillon. Le faisceau balayant l'écran, des cartographies chimiques pourront être dressées avec toutefois une résolution très inférieure à l'image en électrons secondaires (de l'ordre de 3 μm). Dans ce cas, on travaillera avec une tension d'accélération de 15 kV et des distances de travail supérieures à 10 mm.

Préparation des échantillons

Les poudres de catalyseur sont déposées sur un scotch de carbone lui-même scotché sur un porte-échantillon conducteur ; les AME sont préparés par cryofracture pour être observés en coupe. Pour cela, l'AME est maintenu entre deux mâchoires placées dans une cuve d'azote liquide ; la membrane devient alors fragile dans le sens mécanique du terme. En écartant les deux mâchoires, une fracture nette observable au microscope est obtenue.

C.1.2. Diffraction des rayons X

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes. Ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence ; ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances inter atomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées par la formule suivante, dite loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad \text{Eq.23}$$

avec :

- d = distance inter réticulaire, c'est la distance la plus courte entre deux plans cristallographiques de famille (hkl),
- θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur),
- n = ordre de réflexion (nombre entier),
- λ = longueur d'onde des rayons X.

Lors de l'analyse, des diffractogrammes représentant l'intensité des pics en fonction de l'angle 2θ sont obtenus. Comme les plans cristallographiques sont repérés par les indices de Miller (hkl), il est possible d'indexer les pics de diffraction selon ces indices.

Dans un mélange de phases ou un alliage, la surface nette des pics d'une phase (dite aussi « intensité intégrale ») est proportionnelle à la concentration de la phase moyennant un terme d'absorption : les rayons X sont absorbés par la matière selon une loi de Beer-Lambert :

$$c_i = m_i \times I_i \times A \quad \text{Eq.24}$$

où :

- c_i est la concentration de la phase i ,
- I_i , est l'intensité intégrale d'un pic donné de i ,
- m_i est un coefficient d'étalonnage, une constante du couple appareil/phase,
- A est le terme d'absorption, qui est le même pour toutes les phases (puisque le rayonnement est monochromatique).

Tous les pics sont recensés puis indexés dans des bases de données. La comparaison des pics expérimentaux avec ceux répertoriés dans les bases de données permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline des alliages synthétisés. La diffraction des rayons X est réalisée sur le diffractomètre Bruker D8 Advance en mode θ - 2θ . Pour chaque angle

incident de faisceau, l'angle de déviation est mesuré. L'échantillon est analysé sous forme de poudre.

C.1.3. Mesures BET

La mesure de la surface spécifique d'une poudre par la méthode BET (Brunauer-Emmet-Teller) a été introduite pour la première fois en 1938¹⁴². Cette méthode est fondée sur les phénomènes d'adsorption de vapeur ou de gaz. Elle consiste à mesurer, à température donnée et dans un certain domaine de pression relative P/P_0 (avec P_0 pression de vapeur saturante et P pression d'équilibre du gaz ou de la vapeur), la quantité de gaz ou de vapeur adsorbée sous forme liquide (échantillon placé dans une éprouvette dans de l'azote liquide) sur la surface d'un matériau de masse connue. L'azote est utilisé pour l'adsorption. La courbe obtenue est appelée isotherme d'adsorption.

La méthode BET permet la détermination du volume adsorbé¹⁴² selon l'équation :

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0-P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)P}{CV_m P_0} \quad \text{Eq.25}$$

où :

- P est la pression d'équilibre du gaz,
- V_{ads} est le volume de gaz adsorbé à la pression P ,
- V_m est le volume adsorbé correspondant à la monocouche,
- P_0 est la pression de l'azote dans les conditions standards,
- C est une constante relatant la différence d'enthalpie de formation entre la monocouche initiale et les couches suivantes. Ce terme doit être positif sinon la mesure n'est pas valable.

Le tracé de $\frac{P}{V_{ads}(P_0-P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$ donne une droite qui permet de déterminer le volume d'adsorption de la monocouche V_m . Ceci n'est valable que dans le domaine tel que $0,05 < P/P_0 < 0,35$.

La détermination de V_m permet alors, en connaissant la surface occupée par un atome de l'élément adsorbé, de déduire la surface spécifique de l'échantillon (S_{BET}) selon :

$$S_{BET}(\text{en } m^2 \cdot g^{-1}) = \frac{V_m \times N_A \times A_M}{M_v} \quad \text{Eq.26}$$

où :

- V_m est le volume adsorbé correspondant à la monocouche (en $cm^3 \cdot g^{-1}$),

- N_A est le nombre d'Avogadro ($N_A \approx 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
- A_M est la surface occupée par chaque élément adsorbé (pour l'azote, $A_M=16,27 \text{ \AA}^2$),
- M_v est le volume molaire d'un gaz parfait dans les conditions normales de température et de pression (22414 mL).

En supposant que les particules sont sphériques et de même taille, la surface spécifique peut être liée à une taille des particules moyenne (D_{BET}) par l'équation suivante :

$$D_{BET}(\text{en nm}) = \frac{6000}{\rho \times S_{BET}} \quad \text{Eq.27}$$

où S_{BET} est la surface spécifique de l'échantillon (en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et ρ est la densité théorique (en g cm^3).

Conditions d'utilisation de l'appareil

L'appareil utilisé est le Beckman Coulter SA3100. Les échantillons sont dans un premier temps dégazés à 300 °C pendant 4 heures afin de désorber les particules non désirées (eau en majorité). Ce dégazage n'est jamais total et peut parfois présenter l'inconvénient de modifier la structure de l'échantillon. La mesure de surface est ensuite effectuée dans l'azote liquide (- 195 °C).

C.2. Caractérisations électrochimiques

C.2.1. Détermination des surfaces actives par voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique consiste à imposer un balayage en potentiel à l'électrode de travail et à mesurer la réponse en courant¹⁴³. Une description plus détaillée de cette technique est donnée en Annexe 2.

Pour déterminer la surface active des électrodes, une des deux couches actives est balayée en hydrogène et sert à la fois d'électrode de référence et de contre électrode ; l'autre électrode est balayée par de l'azote et sert d'électrode de travail (Figure 20). Ainsi, dans le cas de l'application en électrolyse, la surface active de la cathode ne peut pas être déterminée précisément puisque H_2/IrO_2 ne constitue pas une électrode de référence stable et précise (anode balayée par de l'hydrogène). La mesure de la surface active de la cathode à l'aide d'une électrode de référence interne est détaillée en Annexe 3.

Pour la plupart des résultats présentés dans ce manuscrit, la cathode a une composition (Pt/C) et une structure constantes ; nous supposons donc que les écarts observés sur les différents AME testés sont dus uniquement aux anodes utilisées.

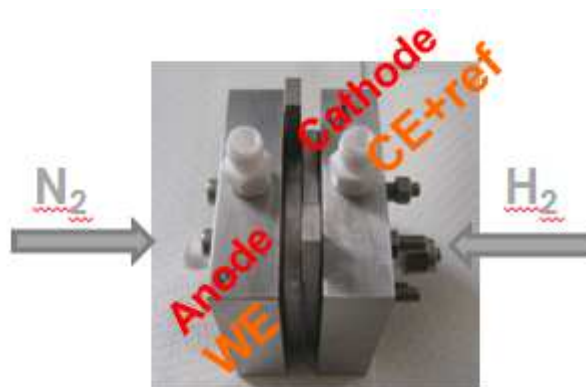
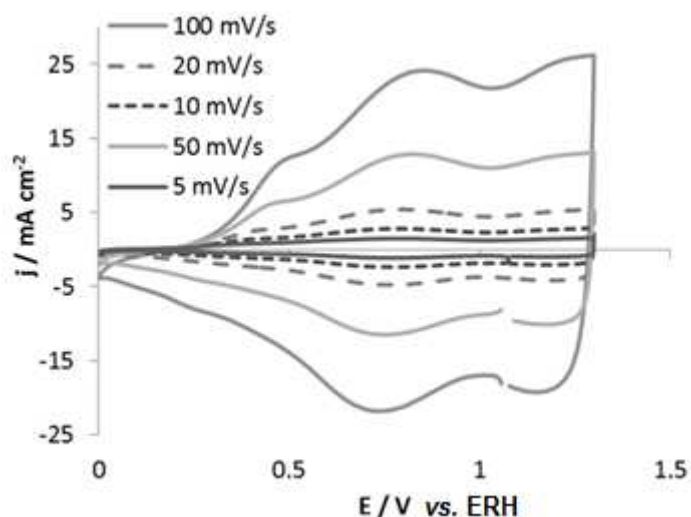


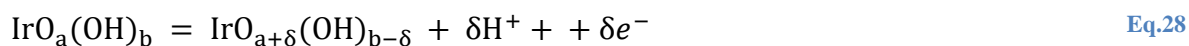
Figure 20: Schéma du dispositif de mesure des surfaces actives des anodes

Pour déterminer la surface active de l'anode, la cathode est balayée en hydrogène et sert à la fois d'électrode de référence et de contre électrode, tandis que l'anode est balayée en azote et sert d'électrode de travail. Une voltampérométrie cyclique est réalisée à différentes vitesses de balayage (v de 5 à 100 mV s^{-1}) et entre 0,05 V et 1,3 V. Tous les voltampérogrammes ont été mesurés à température ambiante avec un potentiostat VSP2 Bio-Logic.

Les voltampérogrammes cycliques mesurés à plusieurs vitesses de balayage sur une électrode d' IrO_2 intégrée dans un ensemble AME sont présentés sur la Figure 21.


 Figure 21: Voltampérogrammes d'une anode d'un électrolyseur PEM (IrO_2 - $1,3 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$) à différentes vitesses de balayage.

Les larges pics observés sur ces voltampérogrammes peuvent être attribués à l'oxydation-réduction réversible de la surface du catalyseur selon la réaction suivante¹⁴⁴ :



Il existe un courant résiduel important sur tout le domaine de potentiel sans région bien définie pour les phénomènes de double couche ; la forme des voltampérogrammes peut s'expliquer par une très grande in-homogénéité de la surface où une même espèce peut réagir à des potentiels différents ⁷⁰.

Afin de prendre en compte l'ensemble des sites d'adsorption, nous mesurerons la totalité de la charge anodique (aire sous la courbe). Cette charge, notée q , correspond au nombre de sites capables d'échanger des protons avec la solution ; c'est donc une mesure de la surface électrochimiquement active.

La Figure 22 représente la variation de la charge mesurée sur le domaine de potentiel [0,05 V et 1,3] V vs. ERH) avec la vitesse de balayage. Il apparaît clairement que la charge voltampérométrique n'est pas constante avec la vitesse de balayage ; cette dépendance peut être expliquée par l'existence de régions moins accessibles de la surface de l'électrode (pores, joints de grains, fissures, ...) qui deviennent progressivement exclues lorsque la vitesse de la réaction augmente (donc lorsque la vitesse de balayage augmente).

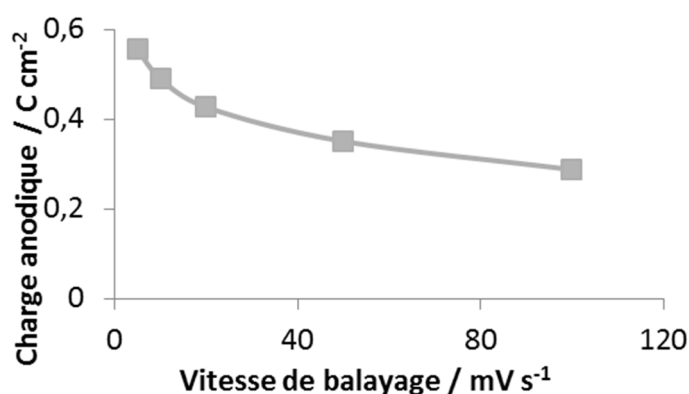


Figure 22: Variation de la charge voltampérométrique anodique avec la vitesse de balayage (IrO₂ – 0,7 mg cm⁻² IrO₂).

Les surfaces actives ont été évaluées suivant la méthode de Lodi *et al.* ¹⁴⁵. Les charges voltampérométriques totale, q_{total} , et extérieure, q_{outer} , sont obtenues en extrapolant à l'origine les graphes q^{-1} vs. $v_b^{\frac{1}{2}}$ et q vs. $v_b^{-\frac{1}{2}}$ respectivement. q_{outer} correspond à la surface facilement accessible du catalyseur ; elle est généralement considérée comme la surface réellement active envers la réaction de dégagement de l'oxygène. La charge correspondant à la surface la moins accessible du catalyseur, q_{inner} , est évaluée grâce à l'équation suivante :

$$q_{total} = q_{inner} + q_{outer} \quad \text{Eq.29}$$

A noter que les mesures faites sont en réalité la somme d'une capacité de double couche et d'une capacité d'adsorption et éventuellement d'insertion, les charges voltampérométriques sont donc surévaluées. Cependant, il est possible d'utiliser les valeurs de

la charge voltampérométrique totale, q_{tot} (en $C\ cm^{-2}$) comme moyen de comparaison des surfaces actives d'un même catalyseur.

Dans la littérature, des valeurs de surface active de catalyseur en cm^2 réels ont pu être obtenues sur des électrodes de type DSA en couplant deux méthodes de mesure comme l'adsorption des ions Zn^{2+} ¹⁴⁶ ou la méthode BET ⁷⁰. Ces techniques sont difficilement réalisables sur un AME : la membrane Nafion[®] peut être polluée par les cations métalliques et la mesure BET des poudres de catalyseurs ne prend pas en compte l'agglomération des particules dans la couche active d'un AME.

Pour calculer la surface active d'oxyde d'iridium de nos anodes (en cm^2 réels/ cm^2 géométrique), nous avons utilisé la formule suivante et une valeur de $306\ \mu C\ cm^{-2}$ tiré d'une de ces publications ¹⁴⁶ :

$$S_{IrO_2} = \frac{q_{total} (en\ C\ cm^{-2}\ géométrique)}{q_{IrO_2} (en\ C\ cm^{-2}\ réel)} \quad \text{Eq.30}$$

C.2.2. Courbes de polarisation - évaluation des performances et des droites de Tafel

C.2.2.1. Courbes de polarisation

Les performances d'un électrolyseur sont évaluées par les courbes de polarisation ou caractéristiques courant-tension, qui sont obtenues en mesurant la tension lors d'un balayage en courant. Un électrolyseur sera jugé plus réactif qu'un autre si, à une tension donnée, sa densité de courant est plus importante.

La Figure 23 présente une courbe de polarisation typique.

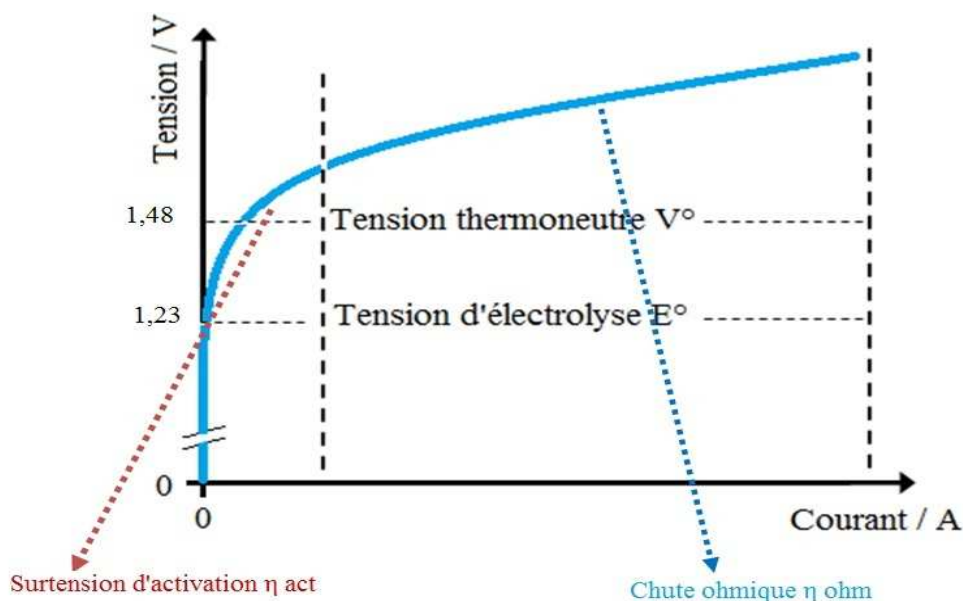


Figure 23: Caractéristique courant-tension schématique en électrolyse de l'eau à 25 °C.

Cette courbe illustre que la réaction de dégagement d'oxygène se produit à une tension supérieure à la différence de potentiel thermodynamique. Cela s'explique par l'apparition de limitations cinétiques, également appelées surtensions de polarisation, qui provoquent une augmentation de la tension totale de cellule. Les différents mécanismes responsables des augmentations de tension sont les surtensions d'activation et la chute ohmique, comme indiquées sur la Figure 23.

La tension de l'électrolyseur peut être décrite par l'équation ci-dessous :

$$E_{cellule} = E^0 + \eta_{anode} - \eta_{cathode} + jR \quad \text{Eq.31}$$

Où $\eta_{cathode}$ et η_{anode} représentent respectivement les surtensions à la cathode et à l'anode, et jR correspond à la chute ohmique.

- Les surtensions d'activation sont prédominantes à faibles densités de courant lorsque les réactions débutent.
- A plus fortes densités de courant, les surtensions ohmiques liées aux résistances électroniques et ioniques dans la cellule constituent la source la plus significative de dégradation des performances. Ces pertes sont causées par les résistances de contact des plaques bipolaires aux interfaces, la résistance de la membrane, mais aussi des résistances des couches catalytiques et de la couche de diffusion.

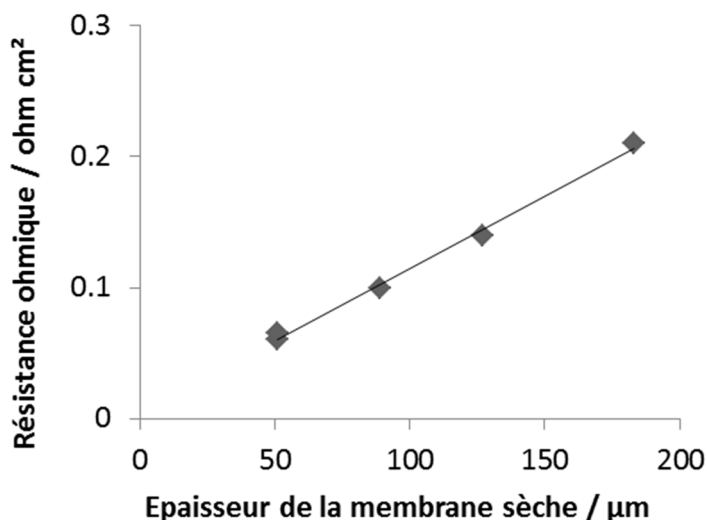
Il est difficile de déterminer précisément une valeur permettant de séparer les deux portions de la courbe de polarisation puisqu'elle dépend de l'efficacité de l'électrolyseur. Nous avons choisi deux valeurs de densités de courant « caractéristiques » pour pouvoir comparer les différents AME entre eux.

- E à $0,12 \text{ A cm}^{-2}$: Comparaison des tensions de cellule pour une faible densité de courant (zone d'activation).
- E à 1 A cm^{-2} : Comparaison des tensions de cellule à forte densité de courant (zone dominée par les surtensions ohmiques). Cette valeur de tension de cellule à forte densité de courant a été utilisée pour comparer nos performances avec celles de la littérature.

Comparaison des performances avec la littérature

Il est difficile de comparer les performances des électrolyseurs PEM présentées dans la littérature au vu des différences dans les conditions de tests (température, pression, taille des électrodes, ...) et des matériaux utilisés (membrane, ionomère présent dans les couches actives, catalyseurs, collecteurs de courant et plaques bipolaires). Cependant, en première approximation, il est possible de normaliser les tensions de cellule données dans la littérature à une membrane Nafion® 115.

La correction vis-à-vis de la membrane est effectuée en soustrayant la chute ohmique liée à la membrane Nafion utilisée dans la référence (Figure 24) puis en ajoutant celle correspondant au Nafion® 115 ($0,14 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ pour une membrane Nafion® 115 complètement immergée dans l'eau à $25 \text{ } ^\circ\text{C}$ ¹⁴⁷).



Type de membrane	Epaisseur sèche (μm)	Résistance ohmique ($\Omega \text{ cm}^2$)	Références
N.115	127	0,14	147
N.117	183	0,21	148
N.112	51	0,06	27
N.212	51	0,065	149
N.1035	89	0,1	150

Figure 24: Résistance ohmique des membranes Nafion généralement utilisées dans la littérature pour les électrolyseurs PEM ; les valeurs des résistances données ont été obtenues avec des membranes complètement immergées dans l'eau à température ambiante.

C.2.2.2. Tracé des droites de Tafel à partir de l'évolution de la densité de courant en fonction de la surtension ¹⁴³

La relation entre la densité de courant et la surtension de la réaction Eq.17 peut être décrite dans le cas d'une réaction redox simple par l'équation de Butler-Volmer :

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{(1-\beta)nF}{RT}\eta\right) - \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT}\eta\right) \right] \quad \text{Eq.32}$$

Avec :

- j , la densité de courant;
- j_0 , la densité de courant d'échange caractérise la vitesse de transfert de charge à l'équilibre ; son amplitude dépend de la concentration, de l'ordre des réactifs et de la température ;
- n , le nombre d'électron échangés ;
- β , le facteur de symétrie est un paramètre qui ne peut être défini que dans le cas d'un simple transfert d'électron. Il peut être assimilé à un coefficient de conversion entre l'énergie chimique et électrique. Sa valeur est généralement proche de 1/2 et ne dépend pas de la surtension d'électrode ¹⁵¹ ;
- η la surtension définie comme $\eta = E - E^\circ$ et,
- E la tension d'électrode.

Lorsque l'électrode est polarisée dans le sens anodique (cas de l'électrolyse) ou cathodique, le terme cathodique ou respectivement anodique peut être négligé ; les solutions de l'équation Eq.32 correspondent à l'équation de Tafel anodique (Eq.33) respectivement cathodique (Eq.34):

$$\eta_a = b_a \log \frac{j}{j_0} \quad \text{Eq.33}$$

$$\eta_c = b_c \log \frac{|j|}{j_0} \quad \text{Eq.34}$$

Où b_a et b_c correspondent aux pentes de Tafel anodique (Eq.35) et cathodique (Eq.36) et s'expriment par :

$$b_a = \frac{RT \ln(10)}{(1-\beta)nF} \quad \text{Eq.35}$$

$$b_c = -\frac{RT \ln(10)}{\beta nF} \quad \text{Eq.36}$$

Lors de la polarisation anodique, le terme cathodique peut être négligé et l'équation Eq.31 se réécrit :

$$E_{cellule} = E^0 + b_a \log \frac{j}{j_0} + jR \quad \text{Eq.37}$$

Soit

$$\log i = \frac{\eta}{b_a} + \log j_0 \quad \text{Eq.38}$$

Avec $\eta = E_{cellule} - E^0 - jR$, la surtension anodique

Le tracé des graphes $\log(j)$ vs. η permet de déterminer les valeurs des paramètres représentatifs du comportement d'une électrode : la pente de Tafel (mV décade⁻¹) et la densité de courant d'échange obtenue pour une surtension nulle (en A cm⁻² réel). Il est important pour ce dernier paramètre de pouvoir connaître la surface réelle de l'électrode et de distinguer ainsi l'effet du facteur de rugosité (aire réelle/aire géométrique) et l'activité catalytique intrinsèque du matériau, évaluée à partir des densités de courant rapportées à l'aire réelle.

La pente de Tafel doit être la plus faible possible et la densité de courant d'échange la plus élevée pour avoir une électrode avec de bonnes propriétés.

C.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ¹⁵²

Chacun des éléments d'une cellule d'électrolyse apporte sa contribution à la résistance électrique globale et il est difficile de les différencier à l'aide des courbes de polarisation seules. Les résultats des courbes de polarisation sont donc couplés à des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique pour obtenir plus d'informations sur ces différentes contributions.

La spectroscopie d'impédance consiste à perturber le système, en superposant au potentiel de l'état stationnaire considéré, un signal sinusoïdal de faible amplitude et de fréquence variable (SLIT=système linéaire et indépendant du temps ¹⁵³). La comparaison de la réponse du système par rapport au signal imposé permet de mettre en évidence certains phénomènes mis en jeu, tout en les séparant en fonction de leur vitesse.

D'un point de vue expérimental, les spectres d'impédances peuvent être mesurés en mode potentiostatique (tension imposée) ou galvanostatique (courant imposé). Le mode galvanostatique a été choisi dans ce travail pour pouvoir comparer les électrodes entre elles en fonction de la quantité d'hydrogène produite.

Cette méthode permet aussi de modéliser le comportement électrique de l'électrolyseur avec un circuit électrique équivalent dont les composants correspondent aux différentes contributions aux chutes de tension, avec leur fréquence de résonance propre.

Dans le cas des impédances mesurées sur des électrolyseurs, deux arcs sont généralement observés comme l'indique la Figure 25 : un à basse fréquence (BF) correspondant à un phénomène lent présentant une grande résistance de polarisation, un autre à haute fréquence (HF), phénomène beaucoup plus rapide avec une résistance de polarisation moindre.

Trois fréquences sont indiquées sur les spectres d'impédance : l'intersection du spectre avec l'axe des abscisses, la fréquence au sommet de l'arc BF et le dernier point du spectre d'impédance. Les constantes de temps des deux arcs de cercle (inverse de la fréquence au sommet) sont calculées grâce à la formule suivante :

$$\tau = \frac{2\pi}{f} = RQ \tag{Eq.39}$$

Où f est la fréquence au sommet de l'arc, R les résistances de polarisation à haute ou basse fréquence, et Q les valeurs des capacités réelles à haute ou basse fréquence données par l'équation Eq.40 ¹⁵⁴ :

$$Q = Q^0(f)^{1-a} \tag{Eq.40}$$

Où Q^0 est une constante indépendante de la fréquence et a est un facteur compris entre 0 et 1 qui donne des indications sur l'idéalité de la surface.

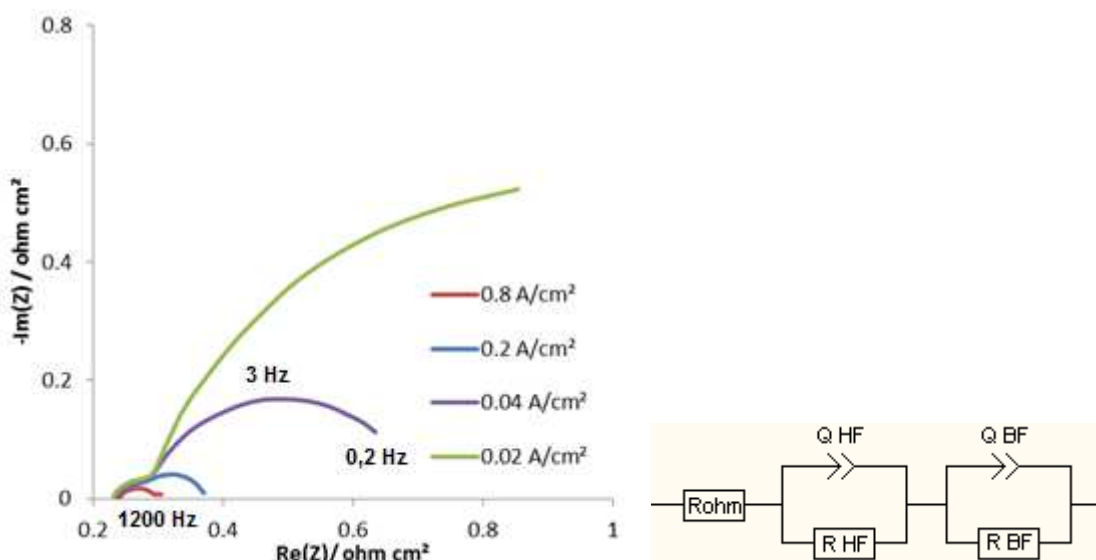


Figure 25: Spectres d'impédance électrochimique d'un électrolyseur et circuit équivalent utilisé pour modéliser les spectres d'impédance de la cellule d'électrolyse. R_{ohm} correspond à la résistance ohmique du système (résistance des couches actives + résistances de contact + résistance membranes + résistance de connexion) ; R_{HF} et R_{BF} correspondent aux résistances de polarisation des phénomènes à haute et basse fréquences.

Le circuit équivalent présenté en Figure 25 est généralement utilisé dans la littérature pour modéliser les spectres d'impédance mesurés sur des électrolyseurs. Cependant, l'interprétation de la signification des différents composants du circuit équivalent diffère selon les auteurs :

- la résistance R_{ohm} , mesurée à haute fréquence, est associée aux contributions ohmiques de la cellule et donc aux phénomènes électroniques et protoniques. La résistance électronique comprend les résistances des fils, des connexions électriques, des composants de la cellule (collecteurs de courant en titane, poreux de titane, GDL), et du transfert d'électrons dans les collecteurs de courant, les couches actives et aux interfaces. La résistance protonique est liée à la résistance de la membrane et au transport des protons dans les couches actives. La résistance électronique, mesurée sur la cellule à vide (sans AME), est d'environ $30 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Lors de nos tests, la membrane et la cathode étant maintenues aussi semblables que possible, les variations de la résistance ohmique sont seulement dues à l'anode.
- La résistance R_{HF} correspond au diamètre de l'arc de cercle à haute fréquence et traduit donc des phénomènes électrochimiques rapides. L'attribution de cet arc à haute fréquence est sujette à controverse dans la littérature. Elle a été associée à la réaction de dégagement de l'hydrogène à la cathode ¹⁵⁵, ou à la diffusion des protons le long des joints de grains ¹⁵⁶, et aussi à la couche d'oxyde intermédiaire sur le substrat de titane ^{157,158}.
- La résistance R_{BF} est représentative d'un phénomène plus lent. Elle est attribuée à la résistance de transfert de charge, qui est fonction de la cinétique de dégagement de l'oxygène ¹⁵⁵, du courant imposé, de la surface active du catalyseur ⁹², ...
- Des éléments à phase constante (CPE) sont généralement utilisés en place des condensateurs idéaux pour compenser des inhomogénéités de surface (rugosité de la surface du catalyseur, couche active poreuse). L'impédance du condensateur est donnée par : $Q = \frac{1}{Q_0(jw)^a}$ où w est la pulsation du courant alternatif. Q_{BF} correspondrait à la somme de la capacité de la double couche électronique et de la pseudo-capacité ¹⁵⁹ alors qu'aucune indication n'est donnée sur Q_{HF} .

Certains auteurs ont utilisé des circuits plus complexes pour interpréter les observations faites sur les spectres d'impédance ¹¹⁰, mais nous avons choisi sciemment un circuit simple afin de ne pas sur-interpréter les résultats expérimentaux.

C.2.3.1. Tracé des droites de Tafel à partir de l'évolution des résistances de polarisation en fonction de la surtension

Il est aussi possible d'obtenir des valeurs de pentes de Tafel à partir de l'évolution des résistances de polarisation des différents phénomènes décrits précédemment. L'obtention de

la représentation de Tafel à partir de la résistance à basse fréquence est décrite ci-dessous. La même méthode est utilisée pour la résistance de polarisation du phénomène à haute fréquence.

L'équation reliant la surtension η à la densité de courant s'écrit:

$$\eta = b_a \log\left(\frac{j}{j_0}\right) \quad \text{Eq.41}$$

Avec

$$b_a = \frac{RT \ln(10)}{(1 - \beta)nF} \quad \text{Eq.42}$$

En utilisant la relation $R_{BF} \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial j}\right)_T$, on obtient:

$$\log\left(\frac{1}{R_{BF}}\right) = \log\left(\frac{1}{R_{0BF}}\right) + \frac{(\beta - 2)F}{RT \ln 10} \eta \quad \text{Eq.43}$$

Où R_{0BF} est la résistance du courant d'échange à surtension nulle ($\Omega \text{ cm}^2$) et s'exprime par :

$$R_{0BF} = \frac{1}{nF i_{0c}} \quad \text{Eq.44}$$

C.2.4. Utilisation d'une électrode de référence interne pour décorrélérer les contributions anodiques et cathodiques

Au vu des diverses explications données dans la littérature sur le rôle de la cathode, nous avons utilisé une électrode de référence interne de manière à décorrélérer les contributions anodiques et cathodiques de la tension de cellule totale. Nous avons aussi pu mesurer les spectres d'impédance de chaque électrode.

C.2.4.1. Description de l'électrode de référence interne

En s'inspirant des travaux réalisés au laboratoire par J. André et N. Guillet ¹⁶⁰ nous avons abouti à la réalisation d'une électrode réversible à hydrogène qui est intégrée dans la plaque monopolaire cathodique d'une cellule de 5 cm² comme le montre la Figure 26.

Elle est constituée d'une GDL (« gaz diffusion layer ») de 0,5 cm² sur laquelle est pulvérisée une encre de platine carboné (identique à celle utilisée pour les cathodes de ce travail). De l'hydrogène est injecté en continu sur la GDE ainsi formée (« gaz diffusion electrode ») de

manière à obtenir une électrode réversible à hydrogène de potentiel 0 V vs. ERH. Le contact électrique est réalisé grâce à un fil de platine maintenu en contact avec cette GDE. L'ensemble GDE + fil de platine est isolé du reste de la plaque monopolaire par un plot creux en Téflon®.

La mesure des différentes surtensions est alors réalisée entre l'anode ou la cathode et cette électrode de référence.

Le bon fonctionnement de cette électrode de référence interne est vérifié avant chaque test. Pour cela, une mesure de tension est effectuée entre la cathode et l'électrode de référence interne toutes deux balayées en hydrogène. Quelques minutes de stabilisation sont généralement nécessaires avant que la tension mesurée soit de 0 V vs. ERH. Si la valeur de tension lue est différente, il suffit de rajouter quelques gouttes d'encre Pt/C sur la GDE.

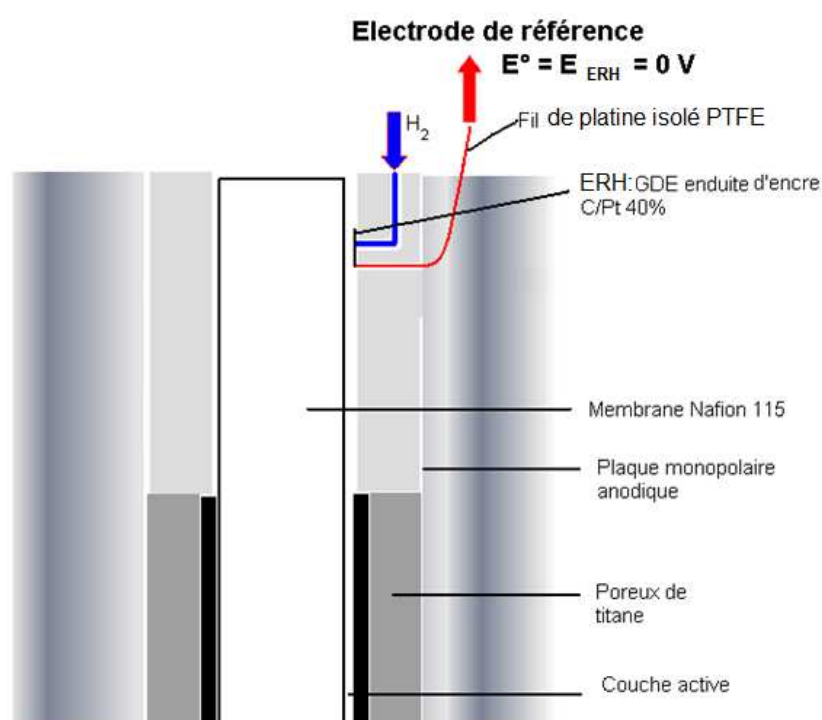


Figure 26 : Schéma d'une cellule d'électrolyse avec électrode de référence interne.

La GDE qui constitue l'électrode de référence est placée à environ 1 cm de la couche active. On a alors :

$$d_{\text{référence-cathode}} \gg e_{\text{membrane}} \rightarrow d_{\text{référence-cathode}} \sim d_{\text{référence-anode}}$$

Au vu des écarts considérés, il est possible de considérer que la *référence interne est située « au milieu »* de l'AME.

Les résistances ohmiques attribuées à chaque élément de l'AME peuvent alors être définies selon :

- $R_{ohm\ cathode} = R_{ohm\ couche\ active} + R_{contact\ couche/GDL} + \frac{1}{2} R_{membrane}$
- $R_{ohm\ anode} = R_{ohm\ couche\ active} + R_{contact\ couche/poreux} + \frac{1}{2} R_{membrane}$
- $R_{ohm\ total} = R_{ohm\ anode} + R_{ohm\ cathode} + R_{membrane}$

C.2.4.2. Mesure des surtensions anodiques et cathodiques

La Figure 27 présente la courbe de polarisation obtenue à 60 °C d'un AME de 5 cm². La contribution cathodique (E cathode) correspond à la mesure de la tension entre la cathode et l'électrode de référence interne. La contribution anodique (E anode) correspond à la mesure de la tension entre l'anode et l'électrode de référence interne.

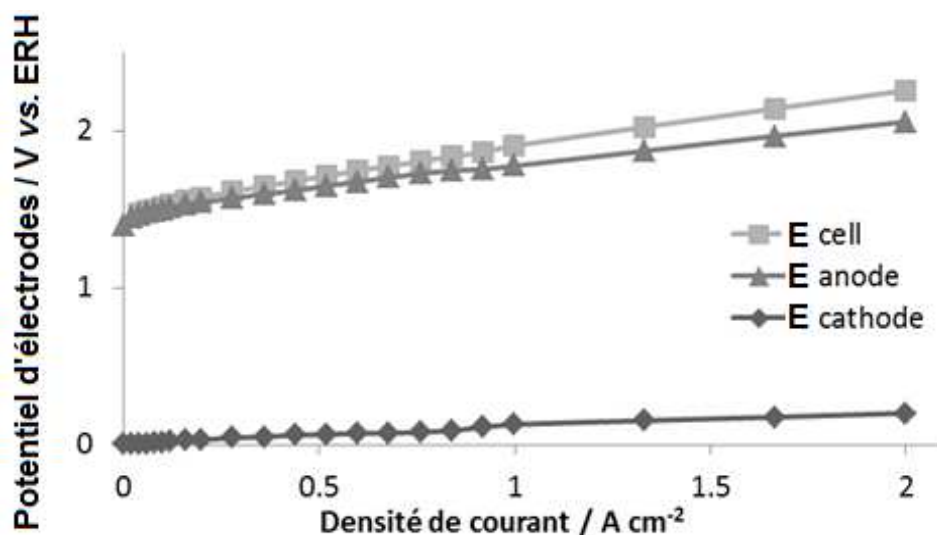


Figure 27 : Courbe de polarisation d'une AME (2,7 mg/cm² IrO₂; 0,22 mg/cm² Pt) mettant en évidence les contributions anodiques et cathodiques à la tension de cellule totale, 60 °C.

La surtension cathodique est de plusieurs ordres de grandeur inférieure à la surtension anodique. A 0,04 A cm⁻², elle contribue à 0,3 % de la tension totale et à 1 A cm⁻² de 6,7 %.

La réaction de dégagement de l'hydrogène est une réaction réversible. La courbe de polarisation cathodique est donc une droite de pente égale à $R_{ohm\ cathode} = 104\ m\Omega\ cm^2$.

De manière à vérifier l'impact de la cathode sur les pentes de Tafel calculées à partir de la tension de cellule totale, les tensions de la cellule et de l'anode sont corrigées de la résistance ohmique comme suit :

- $U_{\text{cellule}} - R_{\text{ohm}_{\text{totale}}} \times i$; la résistance ohmique totale est obtenue grâce aux spectres d'impédance totaux
- $U_{\text{anode}} - R_{\text{ohm}_{\text{anode}}} \times i$ ou $U_{\text{anode}} - \left(1 - \frac{R_{\text{ohm}_{\text{totale}}}}{R_{\text{ohm}_{\text{cathode}}}}\right) \times i$; la résistance ohmique anodique est obtenue sur les spectres d'impédance anodiques tandis que la résistance ohmique cathodique peut être obtenue soit sur les spectres cathodiques soit par la mesure de la pente de la courbe de polarisation cathodique (Figure 27). L'une ou l'autre des formules est utilisée suivant les données expérimentales disponibles.

La Figure 28 présente les droites de Tafel obtenues.

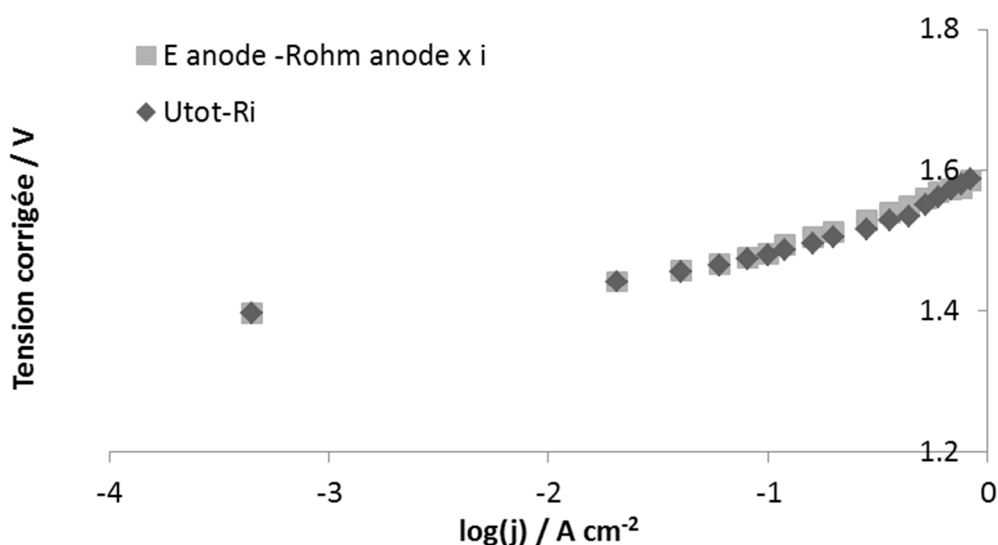


Figure 28: Graphe de Tafel d'un AME de 5 cm² (2,7 mg/cm² IrO₂; 0,22 mg/cm² Pt)

L'analyse de ce graphe de Tafel sera détaillée dans le chapitre 3. Cependant, il est dès à présent possible de conclure que la cathode influe peu sur les pentes de Tafel mesurées.

Les spectres d'impédance anodique et cathodique ont pu être obtenus séparément grâce à l'utilisation de la référence interne. Le courant est imposé entre l'anode et la cathode et le potentiel est mesuré par rapport à l'électrode de référence interne. La Figure 29 présente les spectres d'impédance total, anodique et cathodique à 0,5 A cm⁻² et 60 °C.

Il est intéressant de noter que la résistance ohmique cathodique est plus faible que la résistance ohmique anodique. Cette différence peut s'expliquer par le type de matériaux utilisés à l'anode et à la cathode (poreux de titane/IrO₂ à l'anode et GDL/ Pt/C à la cathode); les résistances de contact du côté anodique s'en retrouvent augmentées.

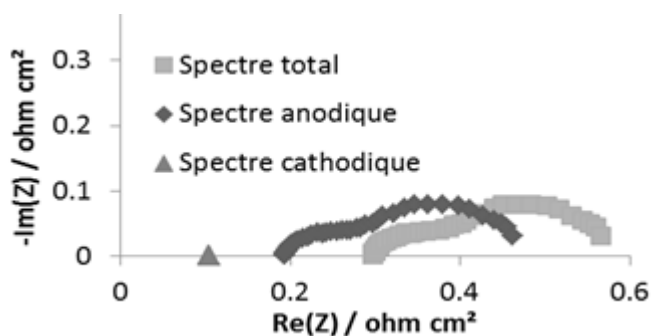


Figure 29: Spectre d'impédance total, anodique et cathodique mesurés à $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ grâce à l'électrode de référence interne, $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (AME : $2,7 \text{ mg/cm}^2 \text{ IrO}_2 - 0,22 \text{ mg/cm}^2 \text{ Pt}$) ; amplitude du signal de $0,1 \text{ A}$.

La résistance de polarisation cathodique à $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ n'est que de $5 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ à $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ alors que celle de l'anode est d'environ $100 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ pour une même tension de cellule.

Suite aux résultats présentés dans cette partie, il est possible de conclure que la cathode a peu d'influence sur les courbes de polarisation, les droites de Tafel et sur les spectres d'impédance. Elle pourra donc être négligée par la suite.

Les évolutions observées pourront donc être attribuées seulement à l'anode.

C.3. Protocole de test en cellule d'électrolyse

Des cellules de tailles différentes (5 cm^2 , 25 cm^2 , 250 cm^2) ont été utilisées au cours de cette thèse.

Durant la première année, nous avons utilisé une cellule de petite surface (5 cm^2) pour tester les différents matériaux sélectionnés comme support potentiel de catalyseur (voir partie A.2.1 page 88). Cette cellule a aussi été utilisée pour développer l'électrode de référence décrite dans la partie C.2.4 (page 71) qui nous a permis de mesurer les surtensions anodiques et cathodiques.

Nous avons principalement utilisé une cellule de moyenne surface (25 cm^2) optimisée (meilleure homogénéité au niveau du serrage grâce à l'augmentation du nombre de tirants et un serrage « en étoile ») pour réaliser la plupart des études présentées dans ce manuscrit (description donnée ci-dessous dans la partie C.3.1).

Nous avons aussi été amenés à travailler en collaboration avec un autre laboratoire (ICMMO, Paris-Sud 11) et l'entreprise CETH₂ pour adapter nos électrodes réalisées au laboratoire à l'échelle industrielle. Les cellules utilisées pour ces tests sont présentées dans le Chapitre 4.

C.3.1. Description d'une cellule d'électrolyse

Les monocellules de notre laboratoire sont présentées en Figure 30. Elles sont constituées de plusieurs éléments répartis symétriquement de chaque côté de la membrane Nafion®:

- deux plaques cannelées en titane pour assurer la distribution de l'eau et l'évacuation des gaz et jouer le rôle de collecteurs de courant (1) ;
- un disque de titane poreux (2), obtenu par frittage de poudre de titane, comme couche de diffusion du côté anodique. Ce disque poreux a la triple fonction d'assurer la distribution en eau, l'évacuation des gaz formés et la distribution du courant. Des études ont été menées pour optimiser la porosité ainsi que la taille des pores du collecteur de courant ¹⁶¹. Dans notre cas, les disques de titane ont été choisis avec un diamètre de pores moyen de 10 μm (appliedresearch.de, Germany).
- Une couche de diffusion (GDL-34BC) pour le côté cathodique ;
- deux joints circulaires de part et d'autre de l'AME pour assurer l'étanchéité ;
- deux plaques de serrage (3) qui permettent d'imposer une contrainte de compression à l'ensemble plaques monopolaires et AME par l'application d'un couple de serrage aux six tirants placés dans les ouvertures des plaques de serrage. Des éléments chauffants sont collés de part et d'autre pour contrôler la température de la cellule.
- les plaques isolantes en Kapton® (4) pour isoler électriquement les plaques de serrage du cœur de cellule.

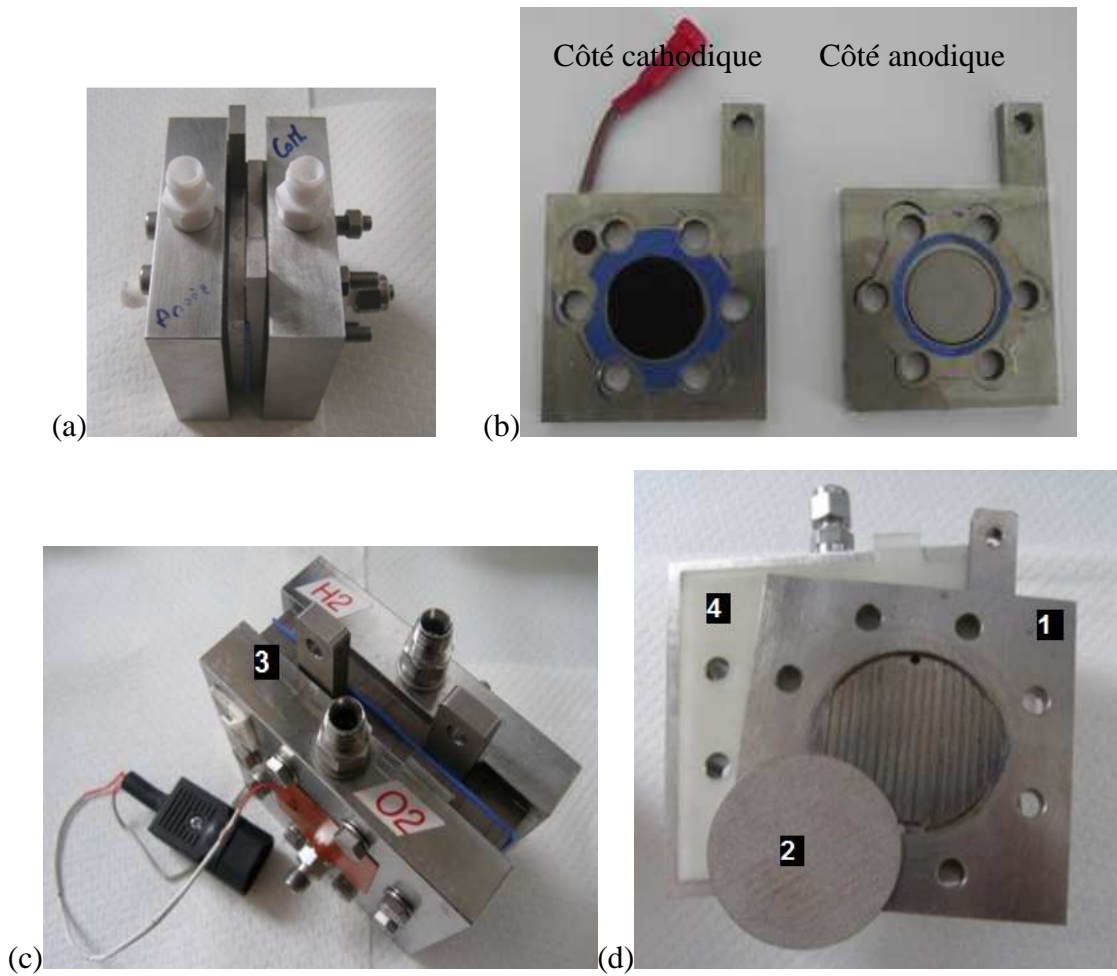


Figure 30: (a) Cellule de 5 cm² utilisée pour les mesures de référence interne où (b) l'électrode de référence interne est intégrée dans la plaque bipolaire cathodique. (c) Mono-cellule de 25 cm² utilisée pour la plupart des tests de performances et de durabilité et (d) cellule éclatée

C.3.2. Description du banc de tests

Le banc E-Lyse 50, présenté en Figure 31, est le banc d'électrolyse PEM de l'eau qui a été développé au laboratoire en 2010. Il est dédié à l'étude et au développement de nouveaux matériaux et composants (catalyseurs, membranes, couches de diffusion ...) pour l'électrolyse à basse température.

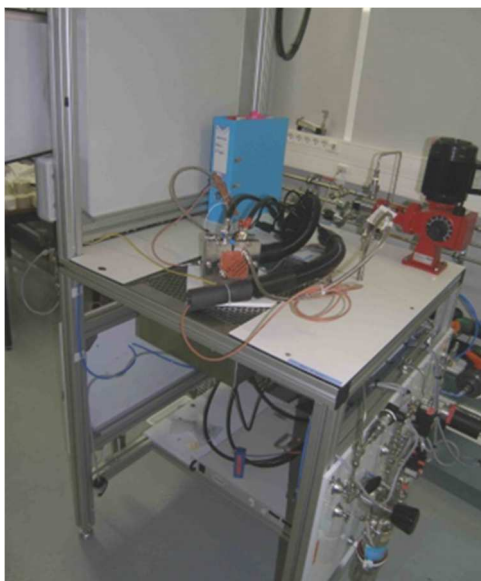


Figure 31: Banc de test E-lyse 50

Ce banc de test permet de réaliser des études de performance électrique et de durabilité sur des plages étendues de température, de pression et de courant. Il est autonome pour des durées variant de quelques heures à plusieurs milliers d'heures.

Les essais sont réalisés sur des monocellules de surface 5 ou 25 cm² (Figure 30). Les températures de fonctionnement sont comprises entre la température ambiante et 100 °C. L'alimentation électrique est assurée par un générateur tension/courant. La tension maximale applicable aux bornes de la cellule ne dépasse pas 5 V et le courant maximal est de 125 A. Il est possible de fonctionner sous pression, mais cette fonctionnalité n'a pas été utilisée durant cette thèse.

La circulation de l'eau dans la cellule est assurée par une pompe dont la pression en amont est de 3-4 bars (réseau d'eau) et en sortie jusqu'à 15 bars. Le débit d'eau est réglable de 50 à 500 ml min⁻¹ (régulation par un débitmètre). L'électrolyseur peut fournir un débit maximum de 52 Nl h⁻¹ d'hydrogène et de 26 Nl.h⁻¹ d'oxygène ce qui correspond au courant maximal de 125 A.

Des séparateurs de phases sont situés en sortie de cellule pour séparer les gaz produits de l'eau. Ces gaz sont alors refroidis à l'eau glacée industrielle dans les condenseurs, quantifiés (mesure des flux) puis évacués par les événements dédiés. Tous les flux (pompe à eau, hydrogène, oxygène et réseaux d'azote pour purge du système) sont contrôlés par les différents appareils de régulation et de mesure du banc. Un catharomètre (K1550, Servomex) est installé du côté anodique pour mesurer la quantité de H₂ dans O₂. En effet, l'hydrogène produit à la cathode peut traverser la membrane (« crossover ») vers l'anode. La limite inférieure d'explosivité de l'hydrogène étant de 4 % dans l'oxygène, une sécurité fixée à 2 % arrête le banc en cas de dépassement. De même, un capteur électrochimique d'oxygène (transmetteur O2XI, GE SENSING) est placé du côté cathodique pour mesurer le taux d'O₂ dans H₂.

C.3.3. Conditions opératoires

Le protocole de conditionnement des AME après fabrication est le suivant : les AME sont immergés pendant 12 h dans l'acide H_2SO_4 0,5 M pour ré-échanger le Nafion[®] en H^+ , puis 24 h dans l'eau déionisée pour la rincer et la maintenir à un taux d'hydratation maximal. L'AME est ensuite monté dans la cellule ; le serrage de la cellule est effectué en « étoile » à l'aide d'une clef dynamométrique pour garantir la meilleure homogénéité possible. Une mesure par spectroscopie d'impédance à 0 V est effectuée après chaque serrage ; la cellule est serrée jusqu'à ce que la résistance totale du système déduite de ces mesures d'impédance soit stabilisée (généralement entre 8 et 10 Nm).

Une mesure de la surface active de l'anode avant les essais est ensuite effectuée (voir partie C.2.1) puis, la cellule est branchée sur un banc de test automatisé développé au laboratoire qui permet de varier les conditions opératoires (voir partie C.3.2 page 77). L'anode est alimentée en eau désionisée à 200 ml h^{-1} . L'essai commence lorsque la température de la cellule est stabilisée à 80 °C et lorsque la tension est stable à 25 A.

Une première phase de conditionnement d'une durée d'environ 12 h est réalisée. Dans cette phase, quatre courbes de polarisation (CDP) sont réalisées par montée et descente en courant. La montée est telle que 25 A ; 31,25 A ; 37,5 A ; 43,75 A ; 50 A puis la descente se fait jusqu'à 10 A par palier de 5 A. Les temps des paliers permettent de renouveler les gaz au niveau des analyseurs de gaz (paliers plus lents à faibles densités de courant car la production de gaz est moindre).

Une courbe de polarisation plus rapide que celles du conditionnement (« CDP 1 ») est ensuite réalisée (durée des paliers : 5 min chacun).

Des mesures de spectroscopie d'impédance à différents courants sont effectuées (« Spectro ») en connectant un potentiostat (Biologic HCP-803) couplé à un booster (80 A – Biologic VMP-3) à la cellule d'électrolyse en place de l'alimentation électrique du banc. Les courants sont les mêmes que pour les courbes de polarisation avec une stabilisation de 2 min pour chaque palier. La mesure est réalisée entre 10 kHz et 200 mHz avec une amplitude permettant de vérifier l'hypothèse de linéarité, tout en s'assurant d'un rapport signal/bruit suffisant.

L'alimentation électrique du banc est ensuite rebranchée pour mesurer une courbe de polarisation de référence (« CDP 2 »). Le protocole est identique pour 60 °C à l'exception du conditionnement puisque qu'une seule CDP est réalisée. Un résumé de ces différentes étapes est présenté en Figure 32.

Une seconde mesure de la surface active de l'anode est effectuée après essais pour évaluer l'influence des tests en courant et température sur les couches actives.

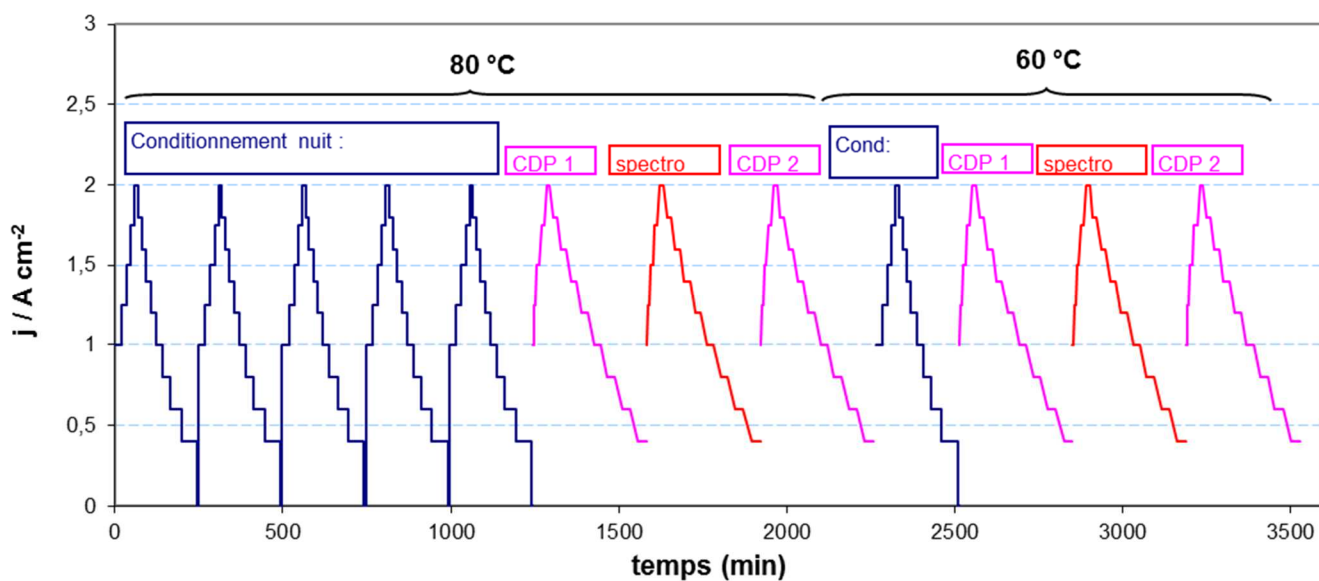


Figure 32: Protocole de test des cellules d'électrolyse

Partie D. Conclusion

Nous disposons d'un ensemble de techniques expérimentales complémentaires pour caractériser nos AME :

- mesures des surfaces actives des catalyseurs par voltampérométrie cyclique,
- mesures des courbes de polarisation pour évaluer les performances des AME en fonction de la composition des couches catalytiques,
- analyse des mécanismes des réactions aux électrodes par spectroscopie d'impédance électrochimique et analyse des droites de Tafel.

Grâce à l'utilisation d'une électrode de référence interne, nous avons pu quantifier l'influence de la cathode sur les performances totale de l'électrolyseur. Au vu des résultats obtenus, il est possible de conclure que la cathode a peu d'influence sur les courbes de polarisation, les droites de Tafel et les spectres d'impédance.

Ces techniques de caractérisations électrochimiques sont complétées par des techniques de caractérisations physiques comme le microscope à transmission électronique (TEM), le microscope électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX).

Chapitre 3 : Etude des caractéristiques et performances des assemblages membrane électrodes

Partie A. Impact de la composition des anodes sur les performances des électrolyseurs PEM..... 83

A.1. Anodes à base d'oxyde d'iridium pur.....	85
A.1.1. Préparation des AME testés	85
A.1.2. Courbes de polarisation et reproductibilité	85
A.1.3. Mise en évidence d'un seuil de chargement en catalyseur critique	86
A.2. Anodes innovantes : utilisation de particules de titane comme support de catalyseur	88
A.2.1. Etude préliminaire	88
A.2.2. Préparation des AME testés	89
A.2.3. Courbes de polarisation et reproductibilité	90
A.3. Mise en relation des performances avec les images MEB	93
A.4. Conclusions	97

Partie B. Mise en relation de deux méthodes électrochimiques pour en déduire un mécanisme possible de la RDO..... 98

B.1.1. Ecriture des équations cinétiques	98
B.1.2. Etude cinétique complète sur un AME avec une anode d'IrO ₂ pur	100
B.1.3. Influence de la composition anodique sur la cinétique de la réaction de dégagement de l'oxygène.....	106

Partie C. Développement d'un modèle empirique..... 110

C.1. Evolution de la surface active des anodes en fonction du chargement.....	110
C.2. Evolution des surtensions en fonction de la composition de l'anode.....	116

Partie D. Cathodes innovantes à base de complexe de cobalt 120

D.1. Analyse des travaux précédemment réalisés : principe de fonctionnement et limitations	120
D.1.1. Détermination par voltampérométrie cyclique des potentiels d'oxydo-réduction des différents états d'oxydation du complexe.....	120
D.1.2. Fonctionnalisation du complexe sur du carbone Vulcan® : tests en cellule d'électrolyse	122

D.2.	Préparation des assemblages membranes électrodes.....	124
D.2.1.	Calcul du chargement optimal en complexe de cobalt.....	124
D.2.1.1.	Evaluation de l'utilisation du platine dans la couche active cathodique...	125
D.2.1.2.	Equivalence cobalt/platine dans les cathodes	127
D.2.2.	Préparation des AME testés	127
D.3.	Résultats des tests en cellule d'électrolyse	129
D.3.1.	Performances des AME avec une cathode de complexe supporté sur du carbone et une anode d'IrO ₂	129
D.3.2.	Performances des AME avec une cathode de complexe supporté sur du carbone et une anode d'IrO ₂ /Ti.....	132
Partie E.	Conclusions.....	133

La caractérisation des AME dits de « référence » avec une anode à base d'oxyde d'iridium pur et une cathode de carbone platiné est une étape importante afin de pouvoir mettre en évidence les caractéristiques des anodes et cathodes innovantes. Ce chapitre est donc articulé comme suit :

- Mise en évidence de l'influence du chargement en oxyde d'iridium sur les performances des électrolyseurs PEM (établissement de courbes de référence en fonction du chargement en oxyde d'iridium)
- Etude de l'influence de l'ajout de particules de titane sur les performances des AME
- Etude cinétique et proposition de mécanisme pour la RDO
- Proposition d'un modèle empirique pour modéliser l'évolution des performances avec le chargement en oxyde d'iridium
- Etude des cathodes sans platine à base de complexe de cobalt.

Partie A. Impact de la composition des anodes sur les performances des électrolyseurs PEM

De manière à évaluer l'intérêt de nos développements réalisés sur les couches actives des AME, il convient d'étudier au préalable les performances rapportées dans la littérature par rapport au chargement en métaux nobles. La Figure 33 présente les tensions de cellules à 1 A cm^{-2} répertoriées dans la littérature en fonction du chargement en métaux nobles à l'anode et normalisées par rapport à une membrane Nafion® 115 (le tableau complet résumant les performances non normalisées et les caractéristiques des électrolyseurs est donné en Annexe 1).

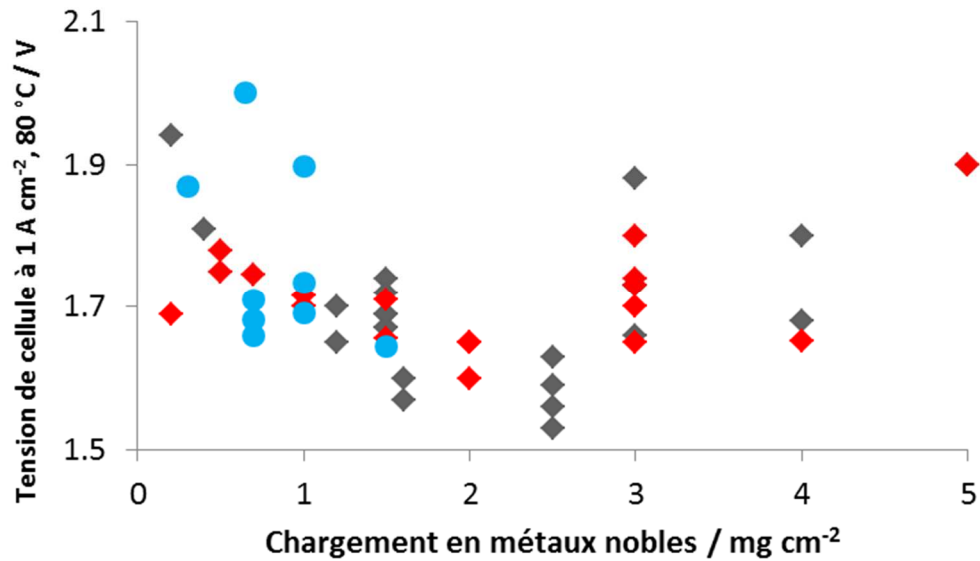


Figure 33: Tension de cellule normalisée pour une membrane Nafion® 115 à 1 A cm^{-2} en fonction du chargement en métaux nobles à l'anode, 80 °C ; les points gris représentent les anodes à base d'oxydes multimétalliques, les bleus celles à base de catalyseurs supportés, tandis que les rouges correspondent aux anodes à base d'oxyde d'iridium pur. La correction vis-à-vis de la membrane a été effectuée comme expliquée dans la partie expérimentale (partie C.2.2 page 64).

La Figure 33 montre que les performances répertoriées dans la littérature sont très dispersées pour un même chargement en métaux nobles. Certains auteurs rapportent des performances très intéressantes en utilisant une couche de diffusion anodique constituée de matériaux instables dans les conditions d'électrolyse PEM comme du carbone^{88,105,162-165} ou de l'or¹⁶⁶. Le courant traversant la cellule n'est alors pas uniquement dû à la décomposition de l'eau, mais aussi à l'oxydation de ces matériaux. Les tensions mesurées à un courant imposé sont donc plus faibles que si l'électrolyse de l'eau était la seule réaction mise en jeu. De plus, l'utilisation d'un collecteur de courant recouvert d'un matériau plus conducteur que le titane comme le platine¹⁶⁷⁻¹⁷⁰ (tout du moins dans les premiers temps avant que celui-ci ne s'oxyde en PtO), le tantale¹⁰⁸, ou l'iridium¹⁰³ permet d'améliorer les résistances de contact avec la couche active et d'obtenir des performances meilleures que lorsque qu'un collecteur de courant en titane est utilisé seul ; de plus, les chargements annoncés en métaux nobles doivent être réévalués. Ces solutions ne sont pas viables économiquement au vu du prix de ces matériaux.

Compte tenu des disparités de performances, pour comparer nos résultats avec ceux rapportés dans la littérature, on retiendra une **valeur moyenne de $1,7 \text{ V}$ à 1 A cm^{-2} et 80 °C pour des anodes à base d'oxyde d'iridium pur.**

A.1. Anodes à base d'oxyde d'iridium pur

L'effet du chargement sur les performances des électrolyseurs est développé dans cette partie en examinant les courbes de polarisation et les spectroscopies d'impédance. De plus, une attention particulière sera portée à la maîtrise des chargements et à la reproductibilité.

A.1.1. Préparation des AME testés

Quatorze anodes ont été réalisées par pulvérisation manuelle dans une gamme de chargement en oxyde d'iridium allant de 0,1 à 2,6 mg cm^{-2} . Le chargement cathodique est de 0,2 mg cm^{-2} Pt pour tous les AME testés et la membrane utilisée est du Nafion[®] 115. Un tableau résumant les caractéristiques des différents AME testés dans ce travail est donné en Annexe 4 (AME n° 1 à 14).

A.1.2. Courbes de polarisation et reproductibilité

Les anodes réalisées à un même chargement donnent des performances identiques dans les mêmes conditions de test. A titre d'exemple, les courbes de polarisation de deux anodes de même chargement (environ 0,7 mg cm^{-2} IrO₂) sont présentées sur la Figure 34. Des écarts au maximum de 10 mV ont été observés aux fortes densités de courant pour des chargements similaires.

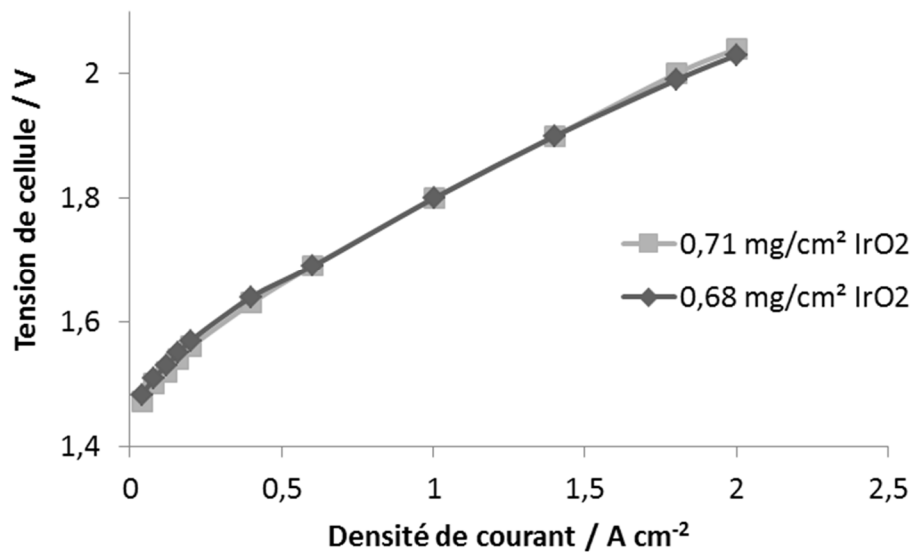


Figure 34: Reproductibilité de deux anodes réalisées par pulvérisation manuelle à un chargement de l'ordre de 0,7 mg cm^{-2} IrO₂ (AME n° 5 et n° 6); 80 °C.

En ce qui concerne l'effet du chargement sur les performances obtenues, les courbes de polarisation de sept AME représentatifs de la gamme de chargements sont présentées sur la Figure 35.

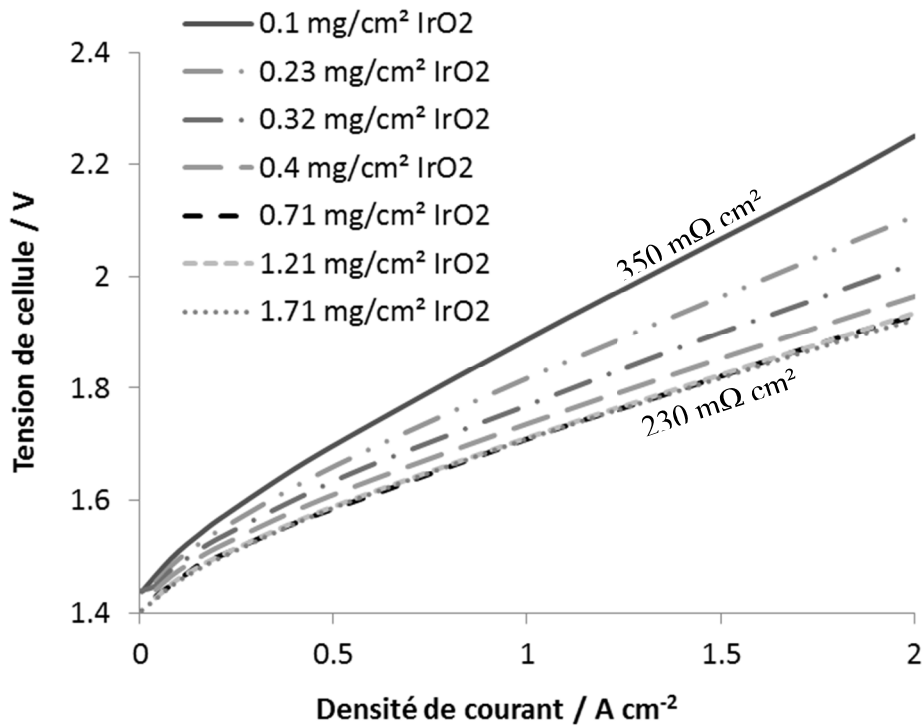


Figure 35: Courbes de polarisation de sept anodes de chargement de 0,1 à 1,7 mg cm⁻² IrO₂ (AME n° 1 à 6, n° 10 et n° 12), 80 °C.

Ces différentes courbes de polarisation montrent une diminution de la tension de cellule avec l'augmentation du chargement en oxyde d'iridium, qui est visible sur les deux zones des courbes de polarisation, c'est-à-dire les zones d'activation et de chutes ohmiques. La diminution des performances semble s'accélérer pour les faibles chargements ; en effet, les performances sont constantes jusqu'à un chargement de 0,7 mg cm⁻² IrO₂ tandis que l'écart s'agrandit pour les plus faibles chargements.

A.1.3. Mise en évidence d'un seuil de chargement en catalyseur critique

Afin de mieux mettre en évidence les effets du chargement sur les performances et de prendre en compte l'ensemble des AME testés, l'évolution des tensions de cellule à faible et forte densités de courant en fonction du chargement en oxyde d'iridium a été tracée sur la Figure 36.

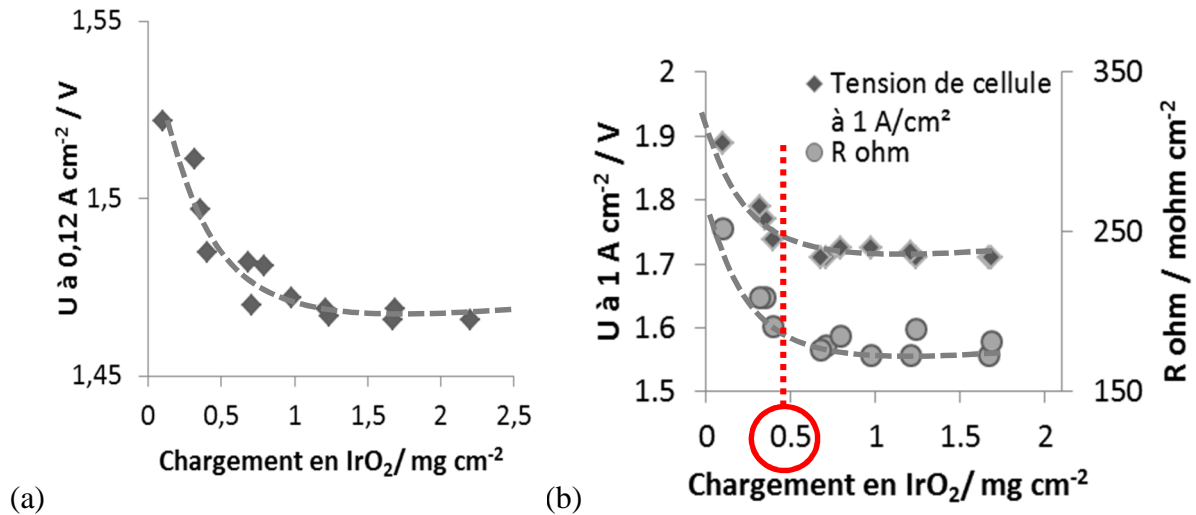


Figure 36: Evolution de la tension de cellule des anodes en fonction du chargement en oxyde d'iridium (a) à $0,04 \text{ A cm}^{-2}$ et (b) à 1 A cm^{-2} ; $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Aux faibles densités de courant (Figure 36-a), la tension de cellule est principalement gouvernée par la surtension d'activation du catalyseur. La tension de cellule diminue jusqu'à $1 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$; au-delà de cette valeur, les performances ne sont plus sensibles à l'augmentation de la quantité de catalyseur. Cette diminution de la tension de cellule s'explique par l'amélioration de la cinétique de dégagement de l'oxygène qui est directement liée au nombre de sites actifs et qui est la contribution principale aux surtensions à faible densité de courant ; l'activité maximale du catalyseur est ainsi atteinte pour des chargements supérieurs à $1 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$.

A forte densité de courant (Figure 36-b), la résistance ohmique de l'AME est principalement responsable de l'évolution de la tension de cellule avec le chargement (l'évolution de la résistance ohmique avec le chargement est identique à celle de la tension de cellule comme le montre la Figure 36-b).

Le chargement de $0,5 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$ représente une valeur critique, en dessous de laquelle les performances chutent rapidement; cette valeur correspond à la quantité de catalyseur minimale pour obtenir une bonne conduction électronique dans la couche active (manque de percolation des particules d'oxyde d'iridium).

La Figure 36-b met ainsi en évidence **la nécessité de l'utilisation d'un support de catalyseur dans les anodes de faibles chargements pour maintenir les performances.**

A.2. Anodes innovantes : utilisation de particules de titane comme support de catalyseur

A.2.1. Etude préliminaire

Une grande partie de la première année de ce doctorat a été axée sur le choix d'un support stable pour l'anode et le dépôt du catalyseur sur ce support. Un protocole de test de ces matériaux supports de catalyseur a été mis en place.

Les matériaux ont été sélectionnés en fonction des résultats des caractérisations physico-chimiques :

- microscopie à balayage électronique
- mesure de la surface des poudres du matériau support par la méthode BET
- analyses DRX
- mesure de la conductivité électrique

et des caractérisations électrochimiques :

- vérification de la résistance à la corrosion en milieu acide et à des potentiels allant jusqu'à 2 V vs. ERH
- étude du pouvoir catalytique du catalyseur supporté (potentiel de dégagement de l'oxygène gazeux déterminé par spectrométrie de masse).

Lorsque le ou les supports répondent favorablement à ces séries de tests, ils sont utilisés pour la réalisation d'assemblage membrane électrodes qui sont ensuite testés en cellule d'électrolyse PEM de l'eau.

Plusieurs matériaux supports ont pu être testés comme l'Ebonex[®] (oxyde de titane sous-stœchiométrique ¹¹³), le titane, le carbure de titane et l'oxyde de titane dopé à l'antimoine (synthétisé selon ¹⁷¹). Différentes synthèses ont été testées de manière à disperser le mieux possible le support sur le catalyseur (réduction des précurseurs par NaBH₄ ¹⁷², imprégnation du catalyseur sur le support ¹¹³ ou utilisation d'une méthode colloïdale ¹⁷³).

Nous avons obtenu les meilleurs résultats en utilisant des particules de titane comme support de catalyseur, autant en terme de conduction électronique que de stabilité. Les performances de ces AME avec une anode « innovante » à base d'oxyde d'iridium et de particules de titane sont présentées ci-dessous.

A.2.2. Préparation des AME testés

Dans le but de s'affranchir des aléas liés à la synthèse du catalyseur sur le support (taille des particules et distribution en surface), les encres catalytiques d' IrO_2/Ti ont été préparées par simple mélange de poudres de granulométrie connue (voir Figure 37). Nous avons utilisé des particules de titane de taille importante ($1,24 \mu\text{m} < \phi < 40 \mu\text{m}$) de manière à conserver une conductivité satisfaisante dans les particules support : en effet, comme la couche de passivation est très fine et que le métal sous-jacent est conducteur électronique, une bonne conduction électrique est assurée.

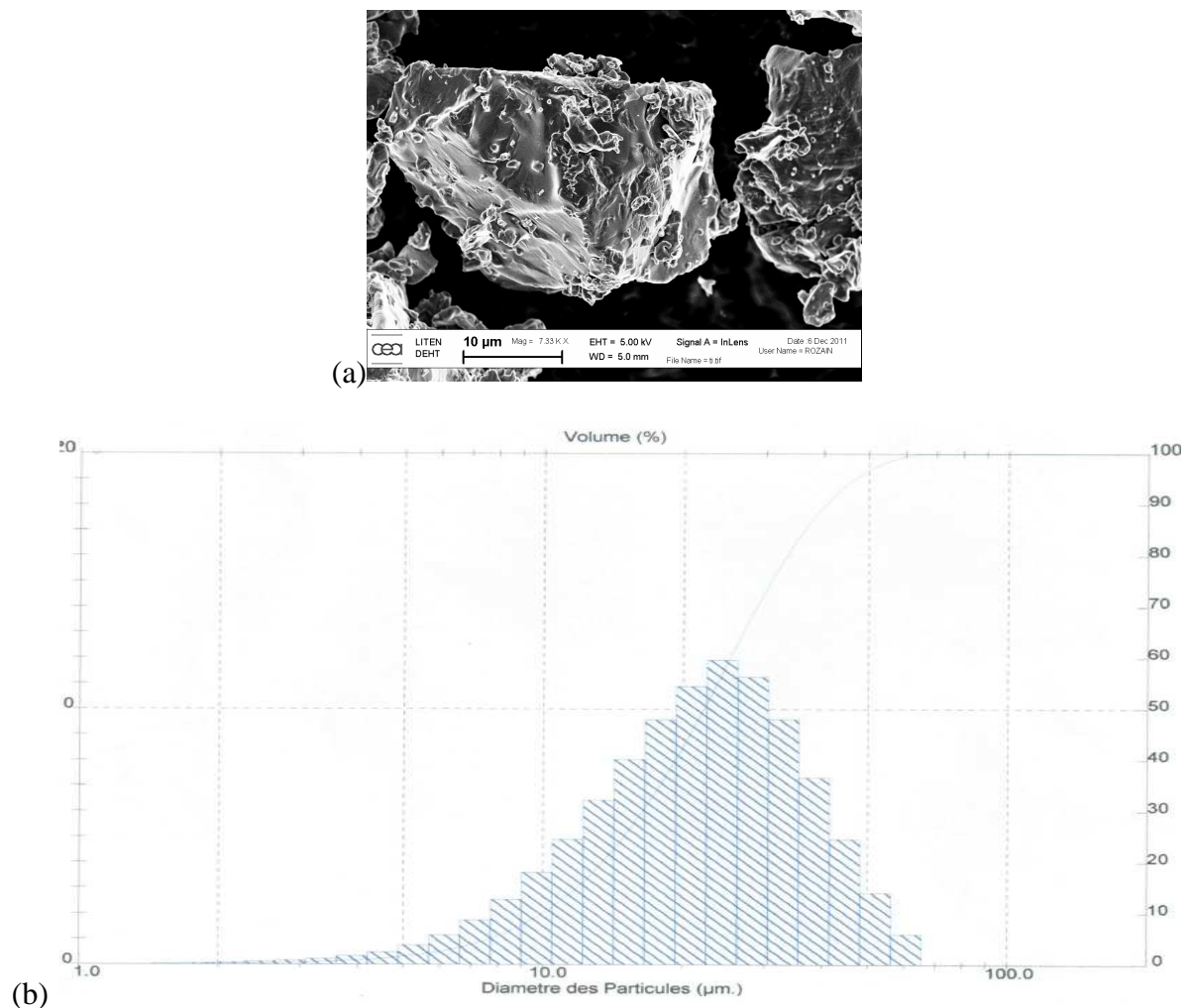


Figure 37: (a) Image MEB et (b) dispersion de la taille des particules de titane utilisées.

Nous avons préparé treize anodes par pulvérisation manuelle dans une gamme de chargements en oxyde d'iridium allant de 0,1 à 0,7 mg cm^{-2} avec un ratio de **50 wt. % IrO_2/Ti** . Le chargement cathodique est de 0,2 mg cm^{-2} Pt pour tous les AME testés et la membrane

utilisée est du Nafion[®] 115. Les caractéristiques de ces AME sont détaillées en Annexe 4 (AME n° 15 à 29).

A.2.3. Courbes de polarisation et reproductibilité

Comme pour les anodes d'oxyde d'iridium pur présentées dans le paragraphe précédent, les anodes à base d'IrO₂/Ti réalisées avec un même chargement en Ti et IrO₂ donnent des performances identiques dans les mêmes conditions de test. A titre d'exemple, les courbes de polarisation de deux anodes de même chargement (environ 0,1 mg cm⁻² IrO₂) sont présentées sur la Figure 38. Cela démontre la reproductibilité de la méthode utilisée et nous permettra de faire des comparaisons convaincantes en faisant varier les teneurs.

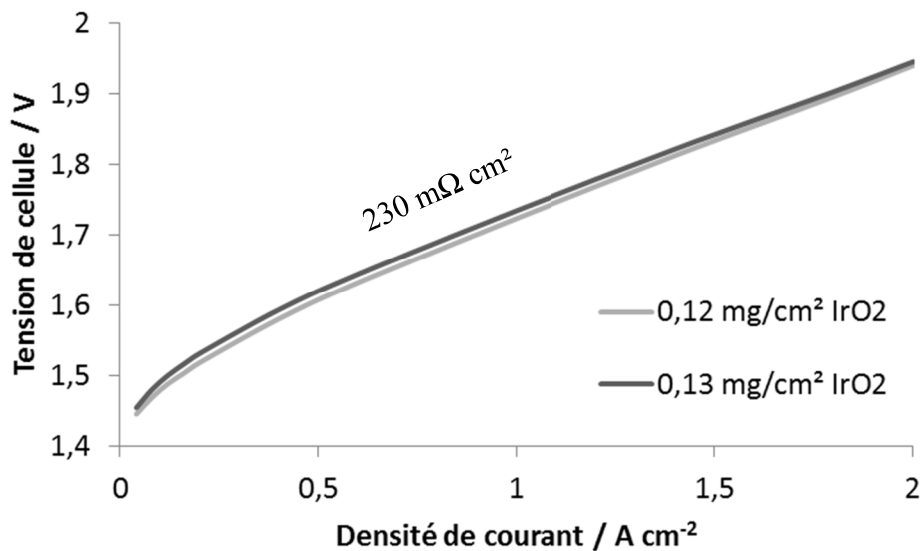


Figure 38: Reproductibilité de deux anodes à base d'oxyde d'iridium supporté sur des particules de titane réalisées par pulvérisation manuelle à un chargement de l'ordre de 0,1 mg cm⁻² IrO₂ (AME n° 27 et 28); 80 °C.

De manière à mettre en évidence l'effet de l'ajout du support sur les performances obtenues, les courbes de polarisation de trois AME avec une anode d'oxyde d'iridium pur de faible chargement (< 0,5 mg cm⁻² IrO₂) sont présentées sur la Figure 39 en comparaison avec une anode IrO₂/Ti de chargement équivalent ; pour faciliter la lecture, la courbe de polarisation obtenue avec l'AME IrO₂/Ti est tracée en rouge.

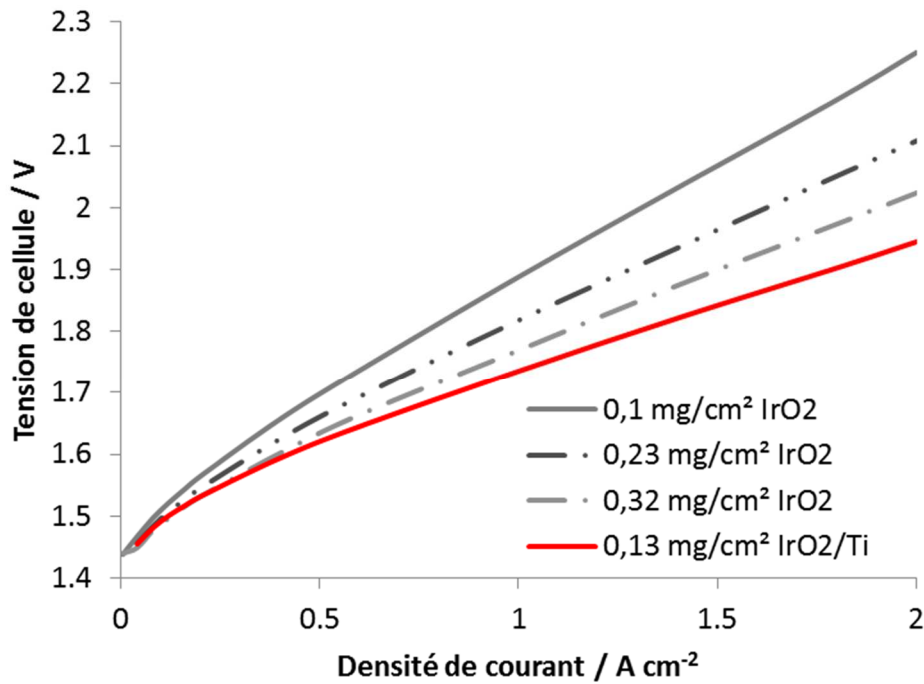


Figure 39: Comparaison des courbes de polarisation des AME avec ou sans particules de titane à l'anode (AME n° 1 à 3 et n° 27), 80 °C.

Ces différentes courbes de polarisation montrent l'effet positif de l'ajout des particules de titane à l'anode sur les performances des AME de faibles chargements qui semble être visible uniquement sur la deuxième zone des courbes de polarisation où les surtensions sont dues principalement à la chute ohmique.

Afin de mieux mettre en évidence les effets de l'ajout du support de catalyseur sur les performances et de prendre en compte l'ensemble des AME testés (autant avec des anodes d'oxyde d'iridium pur que celles avec le catalyseur supporté), les évolutions de la tension de cellule à faible et forte densités de courant en fonction du chargement en oxyde d'iridium sont tracées sur la Figure 40.

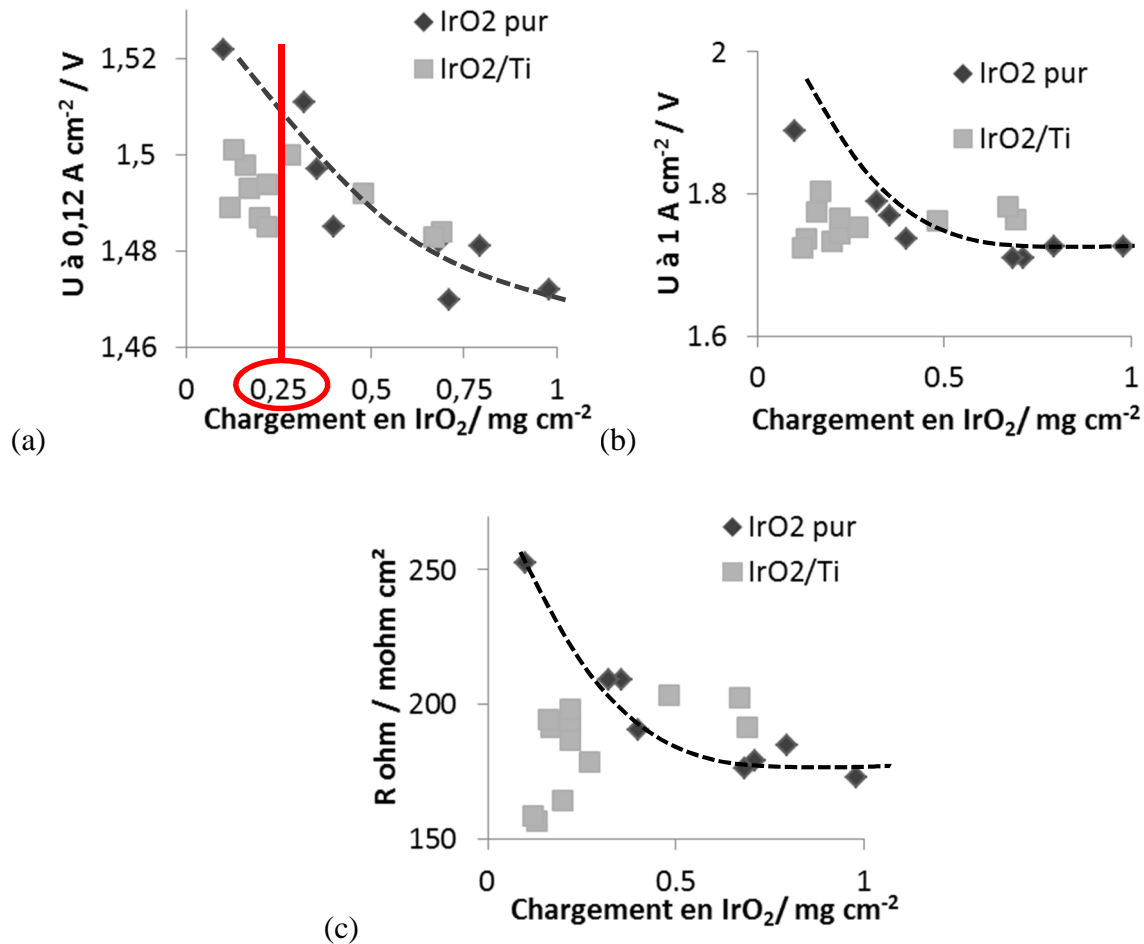


Figure 40: Evolution de la tension de cellule en fonction du chargement en oxyde d'iridium (a) à 0,04 A cm⁻² et (b) à 1 A cm⁻². (c) Evolution de la résistance ohmique en fonction du chargement en oxyde d'iridium ; 80 °C.

La Figure 40 montre que l'ajout d'un matériau support a un effet positif sur toute la gamme de densité de courant ; la tension de cellule est diminuée par l'ajout de particules de titane:

- aux **faibles densités de courant** (Figure 40-a) pour les anodes de chargements inférieurs à **0,25 mg cm⁻² IrO₂** (l'origine de ce chargement seuil est expliquée dans la partie suivante A.3 page 93) ;
- aux **fortes densités de courant** (Figure 40-b) pour les anodes de chargements inférieurs à **0,5 mg cm⁻² IrO₂**.

Pour de si faibles chargements, inférieurs au seuil limite de 0,5 mg cm⁻² IrO₂ décrits dans la partie A.1.3, il n'y a pas assez de particules d'oxyde d'iridium pour obtenir une couche active continue et la résistance de contact entre l'électrode et le collecteur de courant est élevée (Figure 40-c). Les particules de titane en jouant un rôle de matériau support conducteur permettent d'améliorer la conduction électronique et donc de diminuer la tension de cellule à forte densité de courant (Figure 40-b). De plus, un plus grand nombre de particules de catalyseur peut être traversé par un courant, ce qui augmente automatiquement le

nombre de sites actifs disponibles pour la réaction de dégagement de l'oxygène et donc permet de diminuer la tension de cellule à faible densité de courant (Figure 40-a).

Au-delà de cette valeur seuil de $0,5 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$, l'ajout de particules de titane a un effet négatif sur les performances à forte densité de courant (Figure 40- b) peut être expliqué par l'augmentation de la résistance ohmique (Figure 40-c). Pour des chargements supérieurs à $0,5 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$, la quantité de catalyseur présente dans l'électrode est suffisante pour obtenir une couche active continue ; ainsi, puisque le titane est moins bon conducteur électronique que l'oxyde d'iridium, la résistance ohmique de ces AME est plus élevée que ceux dont l'anode est à base d'oxyde d'iridium pur.

A.3. Mise en relation des performances avec les images MEB

La Figure 41 montre l'influence du chargement en oxyde d'iridium sur la morphologie de deux anodes à base d'oxyde d'iridium pur.

L'anode peu chargée (Figure 41-a) présente une surface craquelée tandis que celle avec un plus fort chargement en catalyseur est homogène (Figure 41-b).

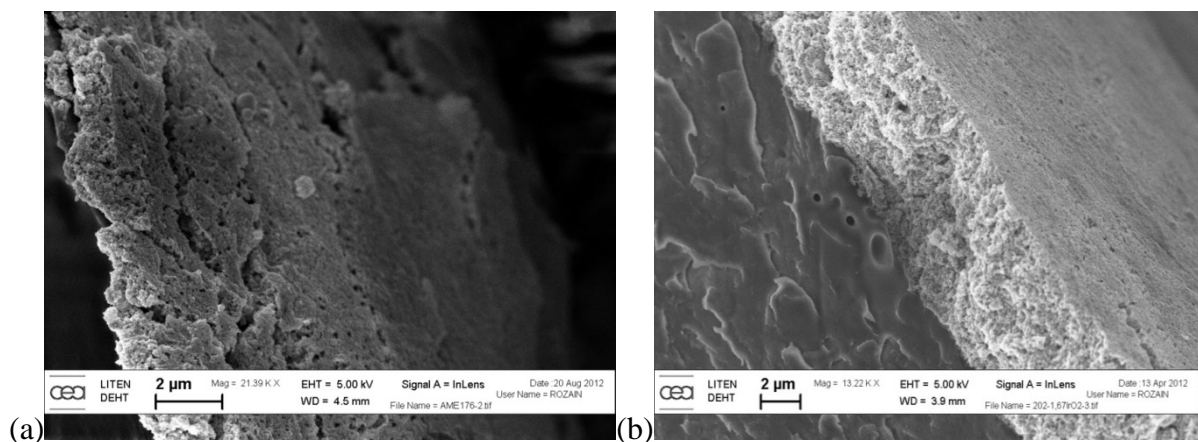


Figure 41: Images MEB de deux anodes à base d'oxyde d'iridium pur (a) chargée à $0,4 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$ présentant une surface craquelée au bout d'environ 20 h de test et (b) chargée à $1,7 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$.

Ces images MEB permettent d'expliquer les valeurs de tensions de cellule élevées pour les AME avec une anode présentant un chargement inférieur à $0,5 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$. Pour des anodes si faiblement chargées, le nombre de particules de catalyseur est insuffisant pour supporter le dégagement de l'oxygène ; la surface paraît plus endommagée (Figure 41-a), ce qui implique :

- une perte de la surface active qui se traduit par une augmentation de la tension de cellule à faible densité de courant comme nous avons pu le constater précédemment (voir Figure 36-a)
- et un moins bon contact électrique entre l'électrode et le collecteur de courant qui provoque une augmentation de la résistance ohmique (Figure 36-c) et donc une hausse de la tension de cellule à forte densité de courant (Figure 36-b).

En ce qui concerne les anodes IrO₂/Ti, une attention particulière doit être portée à la taille des particules de titane puisqu'elle détermine leur action au sein de la couche active:

- Si leur diamètre est supérieur à l'épaisseur de l'électrode (l'épaisseur moyenne des couches actives est comprise entre 0,3 et 6 μm), ces particules dépassent de la couche active (Figure 42-b) et vont pouvoir s'intégrer dans les porosités du collecteur de courant (Figure 42-a). Les contacts électriques couche active/collecteur de courant sont améliorés (Figure 40-c) ce qui permet de diminuer la tension de cellule à forte densité de courant (Figure 40-b). De plus, ces grosses particules de titane agissent comme un relais du collecteur de courant ce qui permet d'améliorer la conduction dans l'épaisseur de la couche active.

L'effet de ces particules est donc double : amélioration de la conduction surfacique et volumique.

- Si leur diamètre est inférieur à l'épaisseur de l'électrode, une partie des particules de titane peut être recouverte par de l'oxyde d'iridium comme le montre la Figure 42-c. L'accès de l'eau aux sites réactionnels sera bloqué par les particules de titane, ce qui implique que les particules d'oxyde d'iridium situées en dessous sont moins actives que celles en contact avec le collecteur de courant ; la surface active disponible est réduite ce qui provoque une augmentation de la tension de cellule à basse densité de courant (Figure 40-a).

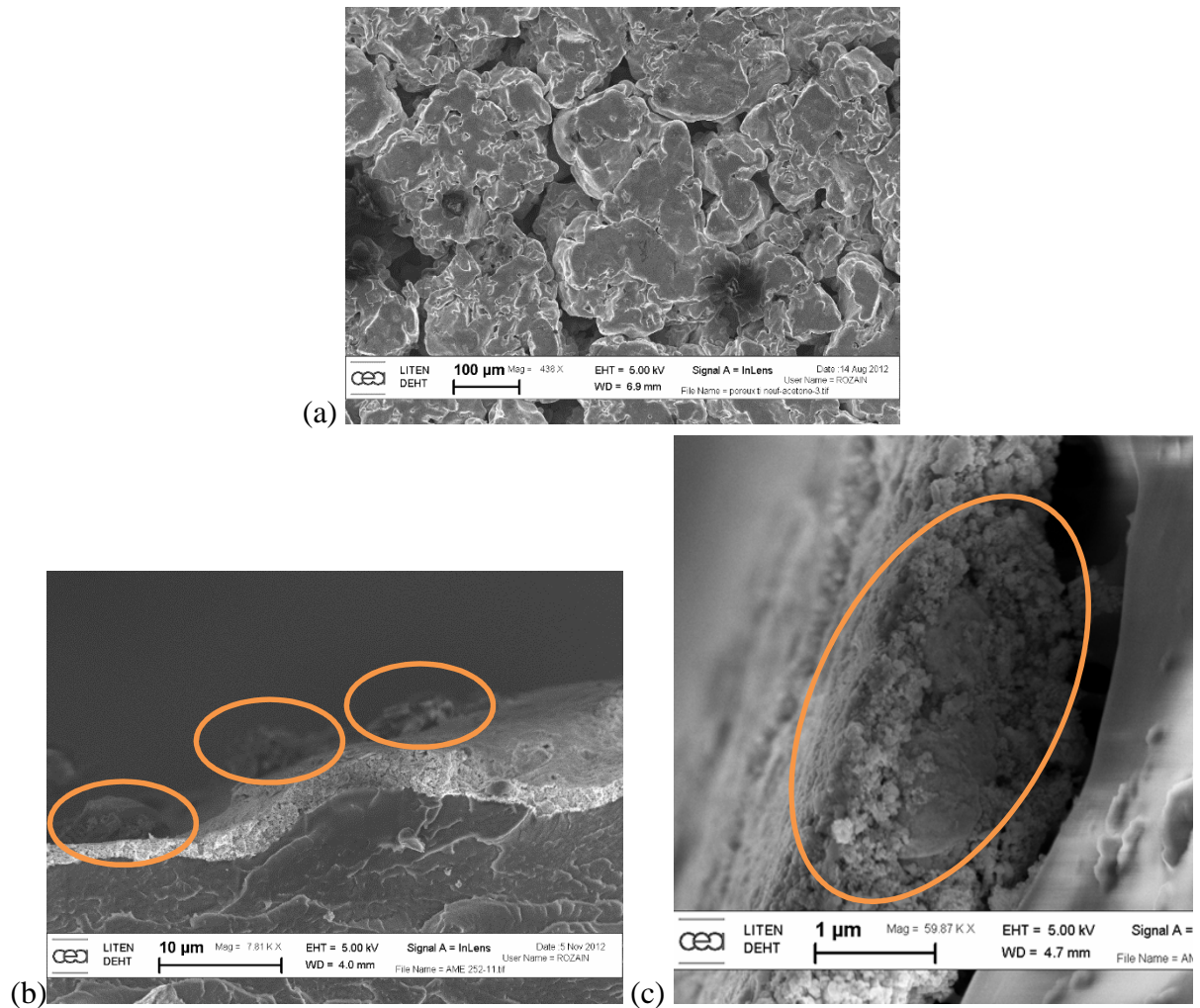


Figure 42: Images MEB (a) du poreux de titane utilisé comme couche de diffusion et conducteur de courant anodique et d'une coupe de couche active anodique avec particules de titane chargée à $0,31 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$; (a) les particules dont le diamètre est supérieur à l'épaisseur de l'électrode dépassent de la surface tandis que (b) les plus petites sont situées dans le volume de la couche active.

Les coupes des AME réalisées par cryofracture ont permis de mesurer les épaisseurs des couches actives anodiques. La Figure 43 présente les valeurs moyennes de ces épaisseurs en fonction du chargement en oxyde d'iridium pour des anodes avec ou sans particules de titane.

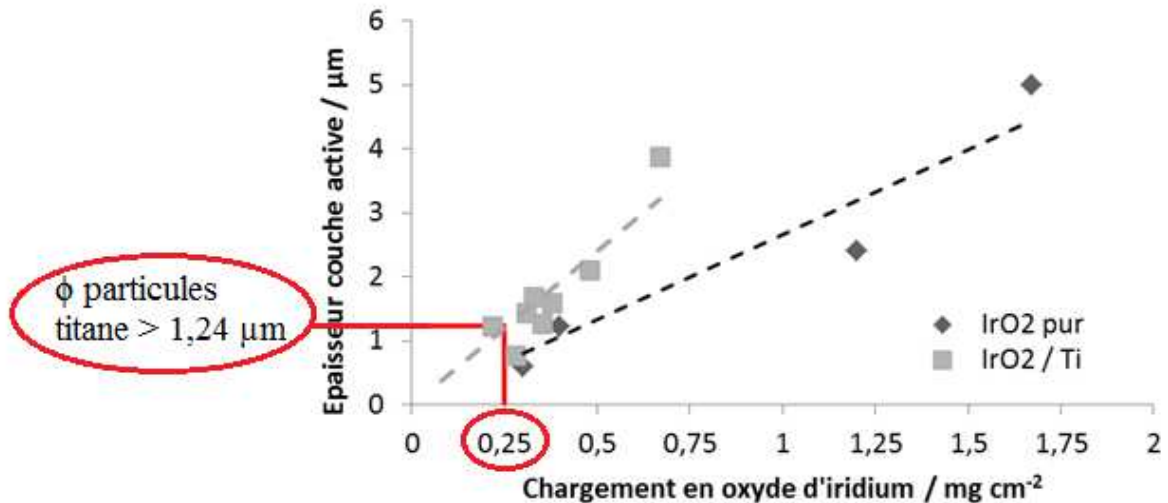


Figure 43: Evolution de l'épaisseur des couches actives en fonction du chargement en oxyde d'iridium

Les analyses de dispersion de taille des particules réalisées sur la poudre de titane ont montré que le diamètre des particules est supérieur à 1,24 µm; cela permet de définir une valeur seuil de chargement en dessous de laquelle l'effet des particules de titane est uniquement positif.

Ainsi, pour des chargements en oxyde d'iridium inférieurs à **0,25 mg cm⁻² IrO₂**, l'épaisseur des couches actives anodiques d'IrO₂/Ti est inférieure à cette valeur de 1,24 µm et toutes les particules de titane vont dépasser de la couche active et améliorer la conduction surfacique et volumique de l'électrode.

Il est intéressant de noter que cette valeur de chargement est similaire à celle qui a été définie précédemment suite à l'étude des courbes de polarisation.

A.4. Conclusions

Le Tableau 7 récapitule les observations liées à l'analyse des courbes de polarisation et des images MEB concernant l'influence de la composition de l'anode sur les performances des électrolyseurs PEM.

	Valeur seuil de chargement	Conclusions tirées des résultats des CDP et des images MEB	
		Anodes de chargement inférieur à la valeur seuil	Anodes de chargement supérieur à la valeur seuil
IrO₂ pur	0,5 mg cm ⁻² IrO ₂	<ul style="list-style-type: none"> - Pas assez de catalyseur pour supporter le dégagement d'oxygène - Surface de l'anode craquelée - Peu de contacts électriques entre le poreux et l'électrode 	<ul style="list-style-type: none"> - Surface homogène - Faible résistance de contact poreux/électrode
IrO₂/Ti	0,25 mg cm ⁻² IrO ₂	<ul style="list-style-type: none"> - Toutes les particules de titane dépassent de la couche active - Diminution de la résistance de contact poreux/anode grâce aux particules de titane qui viennent se loger dans les porosités du collecteur de courant - Diminution de la résistance volumique ; les particules de titane jouent le rôle de relais du collecteur de courant - Augmentation de la surface active disponible 	<ul style="list-style-type: none"> - Une partie des particules de titane est intégrée dans le volume de la couche active ce qui bloque l'accès des réactifs aux particules de catalyseur situées en dessous - Diminution de la surface active disponible - Pour des chargements supérieurs à 0,5 mg cm⁻² augmentation de la résistance ohmique car les particules de titane sont moins bon conducteur électronique que l'oxyde d'iridium

Tableau 7 : Récapitulatif de l'influence de la composition des anodes sur les performances des AME.

Dans la littérature, les matériaux supports de catalyseurs ont généralement des tailles de particules du même ordre de grandeur que le catalyseur. Néanmoins, nous avons pu montrer que l'utilisation de grosses particules (> 1,2 µm) pouvait être bénéfique pour l'amélioration du contact électrique entre le collecteur de courant et la couche catalytique. Cependant, il est important de noter que la taille des particules de titane doit être choisie en fonction du diamètre des porosités du collecteur de courant.

Pour compléter les observations tirées de l'analyse des courbes de polarisation et des images MEB, nous avons souhaité analyser plus en détail le mécanisme de la réaction de dégagement de l'oxygène sur nos électrodes. Pour cela, une étude cinétique détaillée de deux AME avec ou sans particules de titane est présentée dans la partie suivante.

Partie B. Mise en relation de deux méthodes électrochimiques pour en déduire un mécanisme possible de la RDO

La réaction électrochimique globale de dégagement d'oxygène, faisant intervenir deux électrons, se déroule toujours en étapes successives de transfert mono-électronique auxquelles s'ajoutent des étapes d'adsorption/désorption d'espèces intermédiaires à la surface du catalyseur.

Il s'agit d'un mécanisme à étapes multiples dont la cinétique globale est contrôlée par l'étape la plus lente. Les valeurs des pentes de Tafel sur les graphes du type $\eta=f(j)$ nous permettent théoriquement de conclure à l'existence d'un mécanisme.

Nous avons obtenu les valeurs des pentes de Tafel de deux manières : soit par le tracé du graphe $\eta=f(j)$, soit par l'évolution des résistances de polarisation à basse et haute fréquences en fonction de la surtension. Si les résultats obtenus sont similaires, il nous est alors possible d'attribuer sans ambiguïté les valeurs des pentes mesurées expérimentalement à celles théoriques, et donc de pouvoir définir un mécanisme de la RDO.

Cette partie s'articule comme suit :

- étude théorique de la RDO et écriture des équations cinétiques
- étude cinétique réalisée sur un AME avec une anode d'oxyde d'iridium pur
- étude de l'influence de la composition de l'anode sur la cinétique de la RDO

B.1.1. Ecriture des équations cinétiques

Nous avons choisi d'étudier plus en détail le mécanisme proposé par Krasil'shchikov⁶⁴ : une relation du type $\eta=f(j)$ est établie en considérant successivement le cas où la vitesse de chacune de ces étapes est cinétiquement limitante ; les pentes de Tafel (expressions théoriques et valeurs en mV décade⁻¹ de courant) ainsi obtenues sont listées dans le Tableau 8. L'écriture des équations cinétiques est détaillée en Annexe 5.

	Expressions théoriques des pentes de Tafel	Pentes de Tafel à 353 K (80 °C) (mV décade ⁻¹)
(a) $S + H_2O \rightarrow S - OH + H^+ + e^-$	$\frac{RT \ln 10}{(1 - \beta)F}$	140
(b) $S - OH \rightarrow S - O^- + H^+$	$\frac{RT \ln 10}{F}$	70
(c) $S - O^- \rightarrow S - O + e^-$	$\frac{RT \ln 10}{(2 - \beta)F}$	47
	$\left[\frac{RT \ln 10}{(1 - \beta)F} \right]$ (η élevée)	140
(d) $2S - O \rightarrow 2S + O_2$	$\frac{RT \ln 10}{4F}$	18

Tableau 8: Mécanisme de la réaction de dégagement d'oxygène selon Krasil'shchikov⁶⁴; S représente les sites d'absorption actifs à la surface du catalyseur.

Le facteur de symétrie β , défini dans les différentes expressions des pentes de Tafel, est un paramètre qui n'a de sens que dans le cas d'un simple transfert d'électron. Il peut être assimilé à un coefficient de conversion entre l'énergie chimique et électrique. Sa valeur est généralement proche de $\frac{1}{2}$ et ne dépend pas de la surtension d'électrode¹⁵¹.

Dans le cas d'un mécanisme à plusieurs étapes, ce ne peut plus être défini de manière simple vu que l'énergie électrique doit être partagée entre les différentes réactions du mécanisme. Ce coefficient de transfert, noté α , doit intégrer le facteur de symétrie β , mais aussi tenir compte de considérations stœchiométriques et de l'étape déterminante. Ce coefficient aura son utilité pour déterminer quel mécanisme intervient à la surface de l'électrode : on pourra comparer les coefficients trouvés expérimentalement grâce à l'analyse des courbes de Tafel à ceux obtenus grâce à l'écriture des équations cinétiques.

La pente d'une droite de Tafel pourra être assimilée à une des valeurs données dans le Tableau 8 seulement si cette pente est constante sur au moins une décade de courant. Cependant, en pratique, il est difficile d'obtenir une droite de pente constante sur une telle étendue. Ainsi, pour permettre de conclure à l'existence d'un mécanisme de la RDO sans ambiguïté, nous avons couplé les mesures des courbes de polarisation (droites de Tafel) aux mesures des spectres d'impédance.

B.1.2. Etude cinétique complète sur un AME avec une anode d'IrO₂ pur

L'étude de cas a été réalisée sur un AME faiblement chargé en catalyseur anodique (0,32 mg cm⁻² IrO₂) à 70 °C. Comme décrit précédemment, la mesure des courbes de polarisation permet d'obtenir les droites de Tafel qui sont présentées en Figure 44. Deux régions de pente constante peuvent être définies ; la première aux faibles surtensions de 54 mV décade⁻¹ et la seconde pour les fortes surtensions de 73 mV décade⁻¹. La comparaison de ces pentes de Tafel avec celles proposées dans la littérature (voir Tableau 3 page 31) nous permet de sélectionner le mécanisme proposé par Krasil'shchikov⁶⁴.

Cependant, la seule adéquation entre pentes de Tafel expérimentales et modèle de Krasil'shchikov ne nous permet pas de conclure de manière définitive sur la validité de ce mécanisme.

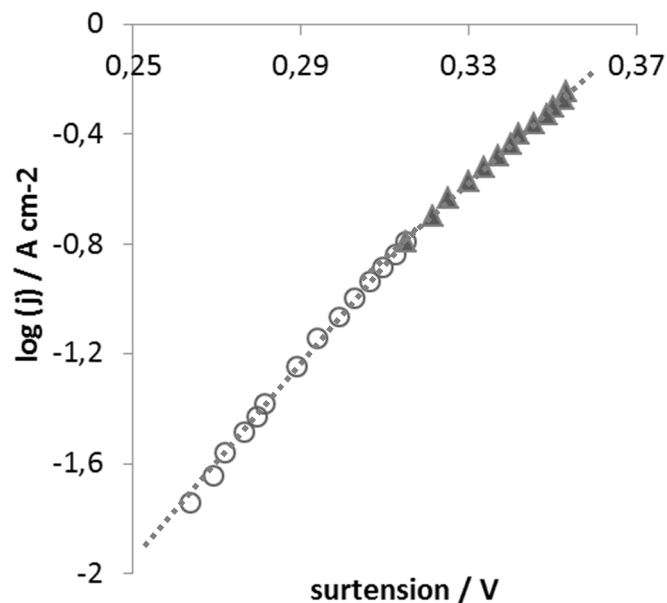


Figure 44: Evolution de la densité de courant en échelle logarithmique avec la surtension (0,32 mg cm⁻² IrO₂, 0,3 mg cm⁻² Pt, N115, 70 °C)

Pour obtenir de plus amples informations sur le mécanisme de la RDO, nous avons mesuré des spectres d'impédance à différents points de fonctionnement de la courbe de polarisation. Tous les courants ne sont pas montrés sur la Figure 45 par souci de clarté. Plusieurs observations peuvent être faites à la lecture de ces spectres :

- Aux faibles densités de courant, l'arc à basse fréquence domine l'impédance totale ; son diamètre diminue avec l'augmentation de la densité de courant.
- Aux fortes densités de courant, il semble que l'arc à haute fréquence devienne prédominant ; l'interprétation des mesures de spectroscopie d'impédance devient

difficile car les fréquences caractéristiques des phénomènes sont proches, ce qui ne permet pas d'observer deux arcs distincts mais seulement un.

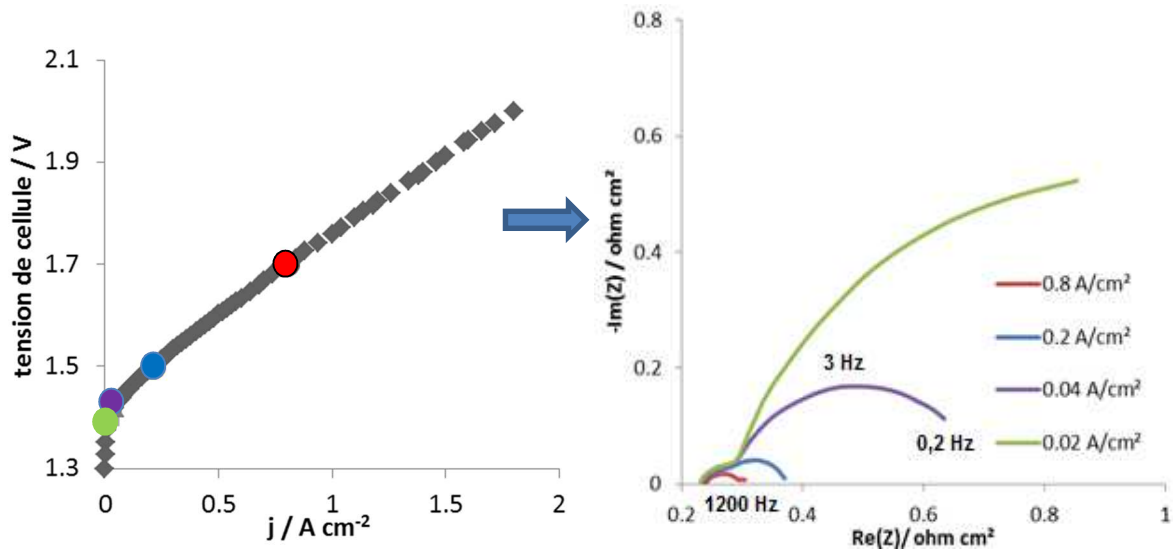


Figure 45: Mesure des spectres d'impédance à différents points de fonctionnement de la courbe de polarisation (2,6 mg cm⁻² IrO₂, 0,3 mg cm⁻² Pt, N115, 80 °C)

Les spectres d'impédance ont été modélisés grâce au circuit électrique équivalent présenté dans la partie expérimentale ($R_{ohm}(R_{HF}Q_{HF})(R_{BF}Q_{BF})$). Les variables sont la résistance ohmique, les résistances à haute et basse fréquences ainsi que les paramètres liés aux éléments à phase constante (Q_{HF} et BF , a_{HF} et BF).

A faible densité de courant, les constantes de temps des deux phénomènes étant bien séparées, il a été facile d'obtenir les valeurs des composants du circuit équivalent pour chaque densité de courant. Les valeurs des résistances des phénomènes à haute et basse fréquences en fonction de la surtension sont présentées en Figure 46.

La pente de 54 mV décade⁻¹ obtenue pour le phénomène à basse fréquence est en accord avec celle trouvée à partir des courbes de polarisation. Il est alors possible de conclure que, aux faibles surtensions, l'étape (c) du mécanisme de Krasil'shchikov, correspondant à un transfert d'électrons, est l'étape déterminante.

Pour les faibles surtensions, on écrit alors (voir Annexe 5) :

$$j_f = 2j_{f_3} = 2Fk_3K_1K_2(1 - \theta_{OH}) \frac{[H_2O]}{[H^+]} \exp \left[\frac{(2 - \beta)F}{RT} \eta \right] \quad \text{Eq.45}$$

La résistance de transfert de charge, $R_{BF} \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial j}\right)_T$ peut alors être exprimée par :

$$R_{BF} = \frac{RT}{(2 - \beta)F \left(2Fk_3K_1K_2(1 - \theta_{OH}) \frac{[H_2O]}{[H^+]}\right)} \exp\left[\frac{(\beta - 2)F}{RT}\eta\right] \quad \text{Eq.46}$$

Où $\frac{RT}{(2 - \beta)F \left(2Fk_3K_1K_2(1 - \theta_{OH}) \frac{[H_2O]}{[H^+]}\right)} = R_{0BF}$ est la résistance du courant d'échange à surtension nulle ($\Omega \text{ cm}^2$).

Il est possible d'exprimer la densité de courant d'échange de l'étape (c) i_{0c} par :

$$j_{0c} = \frac{1}{nFR_{0BF}} \quad \text{Eq.47}$$

Soit :

$$\log\left(\frac{1}{R_{BF}}\right) = \log\left(\frac{1}{R_{0BF}}\right) + \frac{(\beta - 2)F}{RT \ln 10} \eta \quad \text{Eq.48}$$

La pente de la droite de Tafel s'exprime donc par:

$$b_a = \left(\frac{\partial \eta}{\partial \log_{10}\left(\frac{1}{R_{BF}}\right)}\right)_{P,T} = \frac{RT \ln 10}{(\beta - 2)F} \text{ soit } 45,4 \text{ mV decade}^{-1} \text{ avec } \beta=0,5 \quad \text{Eq.49}$$

A forte densité de courant, en supposant que l'étape (c) est toujours limitante, la pente de Tafel correspondante devient $140 \text{ mV decade}^{-1}$. Lors des calculs des valeurs des composants du circuit équivalent à l'aide du logiciel EC-lab, les valeurs de la résistance à basse fréquence ont alors été imposées pour qu'elles suivent une pente de $140 \text{ mV decade}^{-1}$. Grâce à cela, nous avons pu déterminer des valeurs de la résistance à haute fréquence.

Nous nous sommes aperçus que les paramètres de l'élément à phase constante du phénomène à haute fréquence sont constants sur toute la gamme de densité de courant ; ils ont donc été maintenus constants lors d'un 2^{ème} calcul. Des valeurs plus justes des résistances à haute et basse fréquences pour les deux phénomènes aux fortes surtensions, ont ainsi pu être déterminées ; les résultats sont présentés sur la Figure 46.

Pour de fortes valeurs de surtensions, la pente de $73 \text{ mV decade}^{-1}$ obtenue pour le phénomène à haute fréquence est en accord avec celle trouvée grâce aux courbes de polarisation. Il est alors possible de conclure qu'aux fortes surtensions, l'étape (b) du mécanisme de Krasil'shchikov correspondant à une dé-protonation est l'étape déterminante.

Pour les fortes surtensions, on écrit (voir Annexe 5) :

$$j = j_{f_2} = k_2 K_1 F (1 - \theta_{OH}) \frac{[H_2O]}{[H^+]} \exp \left[\frac{F}{RT} \eta \right] \quad \text{Eq.50}$$

Avec $R_{HF} \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial j} \right)_T$, l'équation devient :

$$R_{HF} = \frac{RT}{F^2 k_2 K_1 (1 - \theta_{OH}) \frac{[H_2O]}{[H^+]}} \exp \left[-\frac{F}{RT} \eta \right] \quad \text{Eq.51}$$

Où $\frac{RT[H^+]}{F^2 k_2 K_1 (1 - \theta_{OH}) [H_2O]} = R_{0HF}$ est la résistance du courant d'échange à surtension nulle ($\Omega \text{ cm}^2$). Il est possible d'exprimer la densité de courant d'échange de l'étape (b) i_{0_b} par :

$$j_{0_b} = \frac{1}{nFR_{0HF}} \quad \text{Eq.52}$$

Soit :

$$\log \left(\frac{1}{R_{HF}} \right) = \log \left(\frac{1}{R_{0HF}} \right) + \frac{F}{RT \ln 10} \eta \quad \text{Eq.53}$$

La pente de la droite de Tafel s'exprime donc :

$$b_a = \left(\frac{\partial \eta}{\partial \log_{10} \left(\frac{1}{R_{HF}} \right)} \right)_{P,T} = \frac{RT \ln 10}{F} \text{ soit une pente de } 70 \text{ mV decade}^{-1} \quad \text{Eq.54}$$

La Figure 46 présente le graphe $\log \left(\frac{1}{R_{HF \text{ ou } BF}} \right)$ vs. η .

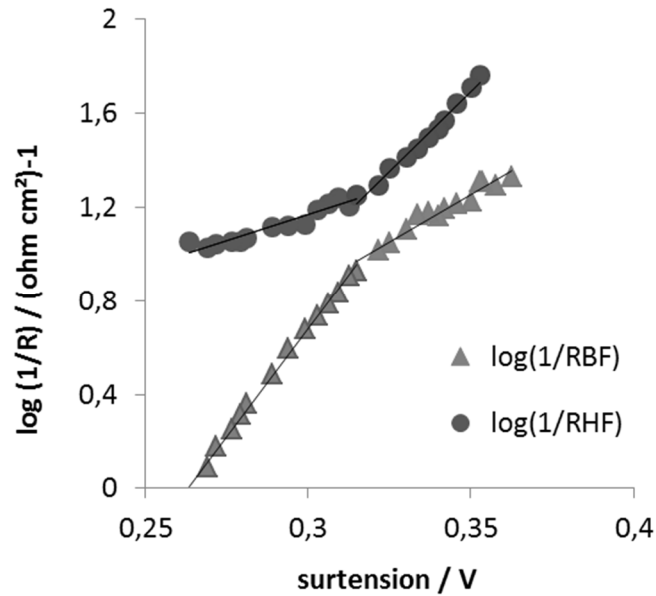


Figure 46: Evolution des résistances HF et BF sur une échelle logarithmique en fonction de la surtension.

Les densités de courant d'échange j_{0c} et j_{0b} (exprimées à l'aide des équations Eq.47 et Eq.52) et les pentes de Tafel à faibles et fortes surtensions (équations Eq.49 et Eq.54 respectivement) peuvent alors être déterminées. Les paramètres cinétiques obtenus grâce à la Figure 44 et Figure 46 sont rassemblés dans le Tableau 9.

Les densités de courant d'échange ont été normalisées par rapport à la surface réelle de l'électrode ($0,26 \text{ C cm}^{-2}$ soit $853 \text{ cm}^2 \text{ réels cm}^{-2}$ géométrique en utilisant une valeur de référence de $306 \mu\text{C cm}^{-2}$ ¹⁴⁶).

	Basses surtensions		
	$\log\left(\frac{1}{R_{BF}}\right) vs. \eta$	$\log(j) vs. \eta$	Théorie
Pentes de Tafel	54,5 mV décade ⁻¹	54,2 mV décade ⁻¹	$b_a = \frac{RT \ln 10}{(2 - \beta)F}$ 45,4 mV décade ⁻¹
Densités de courant d'échange	3.10 ⁻¹⁰ A cm ⁻² réels	1,8.10 ⁻¹⁰ A cm ⁻² réels	-
Coefficients de transfert	1,25	1,26	2 - β = 1,5

	Fortes surtensions			
	$\log\left(\frac{1}{R_{BF}}\right) vs. \eta$	$\log\left(\frac{1}{R_{HF}}\right) vs. \eta$	$\log(j) vs. \eta$	Théorie
Pentes de Tafel	131,4 mV décade ⁻¹	72,9 mV décade ⁻¹	72,6 mV décade ⁻¹	$b_a = \frac{RT \ln 10}{F}$ 70 mV décade ⁻¹
Densités de courant d'échange	-	9,5.10 ⁻⁹ A cm ⁻² réels	8,9.10 ⁻⁹ A cm ⁻² réels	-

Tableau 9: Paramètres cinétiques du mécanisme de dégagement d'oxygène sur l'oxyde d'iridium, 70 °C.

Les paramètres cinétiques obtenus grâce aux courbes de la Figure 46 sont en accord avec ceux tirés de la Figure 44. Cette très bonne corrélation confirme les hypothèses énoncées plus haut :

- Pour les basses densités de courant, l'étape (c), soit $S - O^- \rightarrow S - O + e^-$ limite la vitesse de dégagement de l'oxygène; la résistance de polarisation de cette étape est la résistance à basse fréquence qui est obtenue grâce aux spectres d'impédance.

L'écriture des réactions cinétiques conduit à une évaluation du coefficient de transfert α selon : $\alpha = 2 - \beta = \frac{3}{2}$ (si l'on assigne à β la valeur de $\frac{1}{2}$). Les valeurs déduites de l'expérimentation sont inférieures à celles proposées par la théorie ce qui conduit à une surestimation des pentes de Tafel. Une diminution du coefficient de transfert peut être due à des limitations de conduction électronique ou ionique dans l'électrode ou l'électrolyte, ou à des limitations liées au transport de matière au travers de la structure poreuse ¹⁵¹.

- Pour les fortes densités de courant, l'étape (b), soit $S - OH \rightarrow S - O^- + H^+$ devient l'étape limitante de la RDO; la résistance de polarisation de cette étape est la résistance mesurée par EIS à haute fréquence.

B.1.3. Influence de la composition anodique sur la cinétique de la réaction de dégagement de l'oxygène

Nous avons réalisé d'autres études cinétiques calquées sur le modèle décrit dans le paragraphe précédent de manière à mettre en évidence l'influence de la composition de l'anode sur le mécanisme de la RDO. Les caractéristiques des AME utilisés pour cette analyse sont rassemblées dans le Tableau 10.

	Chargements anodiques (mg cm ⁻² IrO ₂)	Chargements cathodiques (mg cm ⁻² Pt)
IrO ₂ pur	0,32	0,17
IrO ₂ pur	2,6	0,34
IrO ₂ /Ti	0,12	0,17

Tableau 10: Caractéristiques des AME testés pour l'étude cinétique de la RDO

Les courbes de polarisation mesurées sur ces AME sont tracées sur la Figure 47. La température de l'étude (70 °C) a été choisie car à cette température les données des spectres d'impédance étaient les moins dispersées.

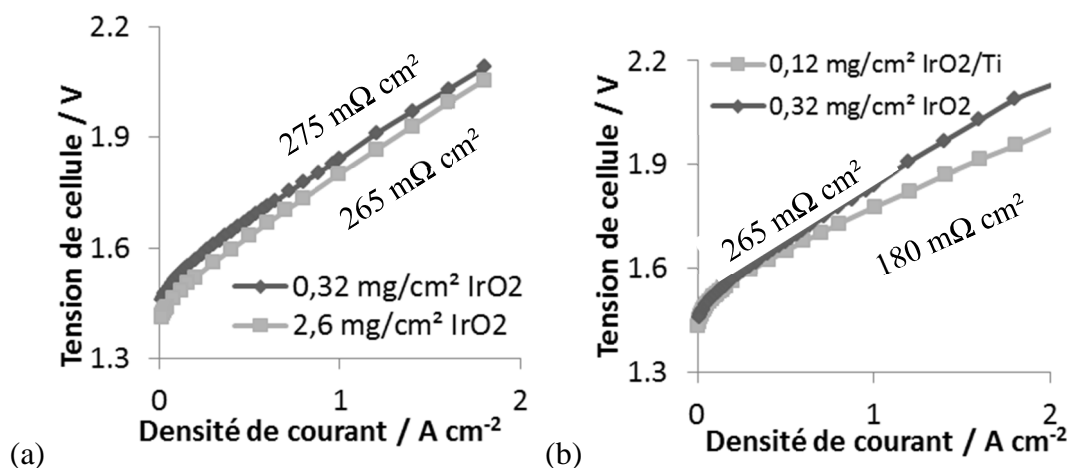


Figure 47: Comparaison des courbes de polarisation de deux AME avec des anodes (a) d'oxyde d'iridium pur et (b) avec ou sans particules de titane ; 70 °C.

Dans le cas des AME avec une anode d'oxyde d'iridium pur (Figure 47-a), il semble que les courbes de polarisation soient juste décalées par une translation ; la différence de performance entre les deux AME serait donc principalement due à la surtension d'activation du catalyseur (évolution logique puisque la surtension est directement liée au nombre de sites actifs présents à la surface du catalyseur et donc au chargement).

Pour les anodes avec ou sans matériau support (Figure 47-b), la différence de performances ne semble être due qu'à la chute ohmique. Les droites de Tafel et les valeurs des pentes de ces droites sont présentées respectivement sur la Figure 48 et le Tableau 11.

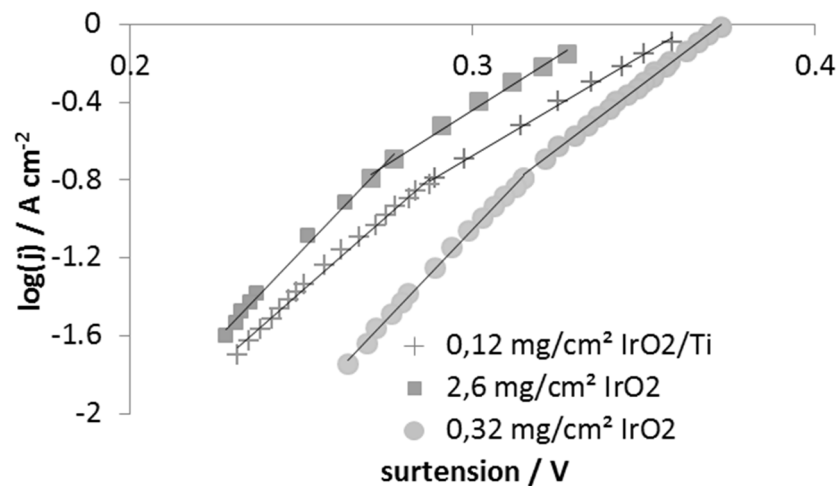


Figure 48 : Graphes de Tafel, 70 °C ; les pentes de Tafel sont répertoriées dans le tableau ci-dessous

	Basses surtensions			
	$\log\left(\frac{1}{R_{BF}}\right) vs. \eta$ (mV décade ⁻¹)	$\log(j) vs. \eta$		Coefficients de transfert (coefficient théorique = 1,5)
		Pentes Tafel (mV décade ⁻¹)	Densités de courant d'échange (A cm ⁻² réels)	
0,32 mg cm ⁻² IrO ₂	54,5	54,2	3.10 ⁻¹⁰	1,26
2,6 mg cm ⁻² IrO ₂	54,5	54,5	5,3.10 ⁻¹⁰	1,31
0,12 mg cm ⁻² IrO ₂ /Ti	66,9	64,4	9,6.10 ⁻⁹	1,06

	Fortes surtensions		
	$\log\left(\frac{1}{R_{BF}}\right) vs. \eta$ (mV décade ⁻¹)	$\log\left(\frac{1}{R_{HF}}\right) vs. \eta$ (mV décade ⁻¹)	$\log(j) vs. \eta$ -Pentes de Tafel (mV décade ⁻¹) -Densités de courant d'échange (A cm ⁻² réels)
0,32 mg cm ⁻² IrO ₂	131,4	72,9	72,6 mV décade ⁻¹ (9.10 ⁻⁹ A cm ⁻² réels)
2,6 mg cm ⁻² IrO ₂	-	-	90,3 mV décade ⁻¹ 5,1.10 ⁻⁸ A cm ⁻² réels)
0,12 mg cm ⁻² IrO ₂ /Ti	-	-	96,5 mV décade ⁻¹ 2,9.10 ⁻⁷ A cm ⁻² réels)

Tableau 11: Pentes de Tafel obtenues grâce aux données des courbes de polarisation et des spectres d'impédance ; 70 °C.

- Aux faibles surtensions, le chargement en oxyde d'iridium n'a pas d'influence sur le mécanisme de la réaction de dégagement d'oxygène. La pente de Tafel de l'anode à base de catalyseur supporté est légèrement plus élevée que celle de l'anode de catalyseur pur. Cette différence peut provenir du coefficient de transfert qui passe de 1,3 pour l'anode d'IrO₂ (coefficient théorique de 1,5) à 1,1 pour l'anode d'IrO₂/Ti. Dans la littérature, cette diminution du coefficient de transfert peut être attribuée à une baisse de la conductivité ionique dans la couche catalytique¹⁵¹. Il se peut que ce soit le cas ici puisque seuls 5,7 wt.% Nafion[®] sont présents dans la couche catalytique IrO₂/Ti alors que le taux de Nafion[®] est de 10 wt.% dans les deux autres anodes.
- Aux fortes surtensions, pour les anodes d'oxyde d'iridium pur, la pente de Tafel de l'AME fortement chargé en catalyseur est plus élevée, elle passe de 72,6 mV décade⁻¹ à 90,3 mV décade⁻¹. Cette différence de 18 mV décade⁻¹ peut être attribuée à l'étape (d) du mécanisme de Krasil'shchikov qui limiterait elle aussi la vitesse de la réaction. Ainsi, pour les AME fortement chargés, il semblerait que la recombinaison de la molécule de dioxygène, ou plutôt sa diffusion à travers la couche active, limite la vitesse de la réaction en parallèle avec l'étape (c).

Une conclusion similaire peut être obtenue pour l'AME avec support de catalyseur ; aux fortes surtensions la pente de Tafel vaut 96,5 mV décade⁻¹. On peut supposer que la taille des particules de titane utilisées est trop importante et que cela bloque les chemins d'évacuation du gaz produit.

Pour obtenir de plus amples informations sur le mécanisme de la réaction de dégagement d'oxygène aux fortes surtensions, les résultats obtenus avec les courbes de polarisation ont été

couplés avec des mesures de spectroscopie d'impédance. La Figure 49 présente les spectres d'impédance des deux AME relevés sur le domaine des fortes surtensions ($0,6 \text{ A cm}^{-2}$).

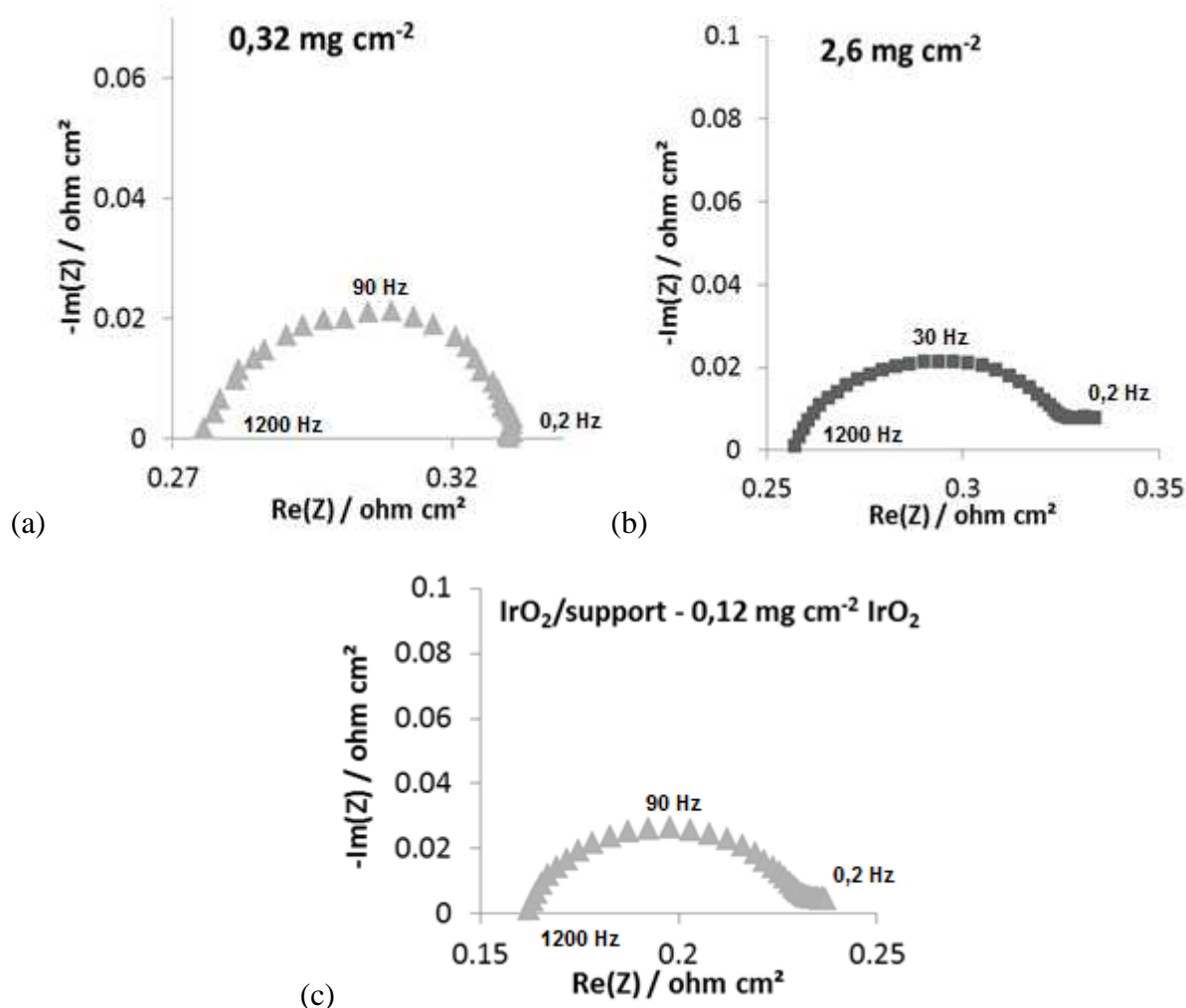


Figure 49: Spectre d'impédance à $0,6 \text{ A cm}^{-2}$, 80 °C pour les AME avec (a) une anode d'oxyde d'iridium pur et (b) avec support de catalyseur ; amplitude du signal de 1 A .

Le spectre d'impédance de l'AME fortement chargé (Figure 49-b) et de celui avec support de catalyseur (Figure 49-c) présentent une contribution supplémentaire à très basse fréquence dans le domaine $[2 - 0,2 \text{ Hz}]$; le fait que le spectre d'impédance ne reboucle pas sur l'axe des réels suggère une limitation par diffusion. Cela confirme le fait que la diffusion de l'oxygène à travers la couche active limite aussi la vitesse de la réaction.

A fortes densités de courant, il devient alors impossible de modéliser les spectres d'impédance à l'aide du circuit équivalent $R(QR)(QR)$.

Partie C. Développement d'un modèle empirique

Les tests réalisés sur l'ensemble des anodes développées au laboratoire nous ont permis de dégager des tendances concernant l'évolution de la tension de cellule (et donc de la surtension d'électrode) en fonction du chargement. Nous avons souhaité développer un modèle empirique permettant de simuler ces évolutions.

Les différentes relations disponibles sont les suivantes :

- Evolution des surfaces actives en fonction du chargement en oxyde d'iridium que nous avons pu simuler en utilisant un modèle simple décrit dans la partie suivante
 $q_{tot} = f(\text{chargement})$
- Evolution de la tension de cellule (et donc de la surtension) en fonction du chargement en oxyde d'iridium
 $\eta = f(\text{chargement})$
- Evolution de la surtension en fonction de la densité de courant (droites de Tafel)

$$\eta = b_a \log\left(\frac{j}{j_0}\right)$$

La densité de courant d'échange étant proportionnelle aux nombres de sites actifs à la surface du catalyseur ¹⁵², et donc proportionnelle à la surface active de l'électrode, on peut écrire :

$$j_0 = q_{tot} \times C$$

Eq.55

Avec C un coefficient de proportionnalité.

En utilisant le modèle permettant de simuler l'évolution de la surface active avec le chargement, nous avons pu modéliser l'évolution de la surtension avec le chargement.

C.1. Evolution de la surface active des anodes en fonction du chargement

Les voltampérogrammes mesurés sur des anodes de différents chargements en oxyde d'iridium sont présentés sur la Figure 50. La charge voltampérométrique qui est reliée à la surface active de catalyseur (voir Chapitre 2) augmente logiquement avec le chargement en oxyde d'iridium.

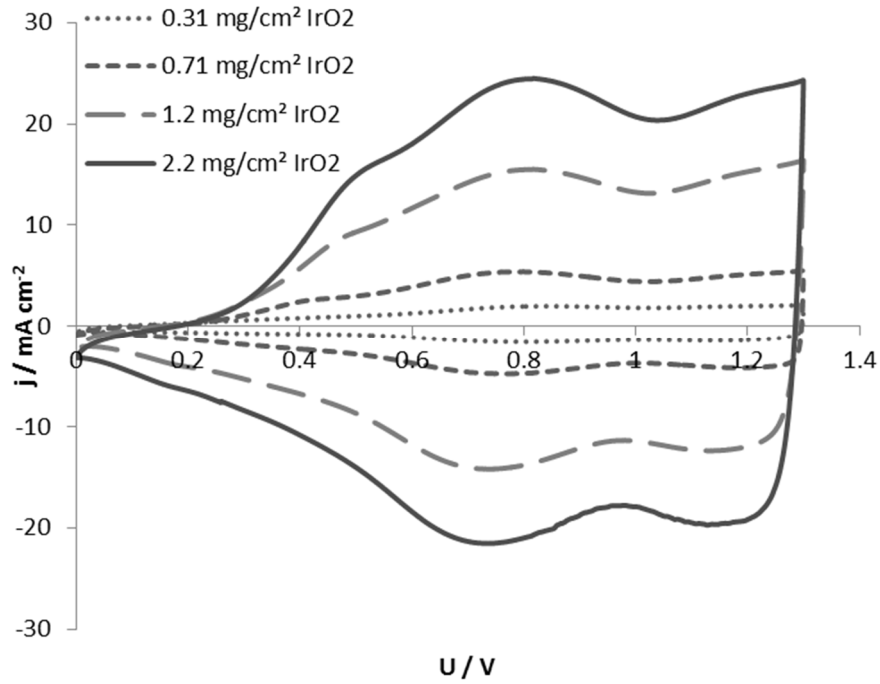


Figure 50: Voltampérogrammes d'anodes de différents chargements en oxyde d'iridium obtenus à 25 °C et 20 mV s⁻¹.

L'évolution de la charge totale (q_{tot}) en fonction du chargement en oxyde d'iridium pour des anodes avec ou sans particules de titane est tracée sur la Figure 51. Cette charge voltampérométrique totale a été obtenue grâce à la mesure de la charge voltampérométrique anodique à différentes vitesses de balayage comme expliqué dans le chapitre 2 (partie C.2.1 page 61).

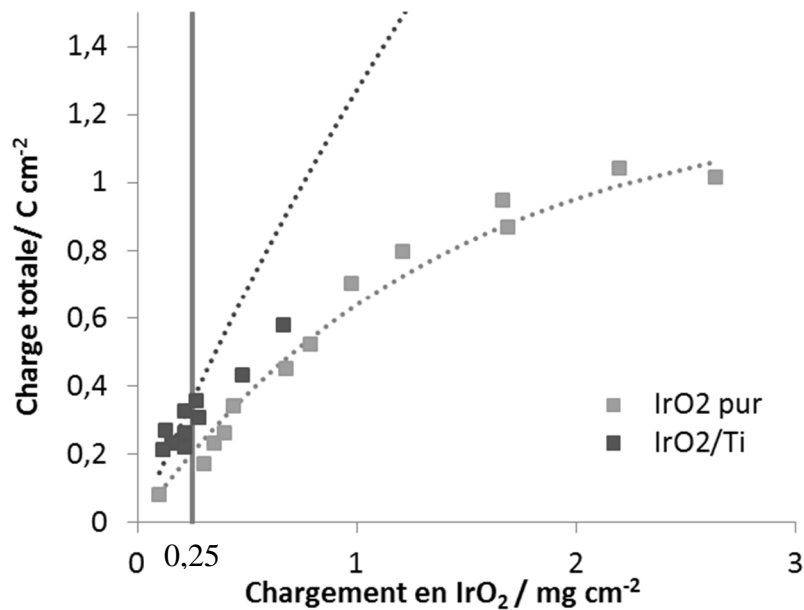


Figure 51: Evolution de la surface active anodique en fonction du chargement en oxyde d'iridium pour des anodes avec ou sans particules de titane. Les lignes en pointillés représentent les valeurs modélisées selon l'équation Eq.57. La ligne continue représente la valeur seuil de chargement en dessous de laquelle l'effet de l'ajout des particules de titane est positif (voir partie A.2 page 88)

La Figure 51 met en évidence l'effet positif de l'ajout de particules de titane sur l'augmentation de la surface active des anodes. Cette amélioration est due à la présence de particules de titane qui jouent un rôle de relais du collecteur de courant ce qui permet de mettre en contact toutes les particules de catalyseurs (voir partie A.3 page 93).

L'évolution de la charge voltampérométrique totale en fonction du chargement en oxyde d'iridium a été modélisée en considérant les anodes comme un empilement de particules de catalyseur en plusieurs monocouches successives (Figure 52).

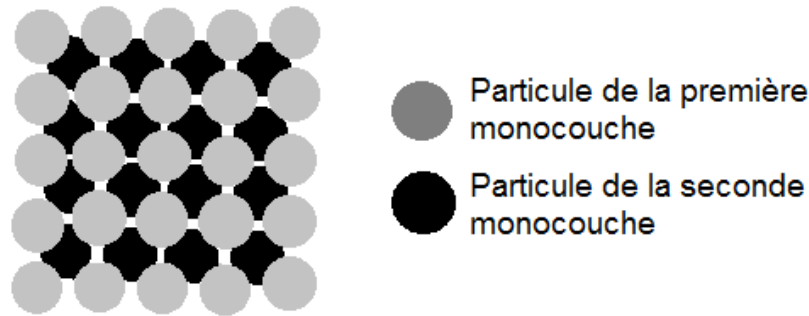


Figure 52: Schéma de l'empilement des monocouches de particules de catalyseur dans une couche active.

On considère que la première couche est active à 100% ce qui signifie que toutes les particules de cette première couche sont accessibles. La surface accessible de la seconde couche va dépendre du recouvrement de la première couche, et ainsi de suite. On appellera « surface d'ombre », le recouvrement d'une couche.

L'efficacité d'une couche dans cet empilement va donc dépendre de la surface d'ombre des monocouches qui lui précèdent. On considère que cette efficacité suit une loi en $\exp\left(-\frac{1}{A}\right)$, où A est un facteur qui dépend de la morphologie du catalyseur. La Figure 53 représente l'influence de la valeur de ce facteur A sur l'efficacité des couches successives dans un empilement. Plus le facteur A aura une valeur élevée, plus la couche active sera efficace dans son épaisseur.

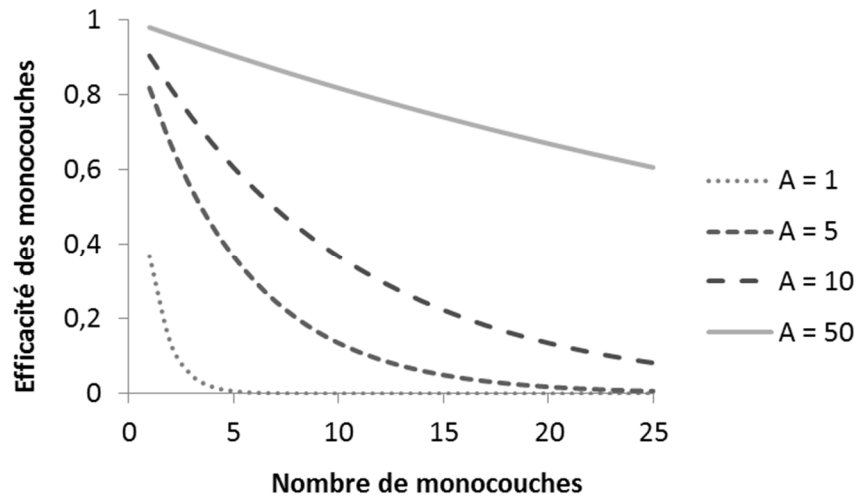


Figure 53: Influence du facteur A sur l'efficacité des monocouches dans un empilement

On note B, la valeur de la charge voltampérométrique d'une seule couche de particules de catalyseur en $C\text{ cm}^{-2}$. La charge voltampérométrique de N monocouches s'écrira alors :

$$B \times \sum_{1}^{N} \exp\left(-\frac{n}{A}\right) = B \times \exp\left(-\frac{1}{A}\right) \frac{1 - \exp\left(-\frac{N}{A}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{1}{A}\right)} \quad \text{Eq.56}$$

Avec n, le numéro d'une monocouche compris entre 1 et N.

Le nombre de monocouches N dans une couche active contenant m_{IrO_2} en g m^{-2} d'oxyde d'iridium a été calculé comme expliqué dans le Tableau 12.

En considérant qu'une nanoparticule d'oxyde d'iridium peut être modélisée par une sphère de rayon R, son volume vaut $V = \frac{4}{3}\pi R^3$. Sa masse peut s'écrire $m = \rho V$ où ρ est la masse volumique du solide massif correspondant. La masse d'une particule s'écrit alors :

$$m_{\text{nanoparticule}} = \rho \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (\text{en g})$$

Une monocouche de catalyseur contient N nanoparticules. La « surface d'ombre » d'une nanoparticule peut s'exprimer par $S = \pi R^2$. Le rapport $\frac{1}{S}$ correspond donc au nombre de nanoparticules par m^2 . En multipliant par la masse d'une nanoparticule, on obtient la masse d'une monocouche par m^2 , soit :

$$m_{\text{monocouche}} = \frac{4}{3} \rho R \quad (\text{en g m}^{-2})$$

En connaissant la masse totale d'oxyde d'iridium déposée, m_{IrO_2} (en $g\ m^{-2}$) il est alors possible d'obtenir le nombre de monocouches N contenues dans la couche catalytique par la formule suivante :

$$N = \frac{m_{IrO_2}}{m_{monocouche}}$$

Tableau 12 : Calcul du nombre de monocouches dans une couche catalytique

En utilisant l'équation Eq.56 et l'expression du nombre de monocouches N donnée dans le Tableau 12, on obtient l'expression de la courbe présentée en Figure 51:

$$q_{tot} = B \times \exp\left(-\frac{1}{A}\right) \frac{1 - \exp\left(-\frac{3m_{IrO_2}}{4\rho RA}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{1}{A}\right)} \quad \text{Eq.57}$$

Avec m_{IrO_2} , la masse totale d'oxyde d'iridium déposée, ρ , la densité de l'oxyde d'iridium et R le rayon des nanoparticules de catalyseur.

Ainsi, nous avons calculé des valeurs de charges voltampérométriques pour différents chargements anodiques. Les paramètres A et B ont été évalués de manière à obtenir une parfaite concordance entre les points expérimentaux et la modélisation. Les valeurs correspondantes sont données dans le Tableau 13.

La même expression (équation Eq.57) a été utilisée pour modéliser l'évolution de la charge voltampérométrique de nos anodes IrO_2/Ti puisque le catalyseur est le même. Seuls les AME de chargements inférieurs à $0,25\ mg\ cm^{-2}\ IrO_2$ seront utilisés pour la modélisation (valeur seuil définie dans la partie A.2 page 88) car si les particules de titane sont intégrées dans le volume de la couche active, cela perturbe la notion de recouvrement de monocouche énoncé plus haut et le modèle n'est plus valable.

Les valeurs calculées sont représentées par les lignes en pointillés sur la Figure 51.

Références	Méthodes de préparation	A	B (C)
Laboratoire – IrO_2 pur	Nanoparticules	100	0.33
Laboratoire – IrO_2 / Ti	Nanoparticules supportées sur Ti	200	0.58
174	DSA préparée depuis $IrCl_3$ calciné à $400^\circ C$	550	8.10^{-4}
146	DSA préparée depuis H_2IrCl_6 calciné à $450^\circ C$	1.10^4	$5,3.10^{-3}$

Tableau 13: Valeurs des paramètres A et B en fonction de la morphologie du catalyseur.

Il sera difficile de comparer les valeurs de charges voltampérométriques obtenues avec celles présentées dans la littérature puisque la surface active d'un catalyseur dépend de la taille des particules et donc de la température de calcination ¹⁵⁹, des précurseurs utilisés ⁷⁰... Cependant, l'évolution des facteurs A et B nous donnent des indications sur l'efficacité d'une méthode de préparation par rapport à une autre.

Seules deux publications présentent des résultats concernant l'évolution de la charge voltampérométrique avec le chargement et uniquement pour des électrodes de type DSA ^{146,174}. Les valeurs des paramètres A et B obtenues grâce à la modélisation des données tirées de ces deux publications sont aussi présentées dans le Tableau 13.

- Le facteur B, qui correspond à la charge voltampérométrique d'une couche de catalyseur, est supérieur d'au moins quatre ordres de grandeur pour nos électrodes à base de nanoparticules par rapport aux électrodes de type DSA. Cette évolution est logique puisque la méthode de préparation des électrodes de type DSA donne une couche dense et craquelée de surface spécifique bien moins importante que celle obtenue avec des nanoparticules ⁷⁰.

Dans le cas des électrodes avec particules de titane, ce facteur est multiplié par deux. L'ajout de ces particules permet de mieux disperser les particules d'oxyde d'iridium et donc d'augmenter la surface active disponible.

- L'évolution du facteur A montre que les couches actives obtenues par calcination de précurseurs (cas des électrodes de type DSA) sont bien plus efficaces sur tout leur volume que lorsque que l'on utilise des nanoparticules. Une explication possible peut être donnée par la différence de morphologie de ces couches catalytiques ; la couche catalytique des électrodes de type DSA est craquelée sur toute son épaisseur, ce qui implique que même des particules présentes dans les couches les plus en profondeur peuvent être en contact avec l'électrolyte liquide.

En ce qui concerne les électrodes IrO₂/Ti, ce facteur est multiplié par deux par rapport aux anodes de catalyseur pur ; l'ajout de particules de titane permet de produire une couche active efficace en profondeur. Comme montré précédemment, les particules de titane jouent un rôle de relais du collecteur de courant, ce qui permet d'augmenter le nombre de sites disponibles dans toute l'épaisseur de l'électrode.

C.2. Evolution des surtensions en fonction de la composition de l'anode

De manière à s'affranchir de la résistance ohmique et étudier plus en détail la cinétique de la RDO sur nos électrodes, nous présentons ici l'évolution de la surtension à faible et forte densités de courant en fonction du chargement en oxyde d'iridium.

Pour modéliser les résultats expérimentaux, il est possible d'utiliser la relation de Tafel décrite par l'équation suivante:

$$\eta = b_a \log \frac{i}{i_0} \quad \text{Eq.58}$$

Où b_a est la pente de Tafel (en mV décade⁻¹), et i_0 , la densité de courant d'échange. i_0 , caractérise la vitesse de transfert de charge à l'équilibre ; son amplitude dépend de la concentration, de l'ordre des réactifs et de la température.

La densité de courant d'échange est alors directement proportionnelle à la surface active de catalyseur :

$$i_0 = q_{tot} \times C \quad \text{Eq.59}$$

Avec C le coefficient de proportionnalité correspondant.

L'équation Eq.58 se réécrit alors :

$$\eta = b_a \log \frac{i}{q_{tot} \times C} \quad \text{Eq.60}$$

En utilisant l'expression de q_{tot} décrite par l'équation Eq.57 on a :

$$\eta = cste - b_a \log \left(1 - \exp \left(- \frac{3m_{IrO_2}}{4\rho RA} \right) \right) \quad \text{Eq.61}$$

L'expression de la constante est donnée par l'équation Eq.62 :

$$cste = b_a \times \left(\log \left(\frac{i}{BC} \left(1 - \exp \left(- \frac{1}{A} \right) \right) \right) + \frac{1}{A} \right) \quad \text{Eq.62}$$

Où i est le courant imposé (en A).

La constante C a été calculée en traçant pour chaque densité de courant étudiée les courants d'échange (en Ampères, non normalisés par rapport à la surface réelle de l'électrode) en

fonction de la charge voltampérométrique totale (en C). Un exemple de ce type de graphe pour les électrodes d'oxyde d'iridium pur est représenté sur la Figure 54 ; les courants d'échange pour chaque AME ont été calculés en utilisant l'équation Eq.58.

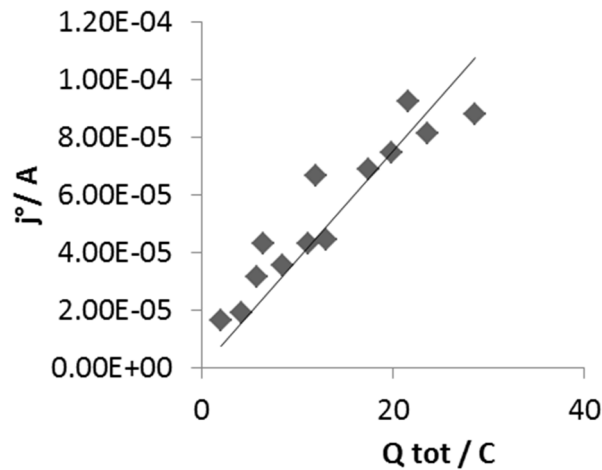


Figure 54: Evolution de la densité de courant d'échange en fonction de la charge voltampérométrique totale pour des anodes d'oxyde d'iridium pur.

Les paramètres utilisés pour modéliser l'évolution de la surtension en fonction du chargement pour nos deux types d'électrodes sont répertoriés dans le Tableau 14.

	A	B (C)	Faible surtensions		Fortes surtensions	
			Pentes de Tafel (mV décade ⁻¹)	C (s ⁻¹)	Pentes de Tafel (mV décade ⁻¹)	C (s ⁻¹)
IrO ₂ pur	130	0,25	55,4	3,5.10 ⁻⁶	72,7	2,9.10 ⁻⁵
					90,3	1,75.10 ⁻⁴
IrO ₂ / Ti	28	0,58	55,4	3,6.10 ⁻⁶	96,5	4,1.10 ⁻⁴

Tableau 14 : Paramètres utilisés pour modéliser l'évolution de la surtension en fonction du chargement en oxyde d'iridium

La Figure 55 montre l'évolution de la surtension à 0,04 A cm⁻² en fonction du chargement en oxyde d'iridium pour des anodes avec ou sans particules de titane. Les courbes en pointillées représentent les valeurs calculées selon le modèle décrit ci-dessus. Seuls les AME avec une anode IrO₂/Ti dont le chargement en oxyde d'iridium est inférieur à 0,25 mg cm⁻² sont étudiés de manière à respecter la validité du modèle ESA vs. chargement IrO₂ (voir partie précédente page 112).

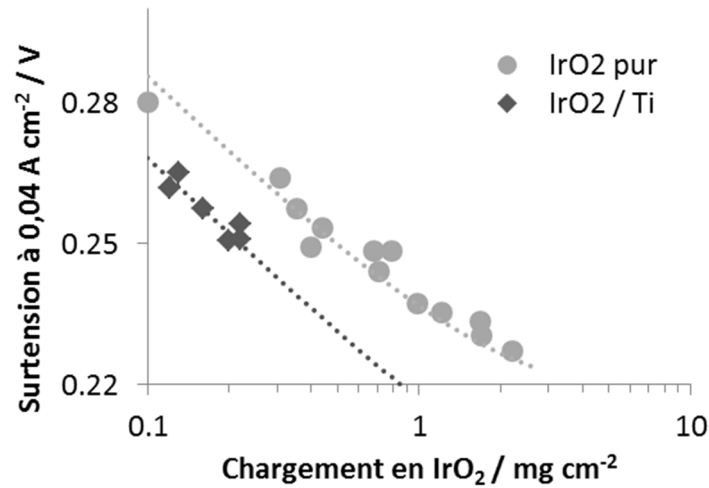


Figure 55: Evolution de la surtension à 0,04 A cm⁻² en fonction du chargement en oxyde d'iridium sur une échelle logarithmique pour des anodes avec ou sans particules de titane. Les lignes en pointillés représentent les valeurs modélisées selon l'équation Eq.61.

Nous avons vu précédemment que la composition de l'anode (chargement en oxyde d'iridium et/ou présence de particules de titane dans la couche active anodique) influait sur la cinétique de la réaction de dégagement de l'oxygène à fortes densités de courant (ou fortes surtensions). Pour les anodes d'oxyde d'iridium pur, aux fortes surtensions, la pente de Tafel passe de 72,6 mV décade⁻¹ pour les AME faiblement chargés à 90,3 mV décade⁻¹ pour ceux avec un fort chargement en oxyde d'iridium. De manière à évaluer le chargement anodique seuil au-dessus duquel la pente de Tafel est de 90 mV décade⁻¹, nous avons modélisé l'évolution de la surtension à 0,6 A cm⁻² en fonction du chargement en oxyde d'iridium à l'aide de Eq.61 pour les deux pentes de Tafel (70 et 90 mV décade⁻¹). La Figure 56 présente les résultats de cette modélisation pour des anodes avec ou sans particules de titane.

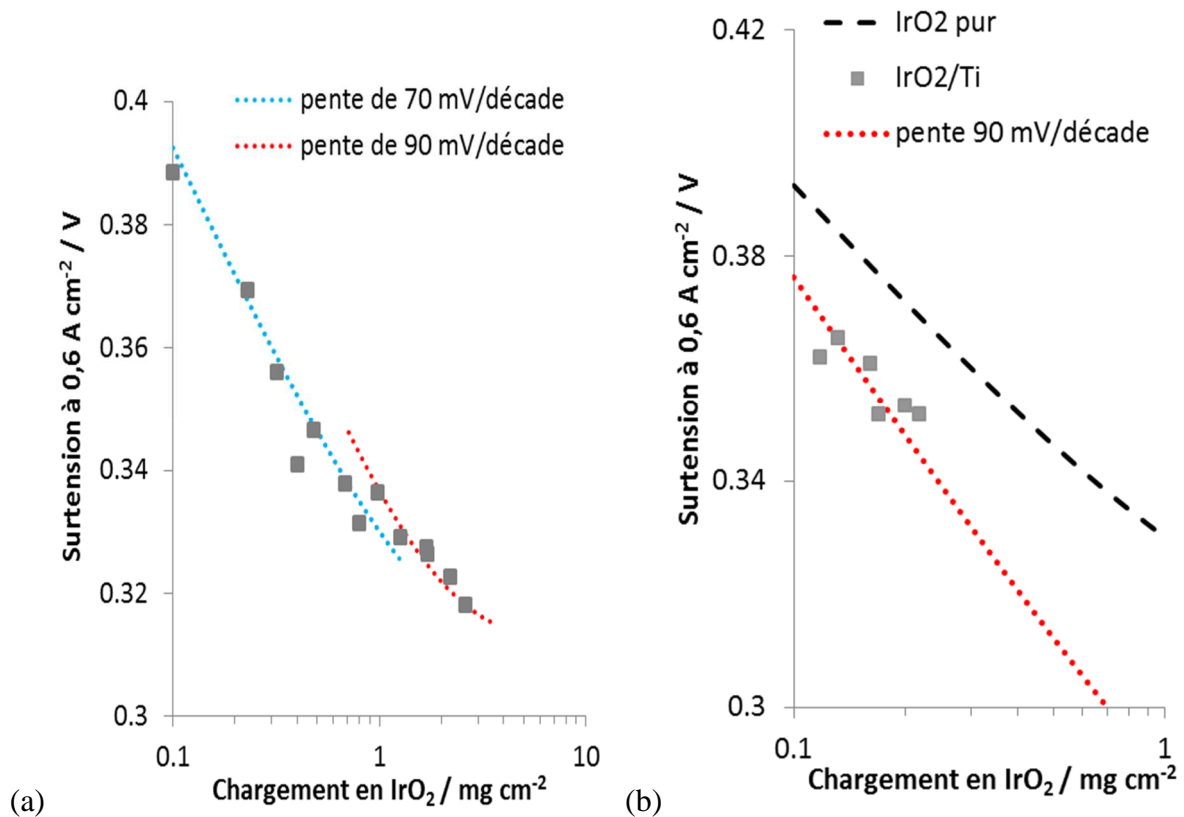


Figure 56: Evolution de la surtension à $0,6 \text{ A cm}^{-2}$ en fonction du chargement en oxyde d'iridium sur une échelle logarithmique (a) anodes IrO_2 pur et (b) anodes IrO_2/Ti . La ligne en pointillés de couleur bleue correspond aux valeurs modélisées selon l'équation Eq.61 pour une pente de Tafel de $70 \text{ mV décade}^{-1}$; celle de couleur rouge correspond à une pente de Tafel de $90 \text{ mV décade}^{-1}$

La modélisation des résultats expérimentaux à forte densité de courant grâce au modèle décrit précédemment nous permet de définir la plage de chargement en oxyde d'iridium pour laquelle l'étape (d) du mécanisme de Krasil'shchikov, soit $2S - O \rightarrow 2S + O_2$, limite aussi la vitesse de la réaction en parallèle avec l'étape (b) (voir partie B.1.3 page 106) : toutes les anodes d' IrO_2/Ti sont concernées alors que pour les anodes d'oxyde d'iridium, le chargement doit être supérieur à $1 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$.

Pour les anodes d'oxyde d'iridium pur, cette valeur seuil de 1 mg cm^{-2} peut être reliée à une épaisseur de couche active d'environ $2,5 \mu\text{m}$ (Figure 43). Dans le cas des électrodes IrO_2/Ti , comme elles présentent toutes une épaisseur moins importante, nous pouvons conclure que l'évacuation de l'oxygène produit n'est pas limitée par l'épaisseur de la couche active mais plutôt par les particules de titane situées dans les porosités du collecteur de courant et qui bloquent l'évacuation du gaz.

Partie D. Cathodes innovantes à base de complexe de cobalt

Pour poursuivre dans notre optique de produire des AME avec des taux très fortement réduits en catalyseurs, nous avons souhaité remplacer le platine à la cathode par des complexes moléculaires de cobalt. Afin de positionner les axes de travail, un résumé des principaux résultats obtenus en utilisant un complexe de cobalt pour la réaction de dégagement de l'hydrogène est présenté ci-dessous ; la totalité des travaux est disponible sous la référence ⁵⁸.

Les premiers tests réalisés au CEA avec des AME sans platine à la cathode sont présentés dans cette partie.

D.1. Analyse des travaux précédemment réalisés : principe de fonctionnement et limitations

D.1.1. Détermination par voltampérométrie cyclique des potentiels d'oxydo-réduction des différents états d'oxydation du complexe

Comme décrit dans l'état de l'art du chapitre 1, l'activité catalytique des complexes de cobalt envers la réaction de réduction du proton réside dans la capacité du centre métallique à changer d'état d'oxydation en fonction de la polarisation. Généralement l'état d'oxydation Co(I) est le plus actif. Des études préliminaires ont été réalisées pour connaître la valeur des potentiels thermodynamiques de ce couple et donc de déterminer la surtension liée à la RDH sur ce type de catalyseur.

Les complexes sont insolubles dans l'eau du fait de leur cortège de ligands organiques hydrophobes mais sont par contre solubles dans les solvants organiques. Les études sur la réactivité électrochimique des complexes de cobalt envers la réduction des protons ont été menées dans l'acétonitrile en présence d'acide sulfurique (H₂SO₄) comme source de protons.

La Figure 57-a présente les voltampérogrammes cycliques obtenus avec et sans 0,6 mM dans l'acétonitrile d'une solution d'acide sulfurique et en présence de 0,2 mM de complexe de cobalt (Figure 57-b). Une présentation précise de la technique de la voltampérométrie cyclique et la définition des différents termes utilisés sont données en Annexe 2.

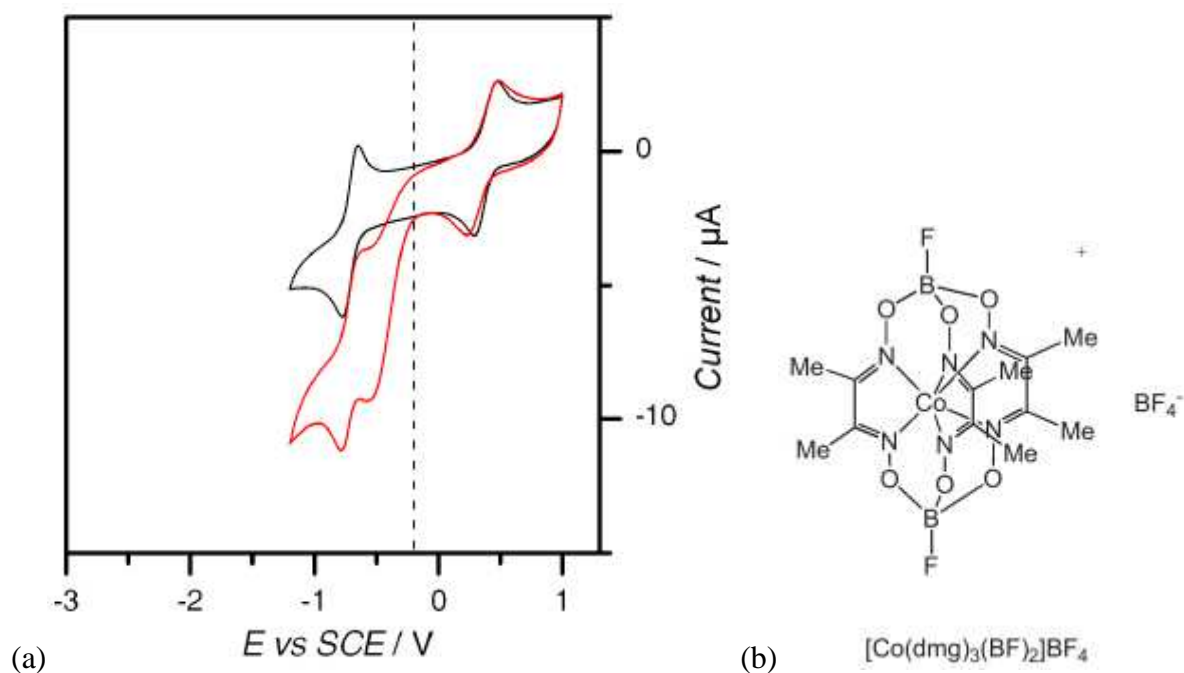


Figure 57: (a) Voltampérogrammes cyclique obtenus avec 0,2 mM de complexe de cobalt dans l'acétonitrile et sans (courbe noire) ou avec 0,6 mM d'une solution d'acide sulfurique (courbe rouge), électrode carbone vitreux, 50 mV s^{-1} ; (b) complexe de cobalt $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF})_2]\text{BF}_4$

Les voltampérogrammes présentent deux vagues correspondant à trois états d'oxydation du complexe : Co(III), Co(II) et Co(I) ; les potentiels de demi-vague de ces couples sont compilés dans le Tableau 15.

- La première vague aux potentiels positifs est quasi-réversible. Cela implique que lors de la réduction Co(III/II), il se produit une certaine réorganisation de la sphère de coordination autour du cobalt. Ce qui explique pourquoi ΔE_p est plus importante que celle de la deuxième vague de réduction.
- La deuxième vague est réversible et correspond à la réduction Co(II/I). L'état d'oxydation Co(I) de ce complexe est l'origine de son activité catalytique vis-à-vis de la réduction des protons.

Co(III/II)		Co(II/I)	
$E_{1/2}$ (V/ENH)	ΔE_p (mV)	$E_{1/2}$ (V/ENH)	ΔE_p (mV)
0,59	145	-0,44	70

Tableau 15 : Potentiels des couples Co(III/II) et Co(II/I) du complexe de cobalt obtenus à partir des voltampérogrammes de la Figure 57.

La comparaison de la courbe noire et de la courbe rouge (en présence d'acide sulfurique) nous permet de préciser à partir de quelle surtension la RDH se produit. La courbe rouge commence à décrocher pour une surtension d'environ 300 mV, puis un pré-pic de

catalyse apparaît à une surtension de 750 mV, enfin, la réduction Co(II/I) se produit à une surtension de 940 mV.

Ces observations concernant le mécanisme de réduction du centre métallique nous permettront d'analyser les données obtenues lors des tests en cellule d'électrolyse.

D.1.2. Fonctionnalisation du complexe sur du carbone Vulcan® : tests en cellule d'électrolyse

Pour évaluer le potentiel de ces catalyseurs, nous avons choisi d'adsorber les complexes moléculaires sur du carbone Vulcan® ; il s'agit d'une méthode simple à mettre en œuvre qui est décrite dans la partie expérimentale ci-dessous.

Le complexe de cobalt utilisé dans ce travail n'étant pas conducteur électronique, il est nécessaire de les fonctionnaliser sur un support conducteur comme le noir de carbone. Dans l'idéal, les particules de carbone devraient être recouvertes d'une monocouche de complexes pour pallier les éventuels problèmes de conduction électronique et permettre d'accroître l'aire spécifique du catalyseur. Un calcul a été réalisé pour estimer la quantité maximale de catalyseur adsorbable en monocouche sur la surface active du Vulcan®. Le **ratio de 30% complexe/ 70% carbone** a été choisi car il permet théoriquement au complexe de former une seule monocouche à la surface du carbone.

Les courbes de polarisation corrigées de la chute ohmique de la cellule à vide de deux AME sont présentées sur la Figure 58 ; l'anode est à base d'oxyde d'iridium pur et la cathode à base de carbone platiné ou de complexe de cobalt fonctionnalisé sur le carbone.

A partir de ce graphe, deux observations peuvent être faites :

- le potentiel d'activation de l'AME sans platine (courbe b) est bien plus élevé que celui de la courbe de référence avec platine à la cathode (courbe a). La différence en potentiel entre les courbes a) et b) est d'environ 150 mV Ce potentiel dépend des ligands qui entourent le complexe de cobalt ; comme un seul type d'architecture a été utilisé dans ce travail, ce potentiel ne pourra pas être modifié.
- L'activation du complexe de cobalt est bien plus lente que pour le platine et nécessite plus de courant.

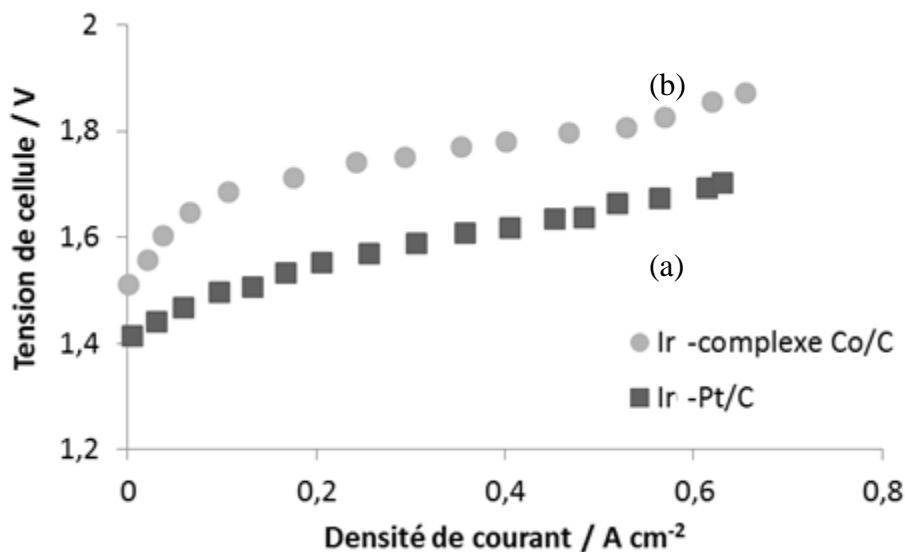


Figure 58: Comparaison des courbes de polarisation de deux AME avec une anode de noir d'iridium ($2,5 \text{ mg cm}^{-2} \text{ Ir}$) et une cathode Pt/C ou complexe Co/C, 60° , P atm, cellule de 7 cm^2 ; (a) Ir/Nafion®117/Pt, (b) Ir/Nafion®117/[Complexe Co/Vulcan®XC72 ($2,5 \text{ mg cm}^{-2}$ de complexe et $1,5 \text{ mg cm}^{-2}$ de noir de carbone)]. Les courbes sont corrigées de la résistance de la cellule à vide ; tiré de ⁵⁸

Un des problèmes lié à l'utilisation de ces complexes comme catalyseur réside dans la durée de leur activation. Les tests de cyclage réalisés en cellule d'électrolyse PEM sont présentés en Figure 59.

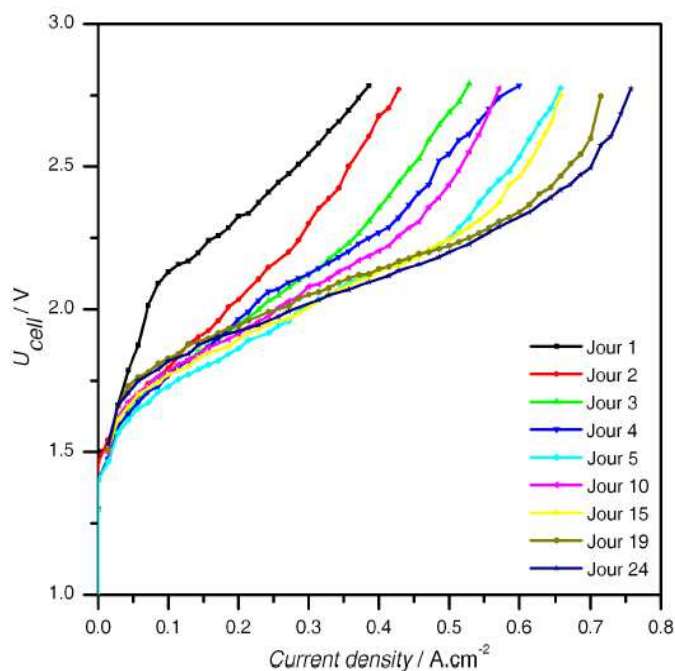


Figure 59: CDP enregistrées en cours de fonctionnement de l'électrolyseur avec du noir d'iridium ($2,5 \text{ mg cm}^{-2} \text{ Ir}$) à l'anode et un mélange de complexe de cobalt/Vulcan à la cathode ($2,5 \text{ mg cm}^{-2}$ de complexe et $5,8 \text{ mg cm}^{-2}$ de noir de carbone), 60°C , P atm, cellule de 7 cm^2 (membrane N117). Les courbes ont été tracées sans correction de la chute ohmique liée à la résistance de la cellule de mesure ; tiré de ⁵⁸

L'activation du complexe de cobalt est très lente et prend plusieurs jours. Le complexe de cobalt utilisé dans ce travail est un complexe tri-ligantaire, dans lequel le centre actif cobalt se retrouve comme "encagé". Il est alors possible que la lenteur de la phase d'activation soit due à une moindre adsorption de ce catalyseur à la surface du noir de carbone ou à une plus grande distance cobalt-carbone.

Les courbes de polarisation présentées en Figure 58 ont été mesurées sur des AME préalablement « activés ». Concrètement, une densité de courant constante de 500 mA cm^{-2} a été imposée pendant plusieurs heures, parfois plusieurs jours, jusqu'à ce que les performances soient stables (U vs. t).

D.2. Préparation des assemblages membranes électrodes

En s'appuyant sur les résultats obtenus par la précédente doctorante, nous avons préparé deux assemblages membrane électrodes de 25 cm^2 avec une cathode innovante; l'un avec une anode d'oxyde d'iridium pur et l'autre avec une anode d' IrO_2/Ti (la procédure utilisée pour la fabrication des électrodes est décrite dans la partie expérimentale page 55).

D.2.1. Calcul du chargement optimal en complexe de cobalt

Le choix du chargement en complexe a fait l'objet d'un calcul préliminaire pour estimer la quantité de catalyseur nécessaire à la réaction de dégagement de l'hydrogène. La RDH est une réaction de catalyse hétérogène où seuls les atomes de surface du catalyseur sont actifs. Ainsi, lorsqu'on utilise un catalyseur à base de platine, une partie des atomes de platine sont inactifs envers la RDH. L'intérêt d'utiliser un catalyseur à base de complexe moléculaire est que chaque atome métallique encagé dans les ligands est potentiellement actif.

En supposant qu'un atome de cobalt intégré dans le complexe correspond à un atome de platine actif, il est possible de déterminer un chargement équivalent cobalt/platine ; ce calcul permet d'évaluer le chargement en complexe de cobalt nécessaire pour obtenir autant de sites actifs qu'avec le platine.

D.2.1.1. Evaluation de l'utilisation du platine dans la couche active cathodique

Des études réalisées au CEA sur des électrodes de PEMFC ¹⁷⁵ nous ont permis de calculer le nombre d'atomes actifs dans une nanoparticule de platine en fonction du chargement en platine dans l'électrode.

Les couches actives cathodiques réalisées au laboratoire sont composées de nanoparticules de platine de 3 nm de diamètre environ supportées sur du carbone (46,1 wt.% Pt ; Tanaka[®]) et de 27 wt.% de Nafion[®]. Un des problèmes dans les couches actives est que la quantité de platine introduite n'est pas totalement utilisée pour les réactions électrochimiques. Le Tableau 16 présente la méthode utilisée pour calculer le pourcentage de platine actif dans l'électrode. Ainsi, pour une cathode chargée à 0,3 mg cm⁻² Pt, seuls **47%** du platine est actif dans l'électrode.

L'utilisation de la voltampérométrie cyclique permet de déterminer la surface de platine en contact avec le carbone et avec l'ionomère, via l'adsorption et la désorption de l'hydrogène sur le platine lors du balayage en potentiel. Cette surface correspond à la surface électrochimiquement active de la cathode envers la RDH. L'évolution de la surface active de platine en fonction du chargement est détaillée par la Figure 60 ; une augmentation logique de la surface active de platine y est présentée.

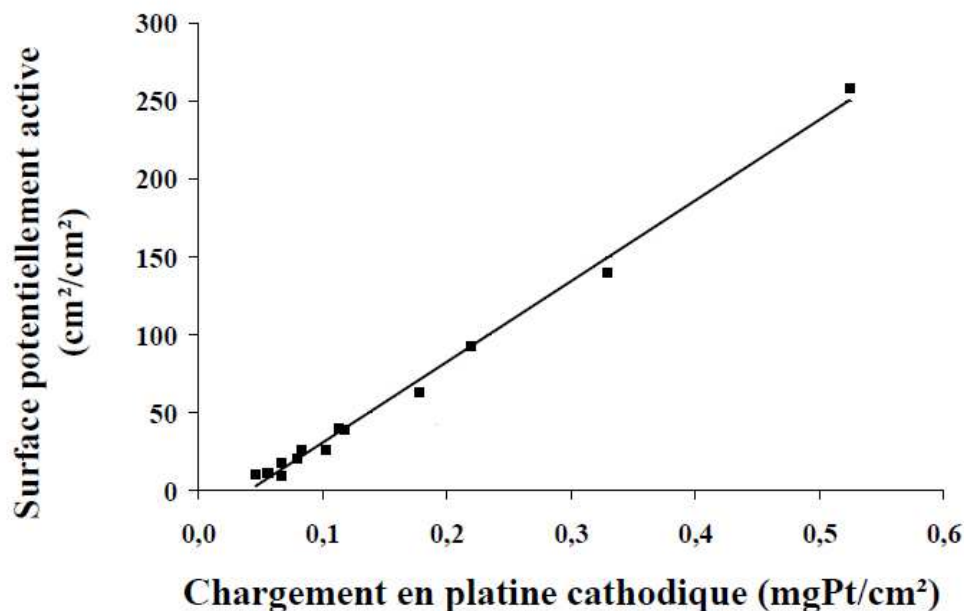


Figure 60: Evolution de la surface active de platine en fonction du chargement en platine ¹⁷⁵

L'équation de la régression linéaire réalisée sur les points de la Figure 60 permet d'obtenir la surface active de platine en fonction du chargement en platine déposé.

En considérant qu'une nanoparticule de platine peut être modélisée par une sphère de rayon R , son volume vaut $V = \frac{4}{3}\pi R^3$, sa surface $A = 4\pi R^2$ et sa masse peut s'écrire $m = \rho V$ où ρ est la masse volumique du solide massif correspondant ($\rho_{Pt} = 21,4 \text{ g cm}^{-3}$). En connaissant la masse totale de platine déposé, m_{Pt} , il est alors possible de remonter à la surface totale de platine contenue dans l'électrode par la formule suivante :

$$m_{Pt} = N \frac{4}{3} \pi R^3 \rho$$

Avec N le nombre de nanoparticules.

Soit,

$$\text{Aire totale} = N \cdot A = \frac{3m_{Pt}}{\rho R}$$

Le rapport de la surface active de platine déterminée par voltampérométrie cyclique sur l'aire totale déterminée par l'équation ci-dessus permet d'obtenir le pourcentage d'utilisation du platine dans la couche active cathodique.

Tableau 16 : Calcul du pourcentage d'utilisation du platine dans les couches actives cathodiques

La production d'hydrogène sur le platine est une réaction de surface. Ainsi, bien que l'utilisation de nanoparticules permette d'augmenter le ratio atomes en surface/atomes en volume, un pourcentage d'atomes dans les nanoparticules est inactif. La procédure de calcul de ce pourcentage est présentée dans le Tableau 17.

Les nanoparticules de platine peuvent être modélisées par une sphère de rayon R qui contient un agrégat de N atomes de platine. Une nanoparticule de diamètre $2R$ contient environ :

$$N = \frac{4}{3} \pi R^3 \rho \frac{N_A}{M_{Pt}} \text{ atomes de platine}$$

où $M_{Pt} = 195,084 \text{ g mol}^{-1}$ est la masse molaire du platine et $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, le nombre d'Avogadro.

A partir de ce modèle on peut aussi estimer le nombre d'atomes en surface par rapport au nombre total d'atomes :

$$\frac{N_{surface}}{N} = \frac{4\pi R^2 (2r_s)}{\frac{4}{3}\pi R^3} \approx \frac{6r_s}{R}$$

où r_s correspond au rayon de la sphère équivalente au volume occupé par un atome dans le solide¹⁷⁶.

$$\text{Il vaut } r_s = \frac{a}{\left(j \frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{3}}} \approx 0,15 \text{ nm} \frac{a}{\left(j \frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{3}}} \approx 0.15 \text{ nm}$$

où a correspond au paramètre de maille d'un cristal de platine en réseau cubique face centré ($a = 0,392 \text{ nm}$ pour le platine) et j le nombre d'atomes par unité de maille ($j=4$ pour une structure cubique face centrée¹⁷⁷).

Tableau 17 : Procédure de calcul du % d'atomes en surface par rapport au nombre d'atomes en volume

D.2.1.2. Equivalence cobalt/platine dans les cathodes

L'intérêt d'utiliser un complexe moléculaire en place d'une nanoparticule est que tous les atomes de cobalt déposés sont potentiellement actifs. Pour calculer la quantité de cobalt nécessaire à la réaction, on fait l'hypothèse qu'un atome de cobalt intégré dans le complexe moléculaire correspond à un atome de platine actif. La formule suivante donne la masse de complexe à déposer :

$$m_{\text{complexe}} = \% Pt_{\text{actif}} N_{\text{surface}} \frac{M_{\text{complexe}}}{N_A} \quad \text{Eq.63}$$

où M_{complexe} est la masse molaire du complexe ($M_{\text{complexe}} = 547.67 \text{ g mol}^{-1}$), N_A , le nombre d'Avogadro, $\% Pt_{\text{actif}}$, le % de platine actif dans l'électrode (calculé grâce aux formules présentées dans le Tableau 16) et N_{surface} , le nombre d'atomes en surface des nanoparticules (la procédure de calcul est donnée dans le Tableau 17).

En fonction du chargement en complexe déposé à la cathode, nous avons pu calculer la quantité de platine qui aurait été nécessaire pour avoir le même nombre de sites actifs.

D.2.2. Préparation des AME testés

Nous avons utilisé des demi-AME avec les anodes déjà transférées sur la membrane Nafion®. Les cathodes ont été pulvérisées sur une GDL pour s'affranchir des problèmes liés au transfert. Nous avons ensuite simplement assemblé les différents éléments dans la cellule d'électrolyse.

Cette méthode de fabrication pose certains problèmes concernant la perméation de l'hydrogène à travers la membrane. En effet, la GDL n'étant pas transférée sur la membrane, l'hydrogène produit va s'accumuler entre la membrane et la GDL. Si la couche active déposée sur la GDL est peu perméable aux gaz, l'hydrogène va diffuser plus facilement vers l'anode à travers la membrane Nafion® qu'à travers la couche active cathodique.

Lors d'un premier essai, nous avons utilisé la méthode de préparation décrite dans la thèse ⁵⁸ (méthode (a) présentée dans le Tableau 18). Les tests en cellule d'électrolyse ont dû être arrêtés assez rapidement car le % d'H₂ dans O₂ dépasse 4 %. Comme le dépôt de la cathode sur la GDL nous paraissait plus dense et compacte que d'ordinaire, nous avons suspecté que le solvant utilisé réagissait avec les matériaux constitutifs de la couche active pour former un « enduit » imperméable. C'est pourquoi nous avons mis en place une deuxième méthode de préparation de l'encre sans acétonitrile (méthode (b) présentée dans le Tableau 18) qui a nous a permis de baisser la perméation à des valeurs convenables (de l'ordre de 2 % H₂ dans O₂).

Les caractéristiques ainsi que les méthodes de préparation des encres utilisées sont résumées dans le Tableau 18.

N° AME	Anodes			Cathodes			
	Matériaux	Chargements (en mg cm ⁻² IrO ₂)	% Naf.	% Complexe / Carbone Vulcan®	Chargements cobalt (en µg cm ⁻² Co)	Eq. platine (en mg cm ⁻² Pt)	% Naf.
1 (a)	IrO ₂	2,7	10	31% complexe/ 66 % Carbone Vulcan	29,3	1	3
2 (b)	IrO ₂	2,7	10	28,5 % complexe/ 62 % Carbone Vulcan	47,4	1,57	9,5
3 (b)	50 wt.% IrO ₂ /Ti	0,26	6,2	30,4% complexe/ 59,9 % Carbone Vulcan	66,7	2,21	9,8

Méthodes de préparation	Caractéristiques
(a)	Le complexe est préalablement dissout dans l'acétonitrile puis mis en contact avec le carbone Vulcan ; la solution est ensuite placée pendant 3 h dans un bac à ultrasons. L'isopropanol et le Nafion® sont ajoutés puis la solution est remise de nouveau dans un bac à ultrasons pendant 2 h.
(b)	Le complexe est préalablement dissout dans l'acétonitrile puis mis en contact avec le carbone Vulcan ; la solution est ensuite placée pendant 3 h dans un bac à ultrasons. Le solvant est ensuite évaporé toute une nuit dans une étuve à 90 °C. La poudre récupérée est ensuite utilisée pour préparer une encre selon la méthode décrite dans le chapitre 2 (solvant eau/isopropanol 50/50 en masse)

Tableau 18 : Caractéristiques et méthodes de préparation des AME réalisés au CEA.

D.3. Résultats des tests en cellule d'électrolyse

D.3.1. Performances des AME avec une cathode de complexe supporté sur du carbone et une anode d'IrO₂

La plupart des tests de ces cathodes innovantes ont été réalisés à 90 °C de manière à s'affranchir complètement des problèmes liés à l'hydratation de la membrane (la quantité d'eau contenue dans les membranes Nafion® augmente avec la température^{178,179}). Cependant, nous avons aussi mesuré une courbe de polarisation à 80 °C pour pouvoir comparer les performances avec les AME dits de référence (Figure 61).

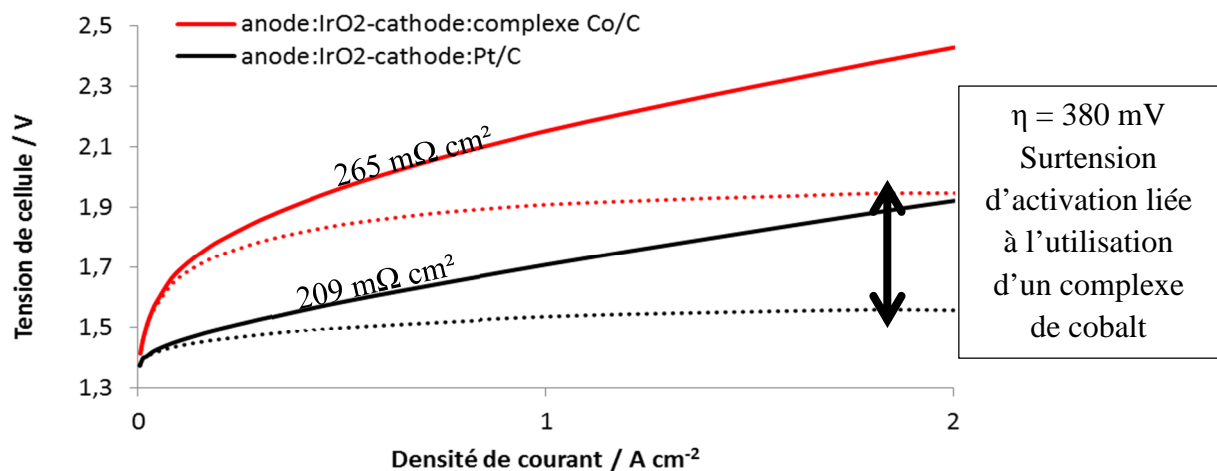


Figure 61 : Comparaison des courbes de polarisation d'AME avec une cathode Pt/C (1,7 mg cm⁻² IrO₂ - 0,2 mg cm⁻² Pt/C) ou une cathode complexe Co/C (2,7 mg cm⁻² IrO₂ - 29 μg cm⁻² Co), 80 °C. Les courbes en pointillés correspondent à la tension de cellule corrigée de la chute ohmique.

Nous constatons que la principale différence entre les courbes de polarisation des AME avec une cathode à base de complexe de cobalt et ceux avec une cathode de Pt/C réside dans leur forme aux faibles densités de courant. L'activation est quasi-immédiate lorsqu'une cathode Pt/C est utilisée (fin de la portion de variation exponentielle de la courbe de polarisation à environ 0,1 A cm⁻²) alors qu'elle nécessite une plage de courant bien plus importante pour le complexe de cobalt (fin de la portion de variation exponentielle de la courbe à environ 0,5 A cm⁻²). Cela s'explique simplement : la cathode ne peut débuter son rôle catalytique que lorsque le complexe de cobalt est dans sa forme réduite. La surtension d'activation de 380 mV est proche de celle obtenue lors des tests en milieu acétonitrile + H₂SO₄ (environ 300 mV).

La résistance ohmique de l'AME avec une cathode à base de complexe de cobalt est plus élevée que pour celui avec une cathode à base de platine. Le complexe de cobalt n'étant pas conducteur, nous avons utilisé un ratio permettant d'obtenir une seule couche à la surface

du carbone de manière à minimiser la perte de conduction électrique. Cependant, la surface réellement disponible du carbone a été surévaluée dans ce calcul ($254 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ¹⁸⁰ alors que la surface réellement disponible, soit les pores dont le diamètre est supérieur à 2 nm, ne représente que $70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ¹⁸¹). Il se peut alors que plusieurs monocouches de complexe de cobalt soient en réalité présentes à la surface des particules de carbone.

Nous avons mesuré des spectres d'impédance de façon à mieux évaluer l'impact de la cathode sans platine sur les performances. La Figure 62 présente les spectres d'impédance mesurés à $0,12 \text{ A cm}^{-2}$ et $80 \text{ }^\circ\text{C}$ de deux AME avec une anode d'oxyde d'iridium chargée à environ $2,7 \text{ mg cm}^{-2}$ et une cathode avec ou sans platine.

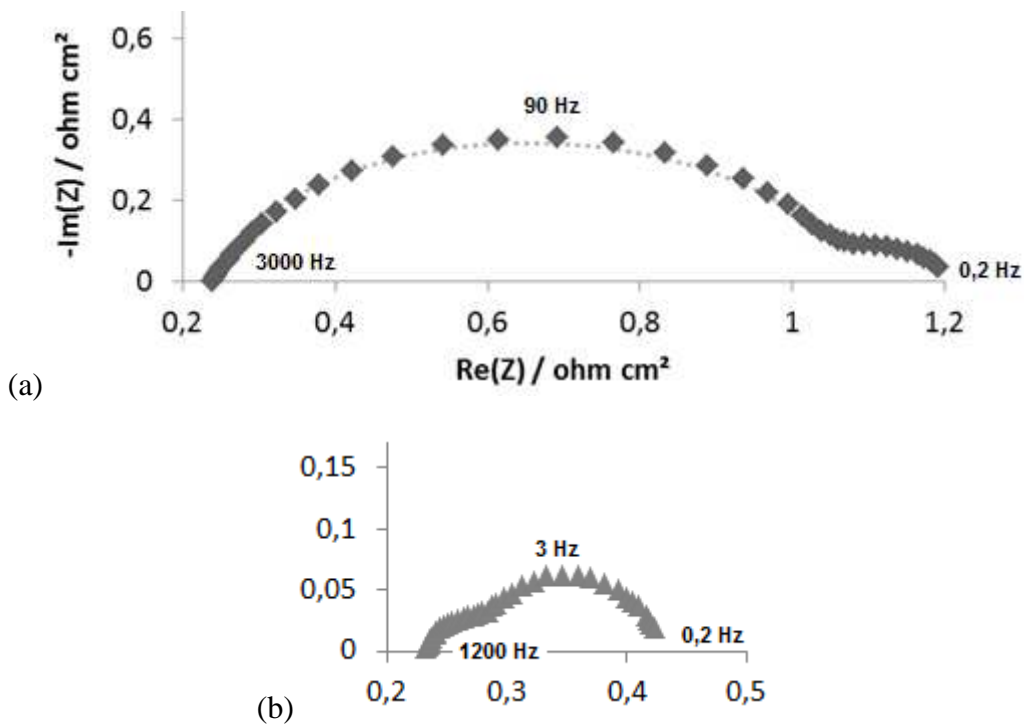
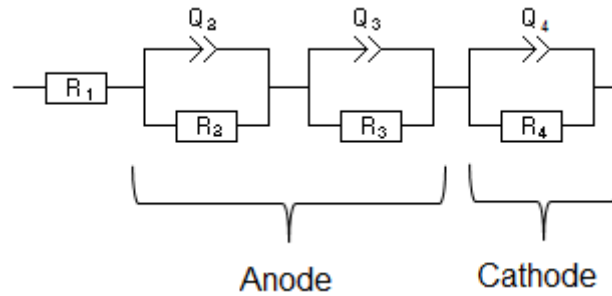


Figure 62 : (a) Spectre d'impédance à $0,12 \text{ A cm}^{-2}$ d'un AME avec une anode de $2,7 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$ et une cathode de 1 mg cm^{-2} complexe Co/C ; (b) le spectre d'un AME de référence ($2,6 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2 - 0,2 \text{ mg cm}^{-2} \text{ Pt/C}$) est inclus pour comparaison. L'amplitude du signal est de $0,1 \text{ A}$. La ligne en pointillés correspond à la modélisation du spectre d'impédance avec le circuit équivalent $R_{ohm}(R_{HF}Q_{HF})(R_{BF}Q_{BF})(RQ)$.

Il semblerait que l'arc à basse fréquence soit identique pour les deux AME mais qu'un nouvel arc à haute fréquence de grande résistance de polarisation apparaisse. Il est tentant d'attribuer cet arc à un matériau de cathode moins performant et présentant des propriétés électrochimiques assez inhomogènes (arc de cercle très aplati indiquant une interface d'électrode non idéale). L'épaisseur importante de la couche active cathodique est probablement à l'origine de ce dernier effet.

Pour vérifier cette hypothèse nous avons modélisé le spectre d'impédance de la Figure 62 avec le circuit ci-dessous :



Les valeurs des paramètres d’ajustement du circuit équivalent assimilé à l’anode ($R_{HF}Q_{HF}$)($R_{BF}Q_{BF}$) ont été calculées grâce aux lois empiriques donnant l’évolution de ces paramètres à $0,12 \text{ A cm}^{-2}$ en fonction du chargement (voir Annexe 6). De manière à modéliser le spectre d’impédance, ces valeurs ont été imposées sur le logiciel de simulation Ec-lab. Le résultat de cette simulation correspond à la ligne en pointillée sur la Figure 62. Les paramètres de fit sont présentés dans le Tableau 19.

	Paramètres	Unités	Valeurs
Anode	R_{HF}	Ω	$3,022.10^{-3}$
	a_{HF}		0,809
	Q_{HF}	$F s^{(a-1)}$	4,185
	R_{BF}	Ω	$5,404.10^{-3}$
	a_{BF}		0,938
	Q_{BF}	$F s^{(a-1)}$	40,729
Cathode	R	Ω	$30,4.10^{-3}$
	a		0,253
	Q	$F s^{(a-1)}$	0,8808

Tableau 19: Paramètres de fit utilisés pour modéliser le spectre d’impédance de la Figure 62 ; les paramètres de l’anode ont été obtenus grâce aux lois empiriques données dans l’Annexe 6.

La résistance de polarisation liée à la cathode à base de complexe supporté sur du carbone est de $760 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ alors que celle liée à l’anode est de $R_{HF} + R_{BF} = 211 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, soit 3,6 fois plus. Il serait intéressant de modéliser les spectres d’impédance à différentes densités de courant (et donc à différentes surtensions) pour obtenir l’évolution des paramètres de fit en fonction de la surtension. Le tracé du graphe $\log(1/R)$ nous permettrait de dégager une valeur de pente de Tafel liée à la cathode et donc d’en déduire un mécanisme possible de la RDH sur ce complexe de cobalt.

Cet AME a fait l’objet d’un test de durabilité de plus de 500 h ; les résultats sont présentés dans le chapitre 4 partie A.3.2 page 154.

D.3.2. Performances des AME avec une cathode de complexe supporté sur du carbone et une anode d'IrO₂/Ti

La Figure 63 présente les courbes de polarisation d'un AME avec une anode et une cathode « innovantes » (cathode : complexe Co/C – anode : IrO₂/Ti). La courbe de polarisation de l'AME avec une cathode à base de complexe supporté sur du carbone et une anode d'IrO₂ est présentée pour comparaison.

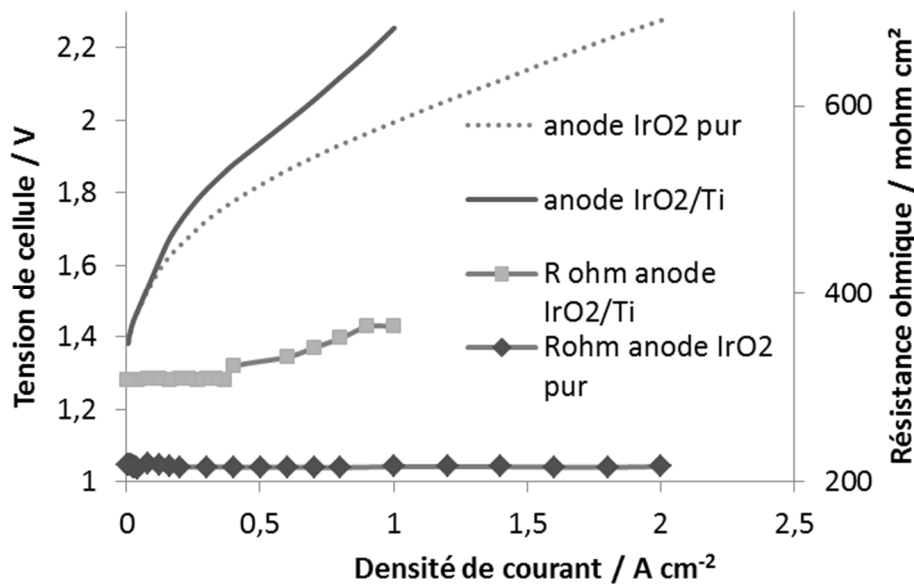


Figure 63: Courbes de polarisation de deux AME avec une cathode à base de complexe de cobalt et une anode avec ou sans particule de titane, 90 °C ; l'évolution des résistances ohmiques avec la densité de courant des deux AME sont aussi présentées.

La tension de cellule à faible densité de courant (dans la zone d'activation) est identique, mais la courbe de l'AME complexe Co/C - IrO₂/Ti décroche assez rapidement dès 0,2 A cm⁻² ; la résistance ohmique augmente également brusquement. Le point d'inflexion à 0,5 A cm⁻² semble correspondre à une limitation par le transport de matière ; il est possible que le fait d'utiliser deux électrodes non homogènes ne permette pas de répondre à la densité de courant imposée. Il serait intéressant de tester un AME avec une cathode présentant plus de complexe, et donc plus de sites actifs disponibles de manière à compenser l'inhomogénéité de l'anode.

Partie E. Conclusions

Ce chapitre a tout d'abord permis de mettre en évidence la présence d'un **chargement anodique seuil de $0,5 \text{ mg IrO}_2 \text{ cm}^{-2}$** au-delà duquel la tension de cellule n'est plus dépendante du chargement ($1,72 \text{ V}$ ont été obtenus à 1 A cm^{-2} , $80 \text{ }^\circ\text{C}$, P_{atm} et membrane Nafion® 115). En dessous de cette valeur, la percolation des particules d'iridium n'est plus assurée et les performances se dégradent rapidement. Dans cette gamme de chargements en oxyde d'iridium ($< 0,5 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$), la présence d'un support de catalyseur dans la couche active anodique est nécessaire afin de maintenir une bonne conductivité dans l'électrode.

Des particules de titane d'un diamètre supérieur à $1,2 \text{ } \mu\text{m}$ ont été choisies comme support de catalyseur pour pallier ce manque de percolation pour de si faibles chargements. **L'utilisation de grosses particules de titane permet d'améliorer la conductivité volumique et surfacique de l'électrode.** En effet, si la taille des particules de titane est supérieure à l'épaisseur de l'électrode, ces particules dépassent de la couche active et vont pouvoir s'intégrer dans les porosités du collecteur de courant et ainsi améliorer les contacts électriques couche active/collecteur de courant. De plus, ces grosses particules de titane agissent comme un relais du collecteur de courant, ce qui permet d'améliorer la conduction dans l'épaisseur de la couche active. Le choix de la taille des particules est donc crucial : suffisamment grosses pour dépasser de la couche active mais suffisamment petites pour s'intégrer dans les porosités du collecteur de courant (cet aspect a conduit à un brevet).

Nous avons couplé deux méthodes électrochimiques (courbe de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique) de manière à pouvoir proposer un mécanisme de la RDO sur nos électrodes. Nous avons effectué des études cinétiques complètes sur trois AME : deux AME avec des anodes à base d'oxyde d'iridium pur de chargements aux extrêmes de la gamme étudiée, et un AME avec une anode d' IrO_2/Ti . Les pentes de Tafel ont été obtenues de deux manières différentes : soit à partir du graphe $\eta=f(j)$, soit à partir de l'évolution des résistances de polarisation à basse et haute fréquences en fonction de la surtension. L'adéquation entre les pentes de Tafel expérimentales obtenues par les deux méthodes citées et le modèle de Krasil'shchikov nous a permis de valider le mécanisme suivant :

- pour les basses densités de courant, l'étape de transfert électronique $S - O^- \rightarrow S - O + e^-$ limite la vitesse de dégagement de l'oxygène; la résistance de polarisation de cette étape est la résistance à basse fréquence obtenue grâce aux spectres d'impédance.
- pour les fortes densités de courant, l'étape de désorption du proton $S - OH \rightarrow S - O^- + H^+$ devient l'étape limitante de la RDO; la résistance de polarisation de cette étape est la résistance mesurée par EIS à haute fréquence. Pour tous les AME avec une anode IrO_2/Ti et pour ceux avec une anode d' IrO_2 pur dont le chargement est supérieur à $1 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$, l'étape de recombinaison de la molécule d'oxygène, soit $2S - O \rightarrow 2S + O_2$, limite aussi la vitesse de la réaction. Dans le cas

des anodes IrO₂/Ti, on peut supposer que la taille des particules utilisées est trop importante et cela bloque les chemins d'évacuation du gaz produit.

A l'aide d'un modèle simple, nous avons pu simuler l'évolution de la surtension de tous les AME testés en fonction du chargement en oxyde d'iridium pour les deux types d'anodes (IrO₂ pur et IrO₂/Ti). La bonne concordance entre la simulation et les points expérimentaux confirme les conclusions tirées de l'étude cinétique des cas particuliers.

Nous avons aussi réalisé quelques tests préliminaires sur des AME avec une cathode sans platine à base de complexe de cobalt. Bien que la surtension de dégagement d'hydrogène sur ce type de cathode est supérieure à celle à base de platine, les performances sont très encourageantes : il est désormais possible d'envisager le développement d'électrolyseurs PEM à coût réduit en remplaçant le platine de la cathode par ce type de composé moléculaire. Par la suite, il serait envisageable d'utiliser un noir de carbone de plus grande surface spécifique et/ou de faire varier le ratio complexe/carbone de façon à améliorer la conductivité de l'électrode et de maximiser l'efficacité du catalyseur.

Le chapitre suivant détaille l'impact de la composition des anodes sur la durée de vie des électrolyseurs et les premiers développements de nos électrodes sur des cellules de taille industrielle.

Chapitre 4 : Perspectives industrielles - étude de la stabilité au cours du temps et essais à l'échelle industrielle

Partie A. Impact de la composition des anodes sur la durée de vie d'un électrolyseur 137

A.1. Etat de l'art	137
A.1.1. Mécanismes de dégradation possibles.....	140
A.1.1.1. Dégradation des plaques bipolaires et des collecteurs de courant en titane	140
A.1.1.2. Dégradation de la membrane	141
A.1.1.3. Dégradation des électrodes	141
A.1.1.3.1. Dégradation de la cathode.....	142
A.1.1.3.2. Dégradation de l'anode	142
A.2. Protocoles de tests et chargements anodiques évalués	143
A.3. Résultats des tests de durabilité	144
A.3.1. Influence de la composition de la couche active anodique sur la durée de vie des électrolyseurs	144
A.3.1.1. Evolution des performances au cours du temps.....	145
A.3.1.2. Mise en relation des performances avec les images MEB.....	148
A.3.1.2.1. Anodes à base d'oxyde d'iridium pur	148
A.3.1.2.2. Anodes IrO ₂ /Ti.....	152
A.3.2. Test de durabilité sur un AME avec une cathode sans platine à base de complexe de cobalt	154
A.3.3. Conclusions	156

Partie B. Essais à l'échelle industrielle 157

B.1. Les moyens d'essais	157
B.1.1. Les monocellules.....	157
B.1.2. Les bancs de tests et protocoles utilisés	159
B.1.2.1. Université de Paris Sud (UPS).....	159
B.1.2.2. Entreprise CETH ₂	160
B.2. Essais sur différentes anodes	161

B.2.1.	Les différents AME testés	161
B.2.2.	Les résultats en performances	162
B.2.2.1.	Mise en évidence de l'importance du conditionnement des AME	162
B.2.2.1.1.	Tests réalisés à l'UPS	162
B.2.2.1.2.	Tests réalisés à CETH ₂	163
B.2.2.2.	Récapitulatif des performances	165
B.3.	Tests d'assemblages membrane électrodes avec une cathode « innovante »	166
B.3.1.	Préparation des assemblages membranes électrodes	166
B.3.1.1.	Présentation de l'imprimante utilisée pour le dépôt des cathodes	167
B.3.1.2.	Dépôt des cathodes	167
B.3.2.	Résultats des tests réalisés à l'Université de Paris Sud	168
Partie C.	Conclusions.....	170

Nous avons montré précédemment qu'il est possible de réduire le chargement en oxyde d'iridium dans les anodes des AME jusqu'à $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$ sans affecter les performances. Les anodes à base d' IrO_2/Ti ont aussi montré des performances très intéressantes pour des chargements très faibles, inférieurs à cette valeur critique. La question de la durabilité de ces AME se pose tout naturellement. Un test de durabilité sur un AME sans platine à la cathode sera également présenté.

De plus, nous avons pu tester nos électrodes optimisées à l'échelle du laboratoire dans des cellules de taille industrielle (250 cm^2). Les problèmes liés aux changements d'échelle sont présentés dans ce chapitre.

Partie A. Impact de la composition des anodes sur la durée de vie d'un électrolyseur

A.1. Etat de l'art

Depuis les années 1970, les électrolyseurs PEM sont utilisés pour produire de l'oxygène dans les sous-marins nucléaires. Avec souvent plus d'une dizaine d'années de fonctionnement sans remplacement des composants (Figure 64), l'électrolyse PEM est depuis considérée comme une technique fiable et durable.

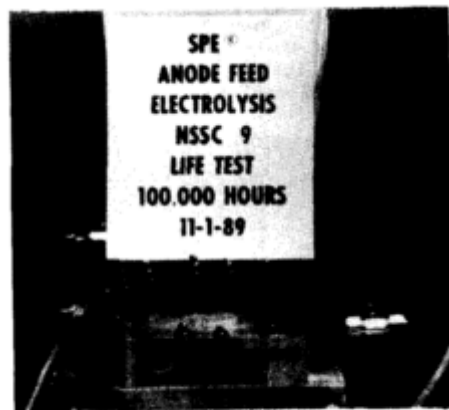


FIGURE 2. "UNINTERRUPTED" SPE ELECTROLYZER LIFE TEST

Figure 64: Exemple de test de durabilité de 100 000 h d'un électrolyseur PEM, United Technologies Hamilton Standard ²⁶.

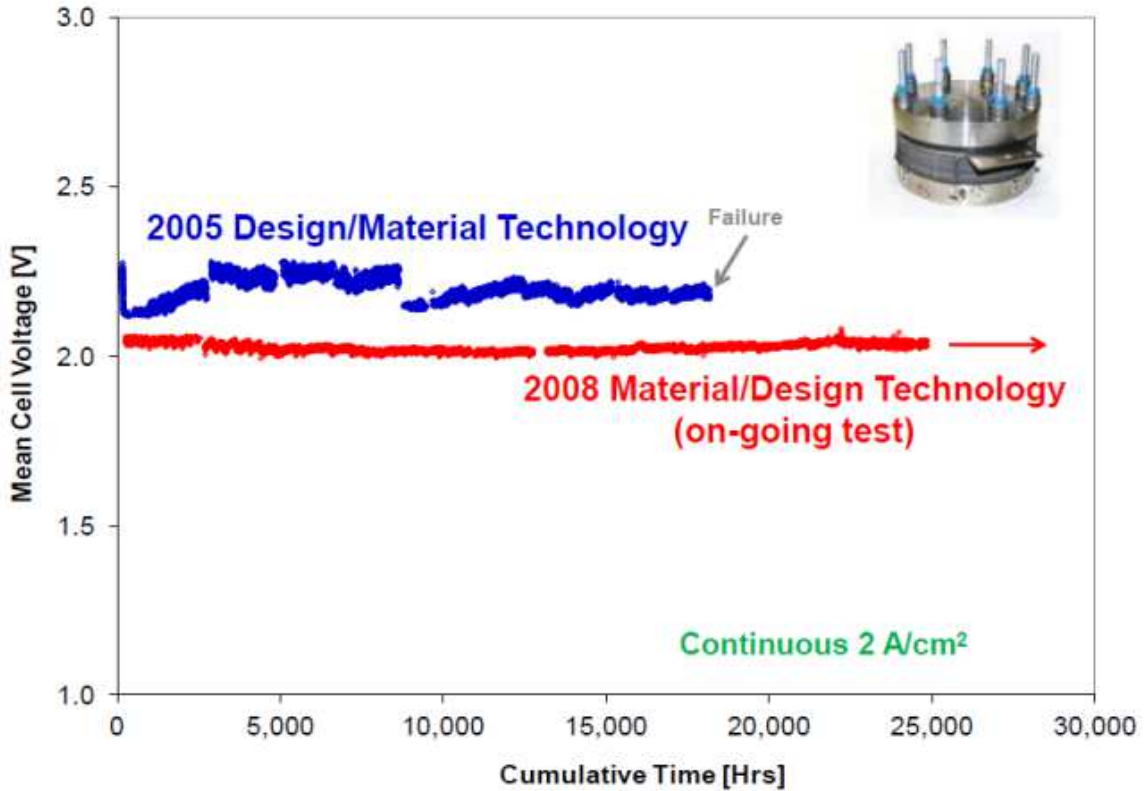
Cependant, la longue durée de vie de ces systèmes pour applications militaires ou spatiales était obtenue à prix fort : chargements en métaux nobles élevés, membrane échangeuse de protons épaisse et, collecteurs de courant et plaques bipolaires recouverts de métaux nobles.

La durée de vie des électrolyseurs commerciaux actuels reste cependant du même ordre de grandeur que ces systèmes utilisés par l'armée (Figure 65) ; les caractéristiques de

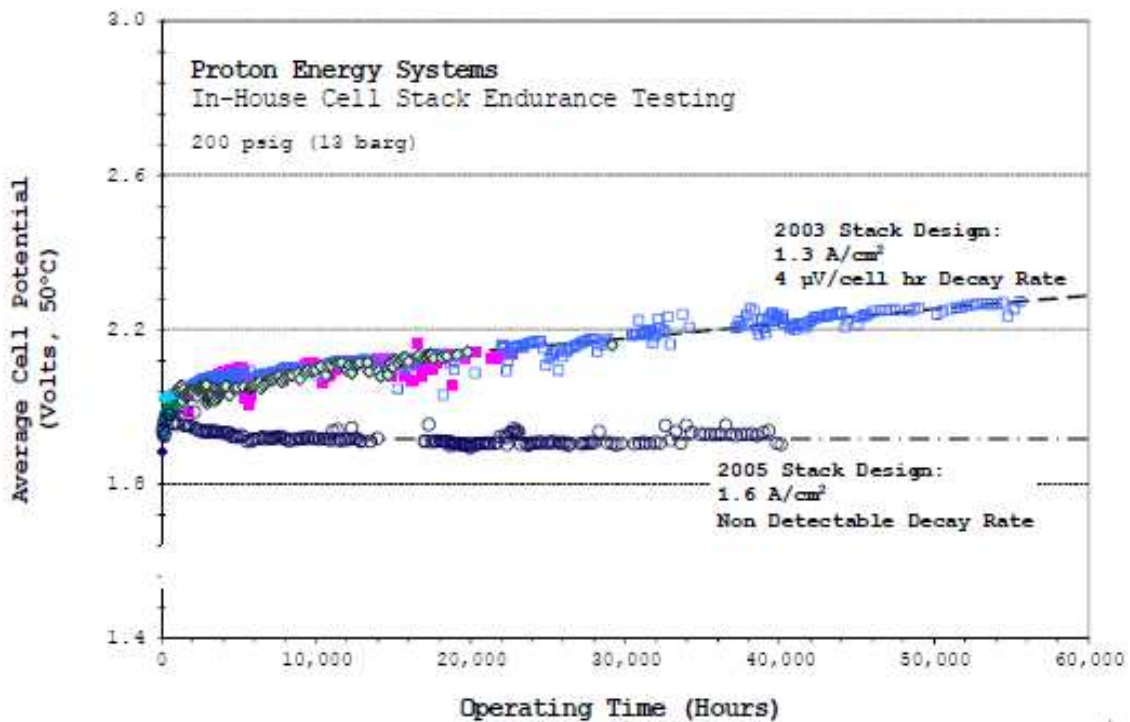
ces électrolyseurs et les principales conditions de test connues sont résumées dans le Tableau 20. A noter que les industriels ne donnent guère d'informations sur la nature des catalyseurs et les chargements, le type de membrane, les conditions de tests, les performances obtenues, ... Cependant, les quelques données disponibles nous indiquent que les chargements en métaux nobles restent élevés.

Compagnies	Configuration du stack	Protocoles de test	Durée de vie et dégradation	Consommation spécifique / Tension d'une cellule	Coût de l'hydrogène produit
Giner Inc., (USA) ⁴⁴	27 cellules (290 cm ²) <u>Cathode:</u> 4 mg cm ⁻² Pt (Pt/C) <u>Anode:</u> 4 mg cm ⁻² Pt (Pt/Ir)	80 °C 1,5 A cm ⁻² (1,757 V)	32630 h Pas de dégradation	4,2 kWh kg ⁻¹ H ₂ (1,757 V)	2500 US\$ (kW) ⁻¹
Proton On Site (USA) ²⁵		50 °C 1,6 A cm ⁻²	40000 h Pas de dégradation	(1,92 V)	-
Hydrogenics (Canada) ¹⁸²	13 cellules	2 A cm ⁻²	25000h (toujours en cours)	4,5 kWh kg ⁻¹ H ₂	-
CETH₂ (France) ³⁴	600 cm ²	70 °C 0,8 A cm ⁻²	35000 h Dégradation < 5,4 μV h ⁻¹	4,2 kWh kg ⁻¹ H ₂	5000 € / Nm ³ h ⁻¹

Tableau 20: Caractéristiques des électrolyseurs commerciaux utilisés pour les tests de durabilité



(a)



(b)

Figure 65: Tests de durabilité (a) Hydrogenics 91E, stack de 13 cellules, 2 A cm⁻² 182; (b) Proton On site, 1,6 A cm⁻² 25.

D'importants efforts en recherche et développement ont été réalisés au cours des dernières années pour rendre ces systèmes plus abordables. Par exemple, la compagnie américaine Giner Inc. a annoncé une réduction du coût de son stack de 2500 US\$ kW_e⁻¹ en

2001 à 500 US\$ kW_e⁻¹ ¹²⁴ ; cependant, le seul test de durabilité présenté pour ce stack « low-cost » n'est que de 1000 h.

A.1.1. Mécanismes de dégradation possibles

D'après P. Millet *et al.* ³⁸, les baisses des performances observées lors de tests de durabilité sont essentiellement reliées à la pureté de l'eau d'alimentation (contamination de l'eau en entrée de cellule par des cations métalliques provenant de la dissolution des tuyaux métalliques d'alimentation en eau ¹⁸³), à la dégradation de la membrane polymère et à la stabilité des catalyseurs (ces tests de durabilité ont été réalisés dans le cadre du projet GenHyPEM ¹⁸⁴ sur un stack de 12 cellules de 250 cm², membrane Nafion® 117, 40 °C, 3 bars, 1,88 V/ cellule à 500 mA cm⁻²). Il semblerait que ces effets soient fortement liés à la température de fonctionnement et à la durée de l'électrolyse.

Les données disponibles dans la littérature sur la dégradation de chaque composant de la cellule et les principaux mécanismes de dégradation proposés sont présentés ci-dessous.

A.1.1.1. Dégradation des plaques bipolaires et des collecteurs de courant en titane

A cause des conditions très agressives des tests en électrolyse PEM (potentiel appliqué, pH, température, produits de réaction), peu de matériaux peuvent être utilisés pour fabriquer les plaques bipolaires et les collecteurs de courant. Le titane est généralement utilisé ; il se recouvre naturellement d'une fine couche non conductrice d'oxyde de titane de quelques nanomètres d'épaisseur ¹⁸⁵. Cette couche est utile pour la protection contre la corrosion car elle empêche la dissolution du titane, mais elle réduit la conductivité du titane.

En fonctionnement, des phénomènes de chute ohmique parasites apparaissent aux points de contact entre les collecteurs de courant et la couche active, ce qui réduit les performances. Ce phénomène s'aggrave avec la densité de courant appliquée ¹⁸⁶, la température et la pression d'oxygène ¹⁸⁷. Des traitements de surface peuvent être utilisés pour rendre cette couche d'oxyde conductrice soit par dopage de la surface du titane par des matériaux conducteurs (technique utilisée pour les anodes dimensionnellement stables ¹⁸⁸), soit par réduction partielle en oxyde de titane sous stœchiométrique. Cependant, la première technique augmente le coût total de l'électrolyseur (ajout de métaux nobles) tandis que la deuxième diminue les performances de l'électrolyseur car l'oxyde de titane sous stœchiométrique est moins conducteur que le titane métallique.

A.1.1.2. Dégradation de la membrane

La plupart des études sur la dégradation des membranes Nafion® concernent leur utilisation dans les piles à combustible. Plusieurs mécanismes de dégradation possibles sont cités comme :

- l'amincissement de la membrane à cause de l'attaque chimique du polymère par le peroxyde d'hydrogène ¹⁸⁹⁻¹⁹¹ (produit indésirable causé par la perméation de l'oxygène à travers la membrane vers la cathode),
- les variations des conditions opératoires (potentiel et température) qui entraînent des gonflements et des rétrécissements de la membrane et imposent des contraintes localisées qui la fragilisent ¹⁹²,
- la contamination par des impuretés qui entraîne une diminution de la teneur en eau et une perte de conductivité et donc une augmentation de la résistance ohmique de la membrane ¹⁹³.

En électrolyse PEM, la membrane étant immergée dans l'eau, les conditions de tests sont bien moins agressives ¹⁹⁴ et les mécanismes de dégradation décrits ci-dessus sont rarement observés.

Cependant, il sera préférable de ne pas faire recirculer l'eau d'alimentation pour éviter la contamination de la membrane par les ions métalliques provenant de la dissolution des tuyaux de circulation d'eau en acier inoxydable ^{183,195}.

De plus, une attention particulière doit être portée au design des collecteurs de courant ; en effet, une mauvaise distribution des lignes de courant peut conduire à la formation de points chauds et ainsi accélérer la dégradation de la membrane voire provoquer des trous ¹⁹⁶.

Pour s'affranchir de ces deux contraintes, les tests de durabilité ont été réalisés sur des cellules de 25 cm² au design optimisé alimentées par de l'eau désionisée pure (la description de ces cellules a été donnée dans la partie expérimentale page 76).

A.1.1.3. Dégradation des électrodes

La dégradation des couches actives est liée à la stabilité de l'ionomère et des matériaux catalyseurs utilisés. Les mécanismes de dégradation de l'anode et de la cathode sont différents puisque les potentiels de fonctionnement ne sont pas les mêmes.

A.1.1.3.1. Dégradation de la cathode

La plupart des études sur la dégradation des électrodes à base de carbone platiné ont été réalisées pour un fonctionnement en pile à combustible (PEMFC : « Proton Exchange Membrane Fuel Cell »).

La dégradation est liée à l'instabilité du catalyseur et de son support carboné dans les conditions de fonctionnement PEMFC, ce qui provoque la dissolution du platine, l'augmentation de la taille des particules de catalyseur et la corrosion du support de carbone^{197–200}.

De plus, les phénomènes de dégradation de la membrane décrits dans le paragraphe précédent peuvent également affecter l'ionomère présent dans la couche active cathodique^{189–191}. Il est alors possible d'observer une diminution progressive du nombre de points triples à cause de la dégradation de l'ionomère de type Nafion® (soit à cause de la pollution de l'ionomère qui bloque les chemins des protons, soit à cause de l'attaque du polymère par H₂O₂ qui induit une perte de contact entre l'ionomère et le catalyseur).

Le platine est aussi extrêmement sensible à la pollution de l'eau en entrée de cellule ; en effet, les cations métalliques vont se déposer en monocouche à la surface du platine et ainsi réduire le nombre de sites actifs disponibles pour la réaction de production de l'hydrogène³⁸.

Nous avons réalisé nos tests de durabilité sans faire recirculer l'eau d'alimentation ; ces phénomènes de pollution peuvent donc être négligés. De plus, lors des essais en conditions PEMC, il a été observé que les phénomènes de dégradation décrits ci-dessus sont moins importants à l'électrode où se produit l'oxydation de l'hydrogène²⁰¹. Cette réaction étant complètement réversible, il est alors possible de **négliger les phénomènes de dégradation de la cathode d'un électrolyseur PEM**.

A.1.1.3.2. Dégradation de l'anode

La plupart des études sur la dégradation des matériaux constitutifs de l'anode ont été réalisées sur des anodes de type DSA®. Le film d'oxydes électrocatalytiques, obtenus par calcination de précurseurs, présente une surface craquelée qui fait que le substrat est en contact direct avec l'électrolyte. Lors de la polarisation anodique (les potentiels appliqués sont habituellement de l'ordre de 5 à 20 V), une couche isolante se forme entre le substrat et le catalyseur qui provoque la dissolution du catalyseur et donc la désactivation de l'électrode⁷⁹.

Dans le cas de l'électrolyse PEM, les couches actives sont formées directement sur la membrane et non sur les collecteurs de courant en titane. L'électrode ne sera pas détruite par l'oxydation du poreux de titane mais une augmentation de la résistance de contact électrode/collecteur de courant pourra être observée. De plus, la dissolution du catalyseur n'intervient pas lorsque des oxydes de métaux nobles sont utilisés^{91,156,168}.

Nous ne possédons guère plus d'informations concernant la dégradation des anodes lors des tests de durabilité en électrolyse PEM. En effet, les tests de durabilité décrits dans le Tableau 20 ont été réalisés par des industriels et aucune information concernant l'évolution de la morphologie des anodes au cours du temps n'est donnée.

A.2. Protocoles de tests et chargements anodiques évalués

Il existe de très nombreux protocoles de tests de vieillissement des assemblages membrane électrodes dans la littérature ; on peut distinguer les tests de vieillissement effectués à courant ou tension constants pendant plusieurs centaines ou milliers d'heures de ceux effectués avec des cycles dynamiques. Les valeurs de courants ou tensions constants et les conditions de tests (température, pression, ...) varient également suivant les études et peuvent conduire à des mécanismes de dégradation différents.

La plupart des études sur la dégradation des AME ont été réalisées dans les conditions de fonctionnement des piles à combustible. A l'heure actuelle, aucun protocole standardisé n'existe pour étudier leur vieillissement dans des conditions d'électrolyse PEM. Comme décrit dans l'état de l'art, l'électrolyse PEM est une technique extrêmement robuste et il est difficile de mettre en place un protocole de vieillissement rapide.

Cependant, il semblerait que la densité de courant et la température permettraient d'accélérer le vieillissement^{91,156,168}. C'est pourquoi deux protocoles de vieillissement ont été choisis, le premier, « profil cyclique », consiste à imposer à la cellule des cycles dynamiques de courant entre 0 et 2 A cm⁻² comme le montre la Figure 66-a. Le second (Figure 66-b), « profil solaire », est représentatif des conditions que l'on rencontre dans le cas d'un couplage avec un panneau solaire, avec des arrêts/redémarrages rapides en fonction de l'ensoleillement perçu par les capteurs solaires (passage de nuages, etc...).

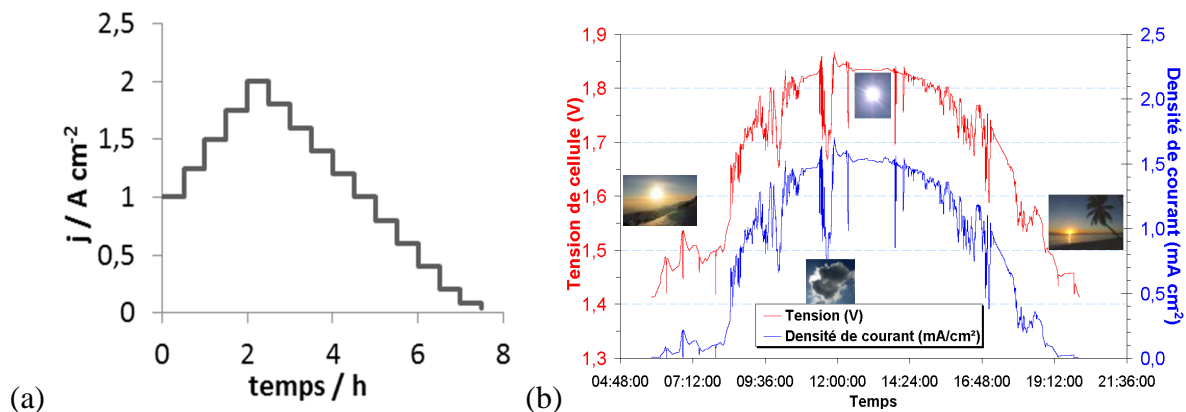


Figure 66: Cycles de courant réalisés lors des tests de vieillissement (a) profil cyclique et (b) profil solaire

Les caractéristiques des AME évalués dans ce travail sont présentées dans le Tableau 21. Les températures des tests sont différentes car la tension de cellule des AME très peu chargés est souvent trop élevée pour permettre de réaliser les cycles à la même densité de courant sans dépasser la tension maximale que nous nous sommes fixés, de 2,5 V par cellule.

De plus, un des tests de vieillissement a été réalisé sur un AME avec une membrane Nafion® 117 (épaisseur de 183 µm) dans le cadre du projet AITOILES (membrane standardisée de ce projet). Ce point ne sera pas gênant pour la suite de cette étude puisque notre but était d'étudier uniquement la tenue de la couche active anodique lors de tests de longue durée et non la dégradation de la membrane.

	Chargements anodiques (mg cm ⁻² IrO ₂)	Chargements cathodiques	% Naf.	Membrane	T test (°C)	Profils de test
IrO₂ pur	0,1	0,18 mg cm ⁻² Pt	10	N115	80	cyclique
IrO₂ pur	0,32	0,17 mg cm ⁻² Pt	10	N117	80	cyclique
IrO₂ pur	1,6	0,34 mg cm ⁻² Pt	10	N115	60	solaire
IrO₂/Ti	0,12	0,17 mg cm ⁻² Pt	5,7	N115	80	cyclique
IrO₂/Ti	0,16	0,25 mg cm ⁻² Pt	11	N115	60	solaire
Complexe Co/C-IrO₂	2,7	28,5 % complexe/ 62 % Vulcan® 47,4 µg cm ⁻² Co	9,5	N115	90	cyclique

Tableau 21 : Récapitulatif des AME testés en durabilité et protocoles de tests utilisés

Des spectres d'impédance sont réalisés toutes les 200 h environ. Les voltampérométries sont effectuées seulement avant et après le test. Au bout de 1000 h de test, les AME sont analysés par microscopie électronique à balayage pour évaluer l'impact du cyclage sur les couches actives.

A.3. Résultats des tests de durabilité

A.3.1. Influence de la composition de la couche active anodique sur la durée de vie des électrolyseurs

Cette partie présente l'influence de la composition de la couche active anodique sur les performances au cours du temps. Un test de dégradation beaucoup plus long (6400 h) a

permis de mettre en évidence l'impact de la durée des tests sur la dégradation de la membrane, de la cathode et des collecteurs de courant ; ces résultats ne sont pas présentés dans ce manuscrit mais feront l'objet d'une publication ultérieure.

A.3.1.1. Evolution des performances au cours du temps

Cette partie présente l'impact de la composition de l'anode sur la durée de vie de l'AME. La dégradation des performances est d'abord caractérisée par l'évolution des tensions de cellule à faible ($0,04 \text{ A cm}^{-2}$) et forte (1 A cm^{-2}) densités de courant en fonction du temps de test.

Pour mettre en évidence l'effet de l'ajout d'un support de catalyseur sur la durée de vie des AME, une première étude concernant la dégradation des anodes d'oxyde d'iridium pur a été effectuée ; l'évolution de la tension de cellule est représentée par la Figure 67. Les pentes de dégradation de la tension de ces AME (en $\mu\text{V h}^{-1}$) à $0,04$ et 1 A cm^{-2} sont données dans le Tableau 22.

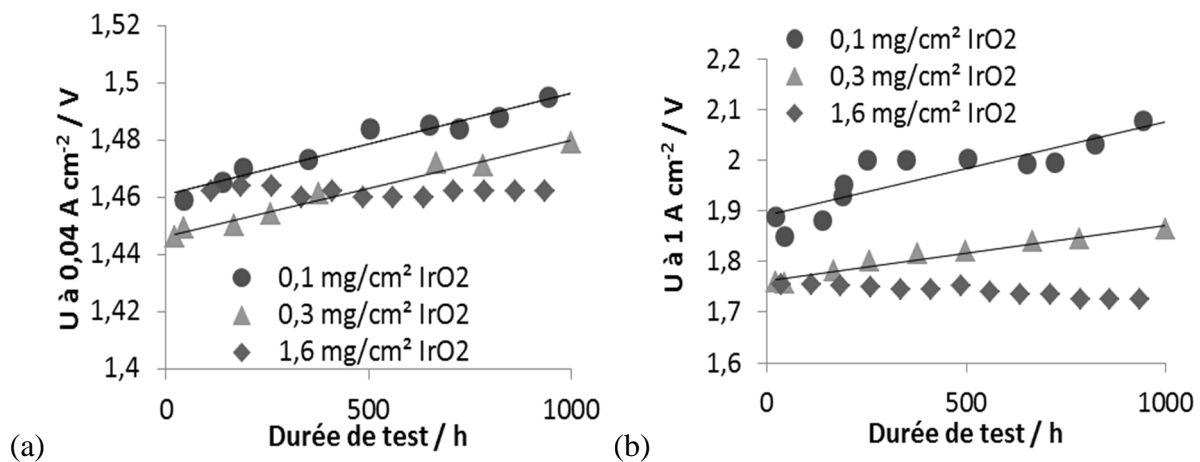


Figure 67: Evolution de la tension au cours du temps (a) à $0,04 \text{ A cm}^{-2}$ et (b) à 1 A cm^{-2} ; les tensions de cellule ont été relevées sur le potentiostat lors des spectroscopies d'impédance.

	Densités de courant	$0,04 \text{ A cm}^{-2}$	1 A cm^{-2}
	Chargements anodiques ($\text{mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$)	Dégradation ($\mu\text{V h}^{-1}$)	Dégradation ($\mu\text{V h}^{-1}$)
IrO₂ pur	0,1	34	180
IrO₂ pur	0,32	36	110
IrO₂ pur	1,6	aucune	Aucune
IrO₂/Ti	0,16	8	Aucune
IrO₂/Ti	0,12	10	20

Tableau 22: Pentes de dégradation à $0,04$ et 1 A cm^{-2} en fonction du chargement en oxyde d'iridium

Il apparaît clairement que pour des chargements en catalyseurs inférieurs à $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$, les performances se dégradent d'autant plus que le chargement en catalyseur est faible. La dégradation a lieu sur toute la gamme de densité de courant.

La Figure 68 présente l'évolution de la tension de cellule à faible et forte densité de courant pour les AME dont l'anode est à base de catalyseur supporté. Les valeurs des pentes de dégradation sont également rapportées dans le Tableau 22. **L'ajout d'un support de catalyseur améliore fortement la stabilité de la couche active sur la durée de tests.**

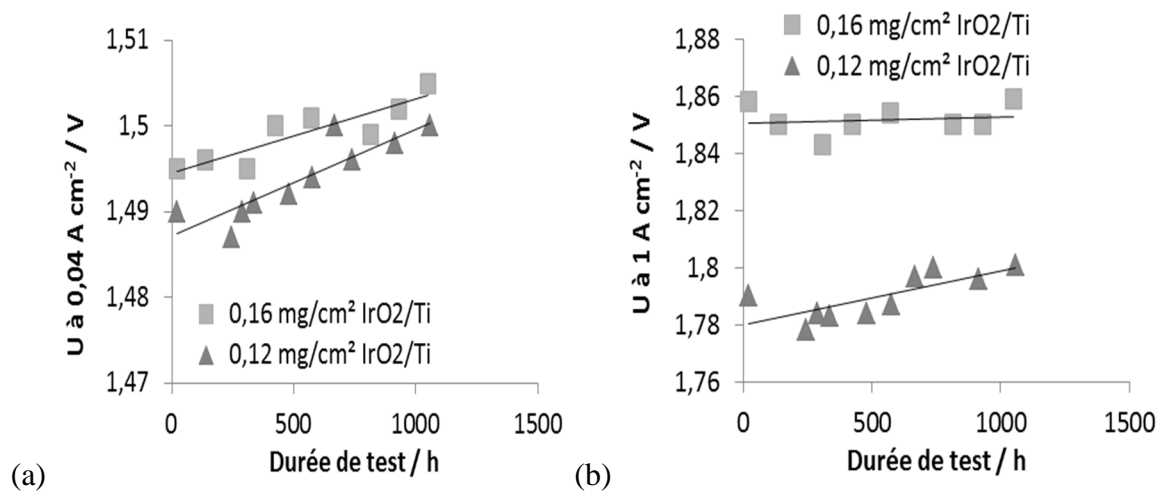


Figure 68: Evolution de la tension de cellule au cours du temps (a) à $0,04 \text{ A cm}^{-2}$ et (b) à 1 A cm^{-2} ; les tensions de cellule ont été relevées sur le potentiostat lors des spectroscopies d'impédance.

L'augmentation de la tension de cellule à faible densité de courant (Figure 67-a et Figure 68-a), qui peut être corrélée à l'augmentation des surtensions d'activation, indique que le catalyseur subit une modification au cours du temps et perd de nombreux sites actifs.

Cette diminution de la surface active peut être mise en évidence par l'évolution de la charge voltampérométrique totale en fonction du temps. Cependant, aucune mesure de surface active n'a été réalisée au cours des tests de durabilité mais uniquement en début et fin de tests.

Dans ce travail, la perte de surface est évaluée en étudiant l'évolution de la capacité basse fréquence en fonction du temps (Figure 70) puisque qu'elle est équivalente à la charge voltampérométrique totale comme le montre la Figure 69.

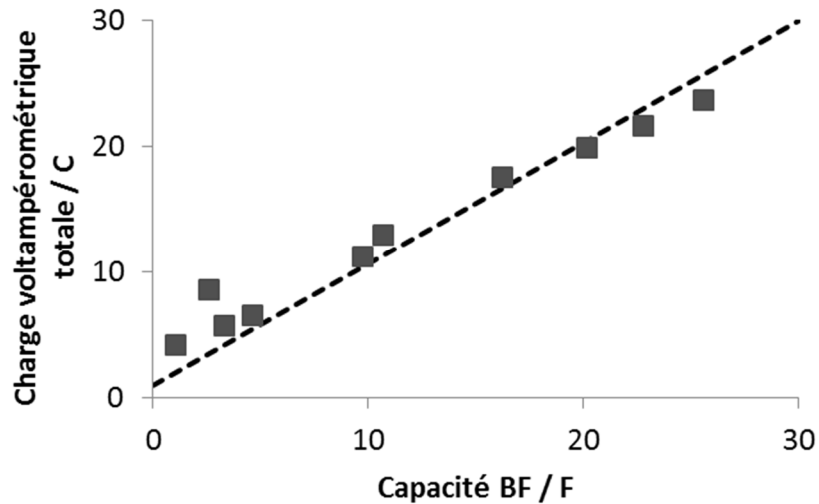


Figure 69 : Evolution de la charge voltampérométrique totale en fonction de la capacité à basse fréquence.

La diminution de la surface active au cours du temps (Figure 70) a été observée sur tous les AME testés quels que soient leurs chargements ; cependant, elle est bien moins importante lorsque des particules de titane sont présentes dans la couche active anodique (Figure 70-a); une explication est donnée dans la partie suivante.

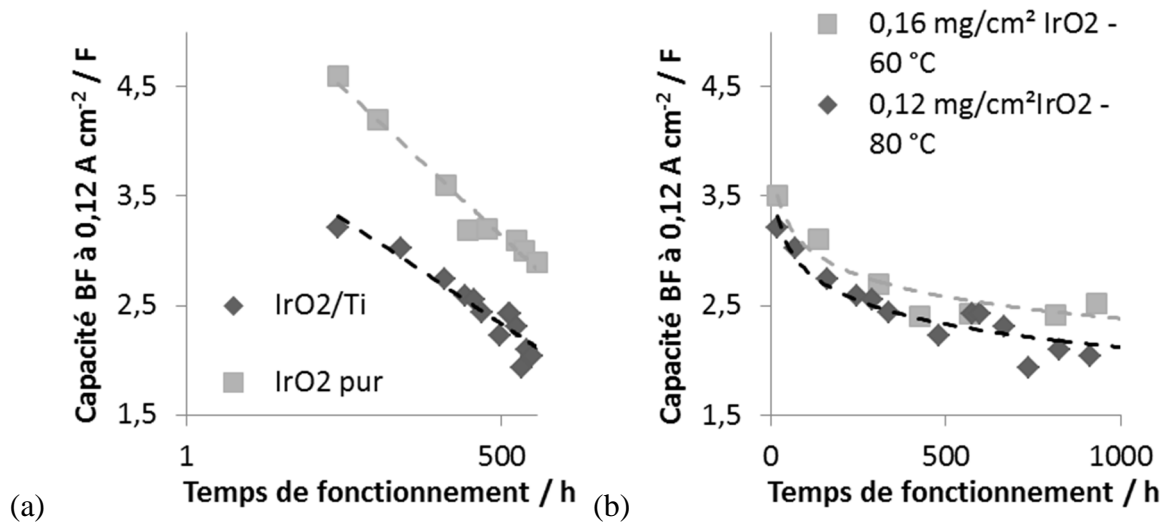


Figure 70: Evolution de la capacité à basse fréquence pour des anodes avec ou sans particules de titane (les chargements sont de 0,32 mg cm⁻² IrO₂ pour l'anode d'IrO₂ pur et de 0,12 mg cm⁻² pour celle d'IrO₂/Ti) (a) en fonction du temps à 80 °C et (b) à différentes températures. L'axe du temps est en échelle logarithmique pour plus de clarté.

L'augmentation de la tension de cellule à forte densité de courant (Figure 67-b et Figure 68-b) est due à une augmentation de la résistance ohmique totale. Cela peut provenir

d'une augmentation de la résistance de contact collecteur de courant/couche active due à l'oxydation du poreux de titane et/ou d'une baisse de la surface active.

Pour les anodes IrO₂/Ti, l'oxydation probable des particules de titane présentes dans l'électrode peut conduire à une augmentation de la résistance de contact électrode/collecteur de courant mais aussi à une désactivation du catalyseur en contact avec ces particules et donc à une diminution de la surface active disponible (Figure 70-b); ce phénomène a déjà été décrit dans la littérature pour les électrodes de type DSA[®] 79. L'oxydation du titane s'aggrave avec la température¹⁸⁷ ce qui explique les pentes de dégradation plus fortes des AME cyclées à 80 °C (Figure 68).

A.3.1.2. Mise en relation des performances avec les images MEB

A.3.1.2.1. Anodes à base d'oxyde d'iridium pur

De manière à mettre en évidence l'intérêt d'utiliser des particules de titane dans les couches actives anodiques lors des tests de durabilité, il convient d'étudier en premier lieu la morphologie des anodes d'oxyde d'iridium pur.

La Figure 71-a et b présente les images MEB de la surface du poreux de titane utilisé comme collecteur de courant et la surface d'une anode à base d'oxyde d'iridium pur au bout de mille heures de fonctionnement. Il apparaît clairement que la surface de l'anode s'adapte à la morphologie du poreux de titane du fait du gonflement de la membrane Nafion dans les pores du collecteur de courant. La couche active se déforme pour prendre une morphologie en négatif de poreux.

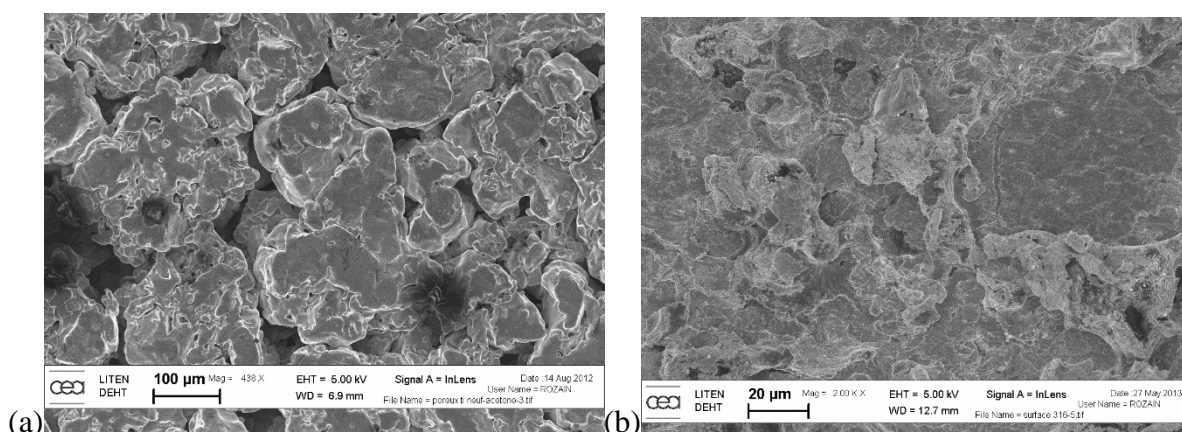


Figure 71: Image MEB de la surface (a) du poreux de titane utilisé comme collecteur de courant et couche de diffusion anodique et (b) d'une anode chargée à 0,32 mg cm⁻² IrO₂ au bout de 1000 h de fonctionnement.

Ce point est critique pour les AME de faible chargement car il n'y a pas assez de matière pour résister à cette déformation mécanique comme le montre la Figure 72. L'anode fortement chargée montre une épaisseur constante (Figure 72-a) tandis que celle moins chargée (Figure 72-b) présente des disparités dans son épaisseur du fait de l'adaptation de l'électrode aux porosités du collecteur de courant.

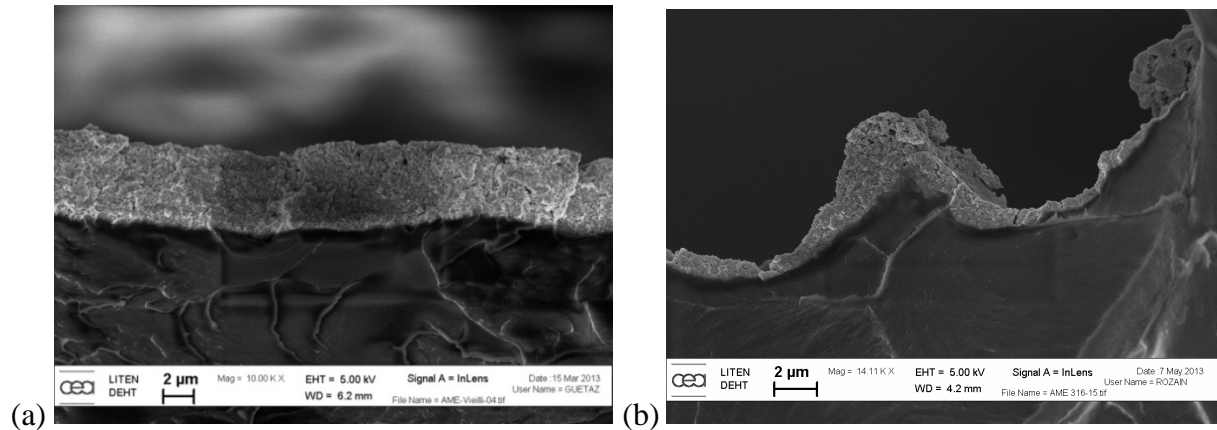


Figure 72 : Images MEB des anodes d'oxyde d'iridium pur (a) fortement chargée ($1,6 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$) et (b) faiblement chargée ($0,32 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$) après 1000 h de tests

Anode avec un fort chargement en catalyseur

L'épaisseur de l'anode fortement chargée reste uniforme malgré les 6000 h de test (Figure 72-a), les contacts électriques entre l'électrode et le collecteur de courant restent bons sur la durée des tests ce qui explique qu'aucune dégradation ne soit observée sur la tension de cellule (Figure 67-b).

La Figure 73 présente un zoom de deux anodes chargées à $1,6 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$ avant et après un test de durabilité. La cryofracture étant une technique destructive, il n'est pas possible de comparer une même électrode avant et après essais. Cependant, l'impact de la durée de test sur la structure de deux électrodes de même chargement est tout de même facilement identifiable.

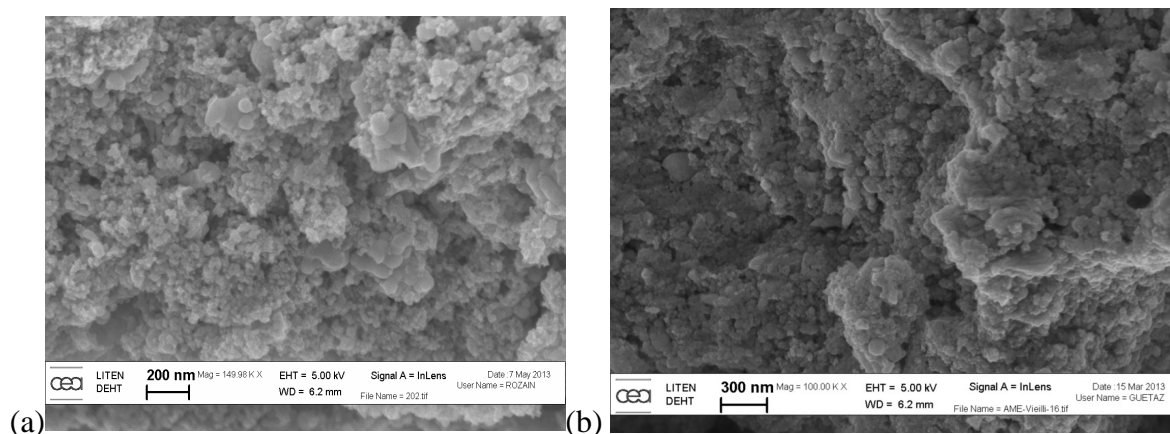


Figure 73: Images MEB de deux anodes de même chargement ($1,6 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$) (a) au bout de 20 h de test et (b) au bout de 6000 h.

Le vieillissement de la couche active est caractérisée par l'agglomération et l'augmentation de la taille des particules d'oxyde d'iridium ; l'électrode perd ainsi de sa porosité et devient dense dans toute son épaisseur. Il est intéressant de noter que l'augmentation de la taille des particules est plus importante lorsqu'elles sont en contact avec le collecteur de courant (32 nm vers la membrane Nafion® et 40 nm vers le collecteur de courant). Ces observations mettent en évidence la notion de « surface d'ombre » énoncée précédemment (partie C.1 page 110) : les particules loin du collecteur de courant travaillent moins que les autres. Il pourrait alors être possible de relier l'augmentation de la taille des particules avec la quantité de courant traversant chaque particule.

Anode avec un faible chargement en catalyseur

Pour l'anode faiblement chargée (Figure 72-b), il semble qu'une partie des particules d'oxyde d'iridium migre dans les pores du collecteur de courant ; cela induit un affinement de la couche active qui est en contact avec le poreux de titane et un épaissement de celle-ci lorsqu'elle est dans les porosités du collecteur de courant.

Pour un tel chargement (inférieur au seuil de $0,5 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$ défini dans le chapitre 3 ; voir partie A.1.3 page 86), le seuil de percolation des particules d'oxyde d'iridium n'est pas atteint ; la totalité du courant passe par quelques îlots de catalyseur qui sont ainsi soumis à un fort dégagement d'oxygène. La réorganisation particulière de la couche active peut être due à l'entraînement des particules de catalyseur par les gaz s'évacuant dans les porosités du collecteur de courant ; une partie de ce catalyseur est déposé dans le poreux de titane comme le montre la Figure 74.

Ainsi, l'affinement de la couche active sous le collecteur de courant s'accélère avec le temps ; la résistance de contact entre la couche active et le collecteur de courant augmente donc progressivement. Cette morphologie permet d'expliquer l'augmentation de la tension de

cellule à forte densité de courant (Figure 67-b) et donc de la résistance ohmique pour les AME faiblement chargés.

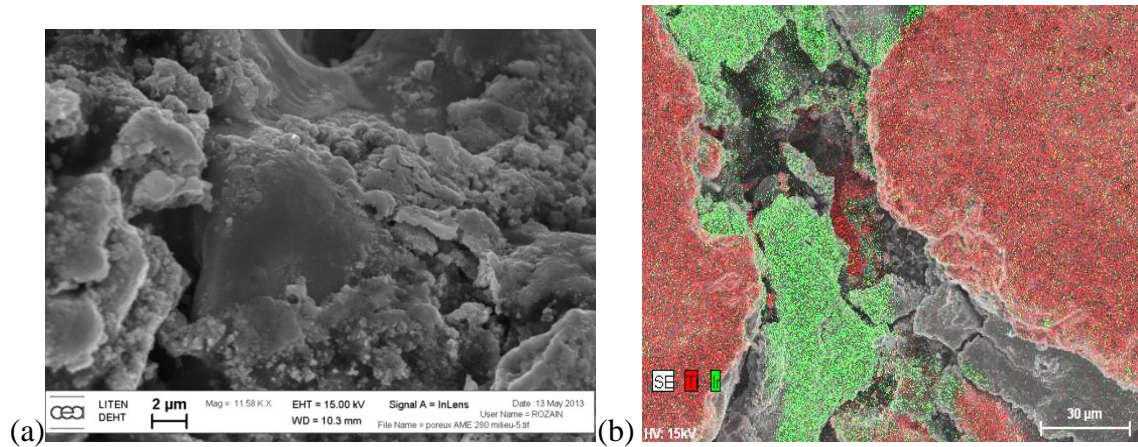


Figure 74: (a) Image MEB du poreux de titane utilisé comme collecteur de courant pour les tests de durabilité d'une anode chargée à 0,3 mg cm-2 IrO₂ et (b) la cartographies EDS réalisée ; le rouge représente le titane du collecteur de courant et le vert l'oxyde d'iridium.

L'anode faiblement chargée présente une disparité de structure suivant la position des particules de catalyseur sous les particules du collecteur de courant ou dans les pores (Figure 75).

Lorsque les particules d'oxyde d'iridium sont en contact avec le poreux de titane, elles s'agglomèrent et forment une structure presque compacte (Figure 75-b). Leur taille augmente aussi considérablement jusqu'à 100 nm environ, soit près de 7 fois plus qu'avant essais.

La couche active présente dans les porosités du collecteur de courant montre une structure toujours poreuse et des tailles de particules moins élevées que lorsqu'elles sont en contact avec le poreux (70 nm).

Cette augmentation disparate de la taille des particules nous permet de supposer que les particules sous le poreux sont celles les plus efficaces et sont traversées par presque tout le courant disponible tandis que celles dans les pores sont quasi isolées électriquement et sont donc moins actives électrochimiquement.

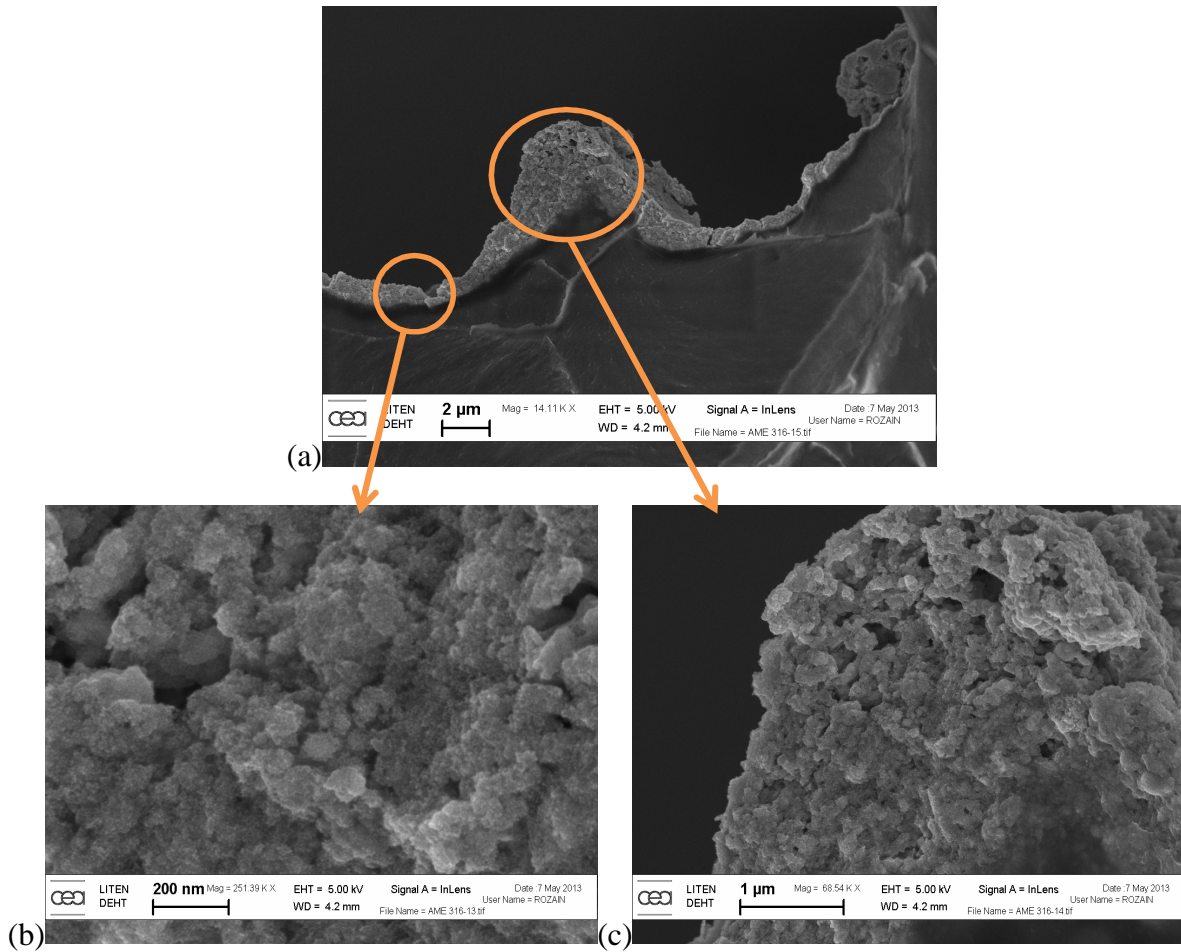


Figure 75: Images MEB d'une anode d'oxyde iridium pur faiblement chargée après 1000 h de test ($0,32 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$) ; (a) adaptation de la couche active à la morphologie du poreux, (b) zoom sur une zone en contact avec le collecteur de courant, (c) zoom sur une zone qui a été dans une porosité du collecteur de courant.

A.3.1.2.2. Anodes IrO_2/Ti

Les conclusions tirées des observations des images MEB des anodes d'oxyde d'iridium pur permettent de pointer l'effet particulièrement positif de l'ajout des particules de titane dans les couches actives anodiques de chargements inférieurs à $0,5 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$.

La Figure 76 présente la surface des deux anodes avec ou sans particules de titane au bout de 1000 h de test : la surface de l'anode d'oxyde d'iridium pur de faible chargement ($0,32 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$) paraît craquelée alors que celle avec le titane est beaucoup plus homogène ce qui indique que les particules de titane permettent de stabiliser la couche active anodique.

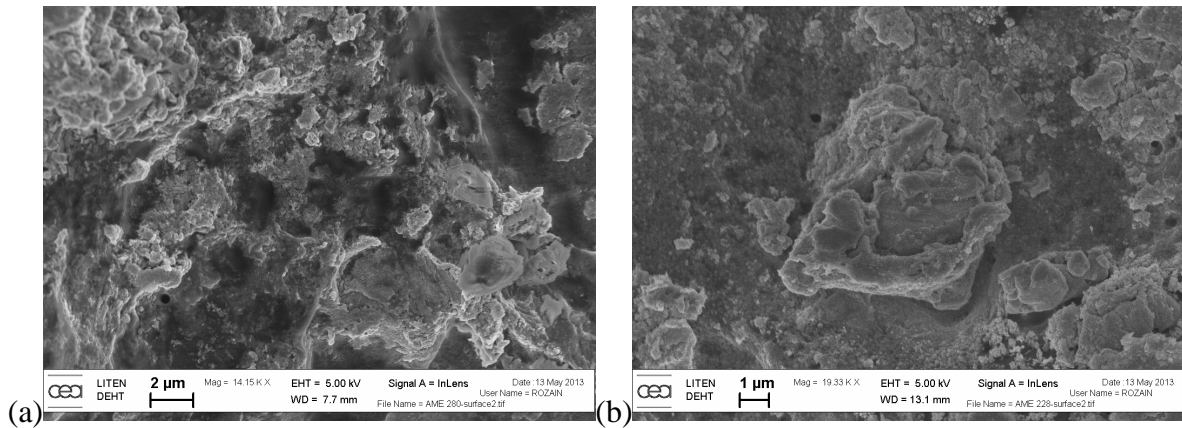


Figure 76: Images MEB de la surface de deux anodes (a) d'oxyde d'iridium pur chargée à $0,32 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$ et (b) avec particules de titane ; les images ont été réalisées après 1000 h de test.

La Figure 77 présente une anode à base d'oxyde d'iridium et de particules de titane après 1000 h de test. L'électrode présente une structure toujours poreuse et montre que la taille des particules d'oxyde d'iridium est d'environ 25 nm. Contrairement aux anodes d'oxyde d'iridium pur, il n'y a pas de disparité dans l'augmentation de la taille des particules ce qui pourrait indiquer que toutes les particules ont travaillé uniformément. Les particules de titane agissent donc comme un relais du collecteur de courant. Ce point, déjà démontré dans le chapitre 3, est donc validé par les tests de durabilité.

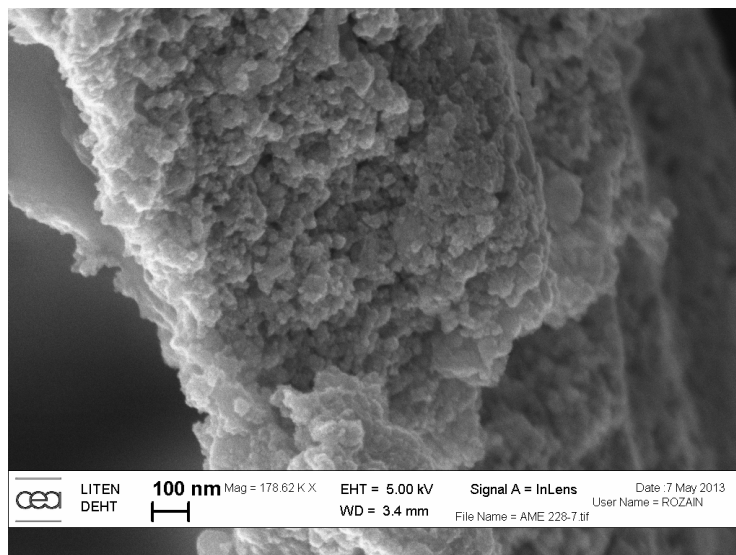


Figure 77: Image MEB d'une anode d' IrO_2/Ti après 1000 h de test ($0,12 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$)

A.3.2. Test de durabilité sur un AME avec une cathode sans platine à base de complexe de cobalt

Nous avons réalisé un test de durabilité sur un assemblage membrane électrodes composé d'une cathode sans platine à base de complexe de cobalt ($47 \mu\text{g}_{\text{Co}} \text{cm}^{-2}$ - 28,5 wt.% complexe / 62 wt.% carbone Vulcan[®] XC-72R) à 90 °C pendant plus de 500 h. Comme indiqué dans la partie expérimentale (voir chapitre 3 partie D.2.2 page 127), la méthode de fabrication de cet AME (couche active cathodique pulvérisée sur une couche de diffusion sans assemblage sur la membrane Nafion[®]) conduit à une perméabilité accrue de l'hydrogène à travers la membrane, sans que la raison en soit très bien identifiée. Durant les 80 premières heures de test (soit une dizaine de jours), nous avons soumis la cellule à un protocole de cyclage en courant entre 0 et 2 A/cm² (voir Figure 66-a page 143), et ce, uniquement pendant la journée de manière à arrêter le dispositif la nuit pour des raisons de sécurité (à l'exception de la circulation d'eau et des nappes chauffantes). Les fortes densités de courant auxquelles a été soumise la cellule électrochimique et la température élevée du test provoque, au bout d'un certain temps (ici environ 80 h), un phénomène qui peut s'assimiler au transfert à chaud de la couche active sur la membrane. Le pourcentage d'hydrogène détecté dans l'oxygène produit dans le compartiment anodique diminue au cours du temps ce qui nous permet de supposer que l'hydrogène s'accumule moins entre l'électrode à diffusion gazeuse et la membrane. Après 80 h de test, nous avons pu soumettre la cellule au protocole de test en cyclage sans interruption et sans atteindre les limites de sécurité du banc (moins de 2% d'hydrogène dans l'oxygène produit).

Durant ces dix premiers jours de tests, alors que les essais n'étaient réalisés qu'au cours de la journée, nous avons relevé différentes courbes de polarisation. La Figure 78 présente l'évolution des courbes de polarisation sur une journée de travail.

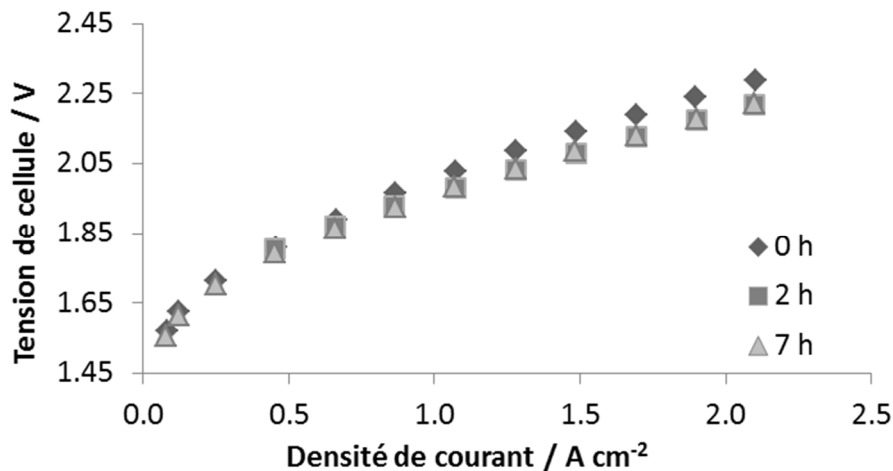


Figure 78: Evolution des courbes de polarisation à 90 °C en fonction du temps pour un AME chargé à 2,7 mg cm⁻² IrO₂ à l'anode et 47 μg cm⁻² Co (28,5 wt.% complexes/ 62 wt.% carbone Vulcan[®]) à la cathode.

Nous observons que la tension de cellule diminue sur toute la gamme de densité de courant pendant les deux premières heures de test. Cette diminution de la tension de cellule peut être assimilée à une « activation » du complexe de cobalt. En effet, lors de l'arrêt de la polarisation, le centre métallique de cobalt est oxydé en une espèce de plus fort degré d'oxydation (Co(III) ou Co(II) ; voir chapitre 3 partie D.1.1.1 page 122). Lors du redémarrage de la cellule, le centre métallique de cobalt est de nouveau réduit pour former l'espèce Co(I) correspondant à l'état d'oxydation du cobalt le plus actif envers la RDH. Cette évolution a été observée chaque jour lors du redémarrage de la cellule après l'arrêt de nuit.

L'évolution de la tension de cellule à 1 A cm^{-2} et 90 °C d'un AME avec une anode à base d'oxyde d'iridium pur et une cathode sans platine à base de complexe de cobalt est représentée sur la Figure 79.

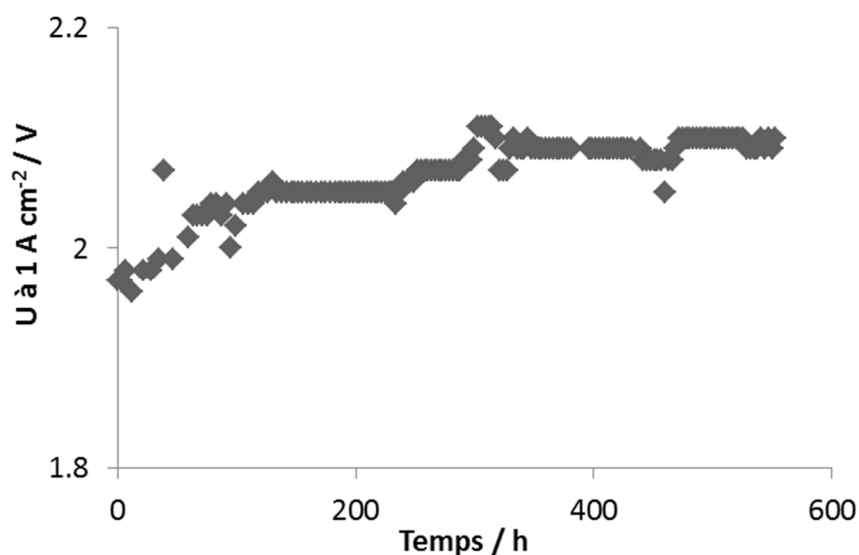


Figure 79: Evolution de la tension au cours du temps à 1 A cm^{-2} et 90 °C pour un AME chargé à $2,7 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$ à l'anode et $47 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2} \text{ Co}$ (28,5 wt. % complexes/ 62 wt. % carbone Vulcan®) à la cathode.

Les augmentations significatives de potentiels qui peuvent être observées correspondent à chaque arrêt de l'électrolyseur. Clairement, chaque arrêt prolongé des essais se traduit par une augmentation de la tension mesurée de quelques mV. Cette dégradation, irréversible, n'est pas expliquée à l'heure actuelle. Nous pouvons supposer que l'une des formes oxydées du centre métallique de cobalt est plus sensible que d'autres au pH imposé par la membrane Nafion® ; le cobalt peut donc se dissoudre légèrement lors de ces périodes d'arrêt. Il serait nécessaire d'effectuer des analyses de l'eau de sortie de l'électrolyseur pour déterminer une éventuelle perte de catalyseur et vérifier cette hypothèse.

A.3.3. Conclusions

Nous avons étudié l'évolution des performances des AME présentant des anodes de compositions diverses. Le Tableau 23 résume les observations faites sur les anodes suite aux tests de durabilité.

	Chargements anodiques (mg cm ⁻² IrO ₂)	Morphologie de l'anode	Taille des particules (µm)
IrO₂ pur	1,6	<ul style="list-style-type: none"> - Couche active uniforme et dense - Augmentation de la taille des particules qui dépend de leur position dans la couche active (augmentation plus importante près du collecteur de courant) 	30-40
IrO₂ pur	0,32	<ul style="list-style-type: none"> - Réorganisation des particules dans la couche active (adaptation à la morphologie du poreux) - Augmentation de la taille des particules qui dépend de la localisation du catalyseur (en contact avec le poreux ou dans les pores) 	60-100
IrO₂/Ti	0,12	<ul style="list-style-type: none"> - Couche active uniforme et poreuse - Augmentation de la taille des particules uniforme ce qui indique que la couche active est efficace dans toute son épaisseur 	25

Tableau 23: Récapitulatif des observations sur les images MEB des anodes après les tests de durabilité.

L'utilisation de particules de titane comme support de catalyseur anodique a montré tout son intérêt dans l'amélioration de la durée de vie des électrolyseurs. Pour savoir si ces anodes à chargement très réduit en catalyseur anodique peuvent être utilisées dans l'industrie, nous avons développé des AME de grande surface intégrant ce type d'anode « innovante ».

Le test de durabilité réalisé sur un AME avec une cathode sans platine à base de complexe de cobalt est également très encourageant. Bien que la dégradation observée soit relativement élevée (235 µV h⁻¹), de meilleurs résultats pourraient être obtenus en adaptant le protocole de test de manière à éviter les arrêts de polarisation.

La partie suivante présente les premiers résultats obtenus avec nos électrodes sur des cellules de taille industrielle. Les tests réalisés sur des AME de grande surface avec une cathode sans platine à base de complexe moléculaire de cobalt sont aussi présentés.

Partie B. Essais à l'échelle industrielle

Cette partie résume les principaux résultats obtenus lors d'essais d'électrolyse de l'eau dans des monocellules de taille industrielle. Les problèmes de préparation et de mise en œuvre des AME, l'architecture des cellules et des bancs de tests utilisés sont également abordés. Les essais ont été réalisés dans le laboratoire ICMMO de l'Université de Paris Sud et par l'entreprise CETH₂.

B.1. Les moyens d'essais

B.1.1. Les monocellules

Deux monocellules de même fabrication ont été utilisées lors des tests d'électrolyse de l'eau à l'échelle industrielle. Les cellules permettent de tester des assemblages membrane électrodes de 250 cm². Elles sont constituées de plusieurs éléments répartis symétriquement de chaque côté de la membrane Nafion[®] :

- deux assemblages de plusieurs grilles en titane pour assurer la distribution de l'eau et l'évacuation des gaz et jouer le rôle de collecteur de courant
- deux disques de titane poreux, obtenu par frittage de poudre de titane, comme couche de diffusion anodique et cathodique.
- deux joints circulaires de type Viton[®] de part et d'autre de l'AME pour assurer l'étanchéité
- Les plaques isolantes en Kapton[®] pour isoler électriquement les plaques de serrage du cœur de cellule.
- deux plaques de serrage

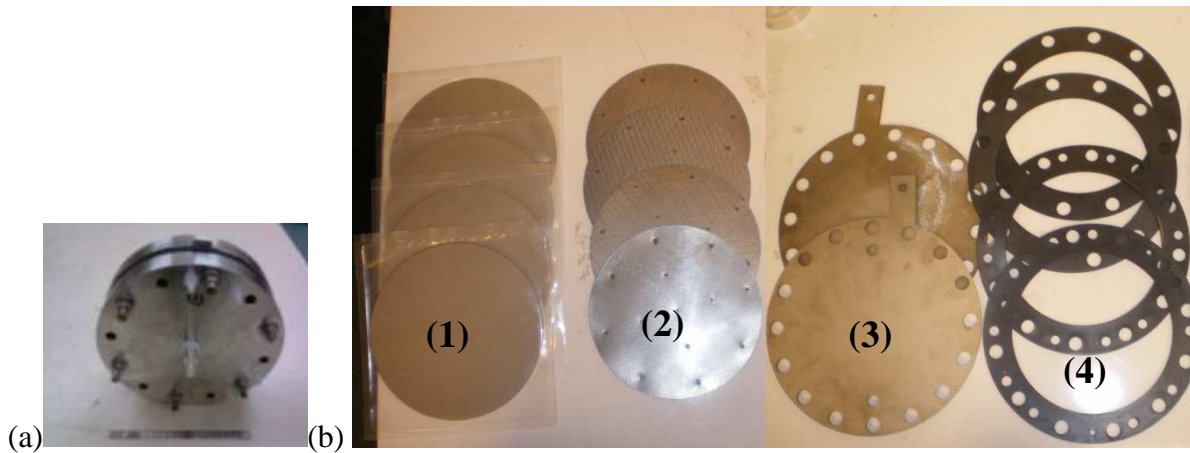


Figure 78: (a) Monocellule de 250 cm² et (b) les différents éléments la constituant : (1) collecteurs de courant en titane poreux, (2) grilles de titane, (3) plaques monopolaires et (4) joints de type Viton®.

Des mesures de résistance interne de la cellule à vide ont été réalisées en mesurant la pente de la caractéristique U vs. I ; le courant est imposé par une alimentation de 50 A (correspondant à $0,2 \text{ A cm}^{-2}$) et le relevé de la tension se fait par lecture sur un ohmmètre. Les fils de mesures étant branchés sur les cellules avec des pinces crocodiles, la résistance de contact peut varier significativement selon leur position; un grand soin a été apporté au placement de ces pinces toujours au même endroit pour les différents tests. Le Tableau 24 présente les résistances ohmiques de la cellule à vide (sans AME) en fonction des différentes configurations.

	Configurations	Résistances ohmique
1	Cellule + grilles Ti + poreux Ti sans joints → avant polissage	328 mΩ cm ²
2	Cellule + grilles Ti + poreux Ti sans joints → après polissage (papier de verre P800)	263 mΩ cm ²
3	Cellule + grilles Ti + poreux Ti + joints → après essais	620 mΩ cm ²
4	Cellule + grilles Ti + poreux Ti + joints → après essais + polissage	393 mΩ cm ²

Tableau 24: Résistances ohmiques de la cellule à vide en fonction des différentes configurations

Quelle que soit la configuration, la résistance ohmique de la cellule reste fortement élevée (par comparaison, elle vaut 30 mΩ cm^2 pour nos cellules de 25 cm^2). Cette valeur dépend de l'état plus ou moins oxydé de la cellule et des collecteurs de courant en titane poreux ainsi que de la qualité des interfaces. La grande différence entre les configurations 3 et 4 met en évidence à quel point les tests sont agressifs : la montée en température et en

courant provoque une forte oxydation des collecteurs de courant (les bornes sur lesquelles le courant est collecté sont portées au rouge lors des tests).

Un autre problème se pose de par l'utilisation des joints de type Viton[®] qui sont peu compatibles avec des températures élevées: ils ont tendance à durcir au fil des utilisations et sont donc moins compressibles lors du serrage de la cellule ce qui diminue le contact électrique entre les deux collecteurs de courant (augmentation de la résistance ohmique entre la configuration 2 et 4).

Par la suite, les résultats seront présentés avec et sans correction de la chute ohmique de la cellule à vide pour pouvoir comparer les résultats avec ceux obtenus en 25 cm².

B.1.2. Les bancs de tests et protocoles utilisés

B.1.2.1. Université de Paris Sud (UPS)

Deux configurations ont pu être utilisées pour tester les AME dans la monocellule de 250 cm². La plupart des essais ont cependant été réalisés avec une alimentation de 50 A (soit une densité de courant maximum de 0,2 A cm⁻²) par mesure de simplicité. Pour certaines courbes de polarisation, il a été possible d'utiliser trois alimentations identiques de 50 A montées en parallèle. Cependant, la section des câbles de court-circuit n'étant pas adaptée à de telles densités de courant, ce montage particulier n'a pu être utilisé que sur de très courtes durées (Figure 79-a).

Un seul test de performance a été effectué sur un banc automatisé fabriqué par la société CETH₂ (Figure 79-b); il est situé dans une salle ATEX où tout est automatisé et dimensionné pour un stack (alimentation de 600 A). Comme les pompes ne peuvent fonctionner que sous pression, il a fallu déplacer les équipements utilisés pour le « banc labo » dans la salle ATEX. Ni les dégazeurs, ni la circulation de l'eau avec la pompe n'étaient adaptés à de telles densités de courant ; ainsi, un seul test a été réalisé sur ce banc.

La circulation et la régulation de la température de l'eau est assurée par une pompe couplée à un bain thermostaté. Les mesures de températures de travail indiquées dans la suite sont relevées dans le dégazeur de sortie d'oxygène.

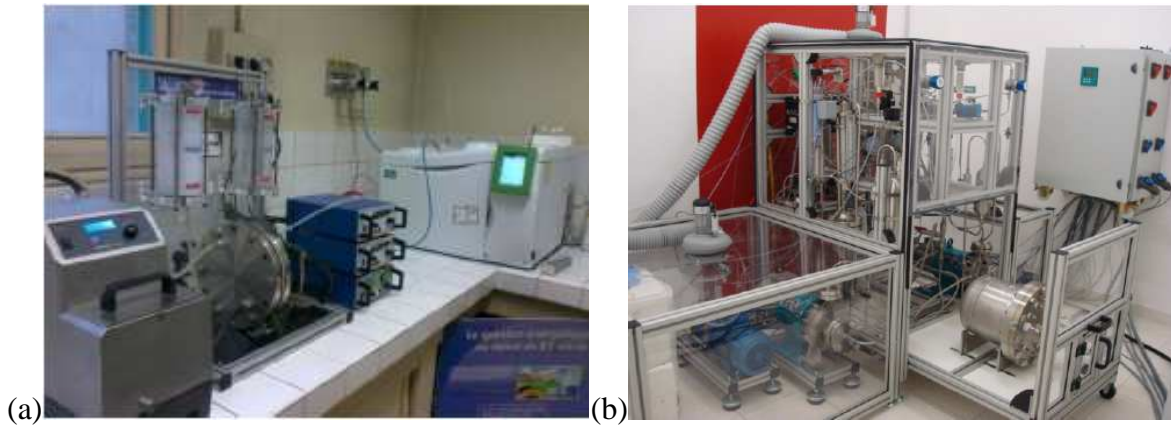


Figure 79: Bancs de test utilisés à l'UPS (a) alimentation de 50 à 150 A et (b) alimentation de 600 A. Dans les deux cas, la circulation et la régulation de la température de l'eau est assurée par la pompe couplée au bain thermostaté.

Les AME ont été montés dans la cellule après les avoir préalablement conditionnés dans l'eau désionisée pendant une nuit. Le protocole de conditionnement qui a été retenu est le suivant :

- circulation de l'eau à 90 °C
- montée progressive en courant
- cyclage en courant avec paliers de 10 min ; la densité de courant appliquée dépend de la configuration du banc utilisée.

Nous avons aussi mesuré des courbes de polarisation à 80 °C pour pouvoir comparer les performances avec nos cellules de 25 cm².

B.1.2.2. Entreprise CETH₂

Dans le cadre du projet AITOILES, six assemblages membrane électrodes de 250 cm² préparés par nos soins ont pu être testés par l'entreprise CETH₂. Leur banc de test est présenté en Figure 80. La température de l'étude est de 65 °C et une alimentation de 600 A a pu être utilisée.

La membrane est montée sèche à 160 bars sur des pièces nettoyées (2 MPa de pression sur la membrane). La cellule subit ensuite une procédure de rodage :

- 5 cycles d'alternance à 2.3 Volt pendant 15 min puis arrêt à 0 Volt pendant 15 min,
- purge complète de l'eau d'alimentation,
- maintien à 0,7 A cm⁻² et 65 °C avant le démarrage des tests.

La surface des électrodes a été analysée avant et après essais à l'aide d'une loupe de grossissement de 50x maximum.



Figure 80: Banc de test utilisé par l'entreprise CETH₂

B.2. Essais sur différentes anodes

B.2.1. Les différents AME testés

Les caractéristiques des AME testés à l'UPS et à CETH₂ sont présentées dans le Tableau 25. La composition de l'encre cathodique est identique à celle décrite dans la partie expérimentale (partie B.3.1 page 55).

	Anodes			Membrane	Cathodes
	Matériaux	Chargements (en mg cm ⁻² IrO ₂)	% Nafion		Chargements (en mg cm ⁻² Pt)
UPS	IrO ₂	1,96	10	N115	0,4
	50 wt.% IrO ₂ /Ti IrO ₂	0,3	6,8	N115	0,4
CETH ₂	IrO ₂	1,71	10	N117	0,6
	50 wt.% IrO ₂ /Ti	0,26	4,9	N117	0,4
	50 wt.% IrO ₂ /Ti	0,24	4,9	N117	0,55

Tableau 25: Caractéristiques des AME testés en 250 cm² à l'UPS ou à CETH₂

B.2.2. Les résultats en performances

B.2.2.1. Mise en évidence de l'importance du conditionnement des AME

Les différences entre les bancs de test utilisés dans notre laboratoire, à l'UPS et à CETH₂ nous ont permis de mettre en évidence à quel point l'hydratation de la membrane est un élément critique en électrolyse PEM.

B.2.2.1.1. Tests réalisés à l'UPS

Le test d'un premier AME de référence (2 mg cm⁻² IrO₂ – 0,4 mg cm⁻² Pt) a permis de mettre en avant l'importance du conditionnement de la membrane en température et à fortes densités de courant. Dans le cas de nos tests en 25 cm², l'AME est mis dans l'eau pour plus de 24 h avant d'être monté dans la cellule ; le conditionnement s'effectue alors sur une durée de 16 h environ, à 80 °C et en paliers de courant pouvant aller jusqu'à 2 A cm⁻². Les tests de durabilité présentés dans la partie précédente ont montré que ce conditionnement permettait d'obtenir une hydratation de la membrane satisfaisante (résistance ohmique stable sur une durée de 1000 h environ).

La Figure 81 présente les courbes de polarisation réalisées sur des cellules de 250 cm² à différentes températures et pour chaque configuration de bancs. Les courbes (a) et (b) soulignent l'importance de monter l'AME préalablement hydraté dans la cellule : la courbe (a) correspondant à l'AME monté sec présente un arrondi montrant que l'on est toujours dans la phase de l'activation.

Les courbes (c) et (d) ont été réalisées sur le banc automatisé avec l'alimentation de 600 A. En utilisant les données de conductivité du Nafion[®] 115 hydraté de la littérature²⁰², on peut calculer qu'une augmentation de 20 °C (de 70 à 90 °C) améliorerait la tension de cellule de seulement 20 mV, alors que dans notre cas l'amélioration constatée à 1 A cm⁻² est de 200 mV. Ces deux courbes mettent en évidence l'importance du travail à hautes températures dans cette configuration de cellule où l'hydratation de la membrane est délicate. Par la suite, nous avons testé les AME avec la configuration banc labo à 90 °C.

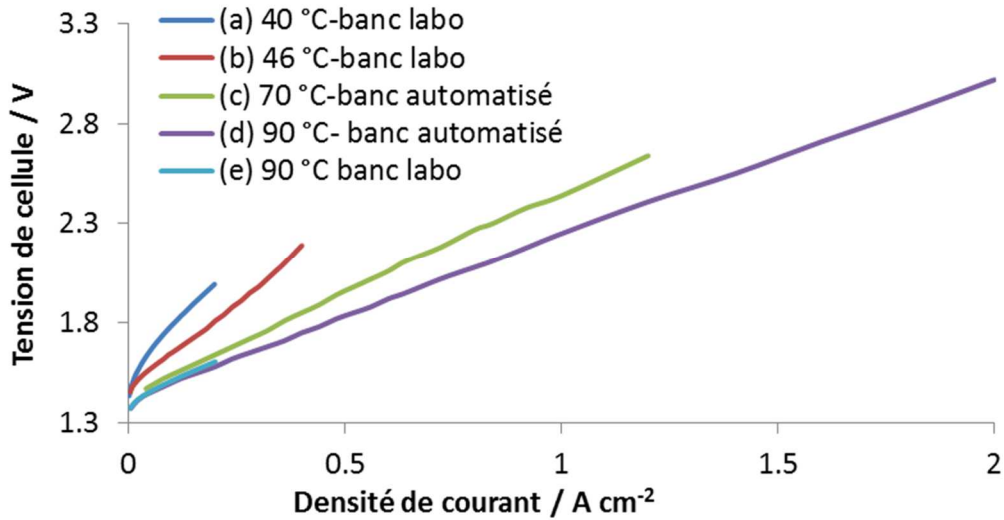
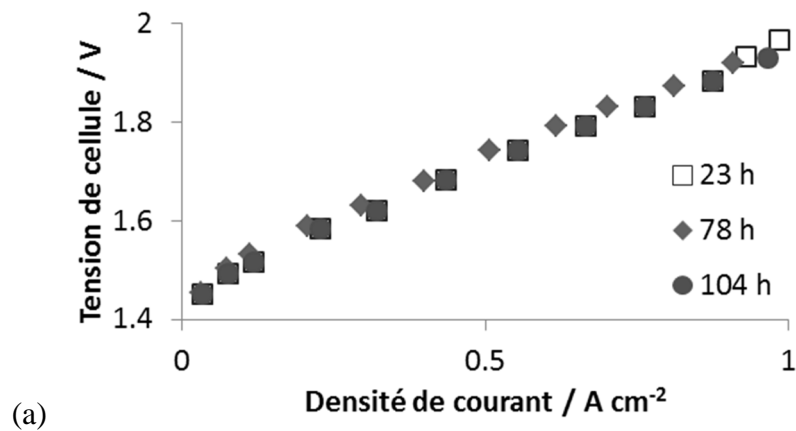


Figure 81: courbes de polarisation d'un AME de référence ($2 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2 - 0,4 \text{ mg cm}^{-2} \text{ Pt}$) - validation du protocole de test.

B.2.2.1.2. Tests réalisés à CETH₂

Bien que les AME aient été montés secs, les capacités du banc de test utilisé ont permis de conditionner les AME à 65 °C et à fortes densités de courant. Les performances des AME d'oxyde d'iridium sont restées stables sur une centaine d'heures de tests (Figure 82-a).

Cependant, cette configuration de test nous a permis de mettre en évidence que l'absence d'hydratation de la membrane avant de la monter dans la cellule est un point critique pour les anodes IrO_2/Ti . La Figure 82-b montre que les performances des AME avec particules de titane se dégradent très rapidement au bout de seulement quelques heures de tests.



(a)

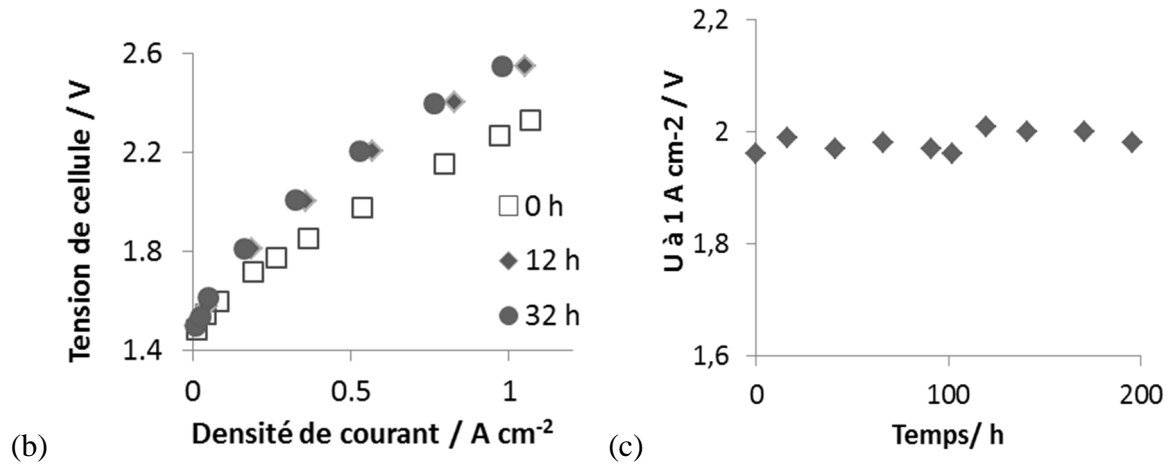


Figure 82: Courbes de polarisation d'un AME (a) avec une anode d'oxyde d'iridium pur ; (b) courbes de polarisation d'un AME avec une anode IrO₂/Ti sans hydratation de la membrane au préalable et (c) Tension de cellule à 1 A cm⁻² d'un AME avec une anode IrO₂/Ti après hydratation pendant 12 h.

Il est important que les particules de titane puissent se réorganiser dans le volume de la couche active pour s'incruster dans les porosités du collecteur de courant de manière à améliorer les contacts électriques. Cette réorganisation est permise seulement lorsque la membrane est suffisamment hydratée. Dans le cas contraire, des particules de titane sont présentes en surépaisseur sous le collecteur de courant. La totalité du courant va passer par ces quelques points et provoquer l'oxydation des particules de titane ; cela augmente la résistance ohmique totale du système et les performances se dégradent au cours du temps.

Le conditionnement et la température des tests restent trop faibles pour que la membrane soit correctement hydratée (voir Figure 81). De plus, au vu de la morphologie de la cellule, certaines parties de l'AME ne sont pas en contact avec le poreux de titane et ne travaillent pas pendant la durée des tests. La Figure 83 met en évidence ces disparités dans le fonctionnement de la couche active.

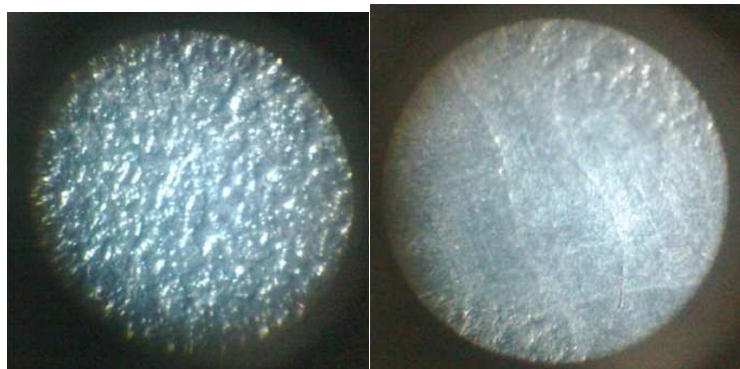


Figure 83: Images de la surface d'une anode IrO₂/Ti après essais montrant les disparités dans le fonctionnement de la couche active (grossissement 50×).

Suite à ces observations, un test a pu être réalisé en montant l'AME préalablement hydratée (stationnement dans l'eau désionisée pendant une nuit). La Figure 82-c présente

l'évolution de la tension de cellule à 1 A cm^{-2} en fonction du temps de cet AME avec particules de titane qui a été monté hydraté.

L'hydratation de la membrane permet non seulement d'améliorer les performances dès le début des tests (baisse de la tension de cellule de 200 mV à 1 A cm^{-2} en montant l'AME hydraté dans la cellule) mais aussi la durée de vie de l'AME : **une tension de cellule stable a été conservée sur plus de 200 h de test** (ce test est toujours en cours au moment de la rédaction).

B.2.2.2. Récapitulatif des performances

Les courbes de polarisation comparant les AMEs grandes surfaces testés à l'UPS avec leurs références correspondantes en 25 cm^2 sont présentées sur la Figure 84. Ne connaissant pas la valeur de la résistance ohmique de la cellule à vide de CETH, la comparaison des performances avec nos cellules 25 cm^2 est impossible ; ces résultats ne seront donc pas présentés.

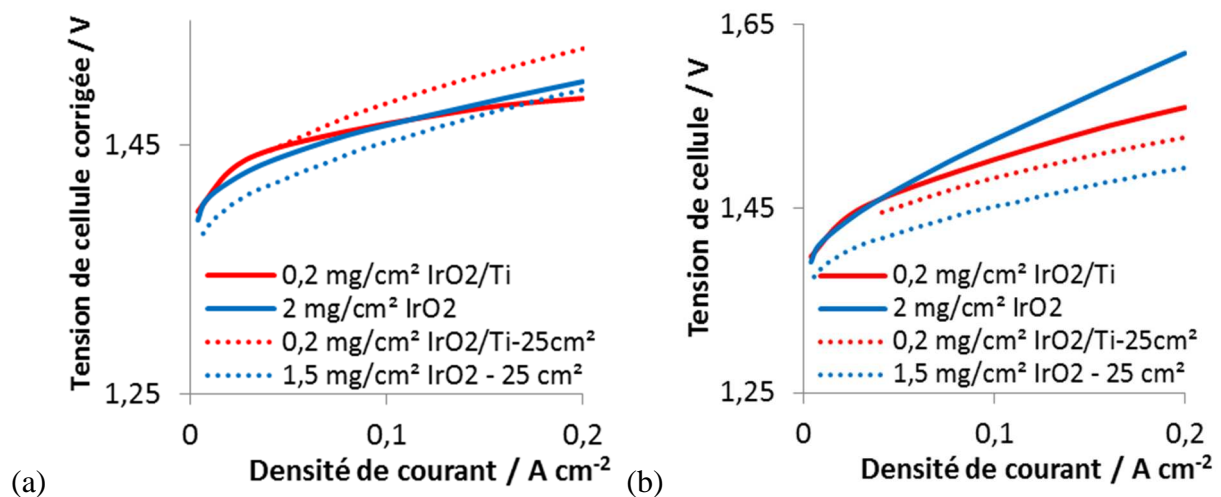


Figure 84: Comparaison des courbes de polarisation IrO₂ pur et IrO₂/Ti en 25 et 250 cm² des AME testés à l'UPS (a) avec et (b) sans correction de la résistance de cellule à vide ; les valeurs utilisées pour correction sur la cellule 250 cm² sont répertoriées dans le Tableau 24: Résistances ohmiques de la cellule à vide en fonction des différentes configurations tandis qu'une valeur fixe de 30 mΩ cm² est utilisée pour corriger les courbes mesurées avec la cellule de 25 cm²)

Nous pouvons constater que la tension de cellule de l'AME avec une anode d'IrO₂/Ti est plus basse que pour l'AME avec une anode de 2 mg cm⁻² IrO₂. Cette différence inattendue dans cette gamme de chargement anodique peut s'expliquer par la valeur de la résistance ohmique de cellule mesurée en fin de test. De façon à comparer avec plus de fiabilité les différents AME, les courbes de polarisation ont été corrigées de la résistance ohmique des cellules à vide (les résistances utilisées pour la correction sont données dans le Tableau 24). Une fois que l'on s'affranchit des problèmes liés à l'utilisation d'une autre cellule de plus

forte résistance ohmique, les performances, autant pour l'anode d'oxyde d'iridium pur que pour celle avec particules de titane, sont comparables.

Il est alors possible de conclure que **le procédé de préparation des électrodes est transposable à l'échelle industrielle**. Ce résultat est particulièrement encourageant dans le cas de l'anode très faiblement chargée en oxyde d'iridium avec le titane comme support de catalyseur.

B.3. Tests d'assemblages membrane électrodes avec une cathode « innovante »

B.3.1. Préparation des assemblages membranes électrodes

Les anodes ont été réalisées au CEA par pulvérisation automatique pour celles d'oxyde d'iridium pur et par pulvérisation manuelle pour celles d'IrO₂/Ti. Les cathodes ont été imprimées à l'UPS directement sur les demi-membranes préparées.

Les différents AME testés qui ont été testés à l'UPS sont présentés dans le Tableau 26. Seule la méthode de préparation (a) décrite dans le Tableau 18 a été utilisée pour préparer les encres cathodiques.

N° AME	Anodes			Cathodes			
	Matériaux	Chargements (en mg cm ⁻² IrO ₂)	% Naf.	% Complexe/ Carbone Vulcan®	Chargements cobalt (en µg cm ⁻² Co)	Eq. platine (en mg cm ⁻² Pt)	% Naf.
4	IrO ₂	1,5	10	48 % complexe/ 30 % Carbone	93	2,9	22
5	IrO ₂	1,5	10	48 % complexe/ 30 % Carbone	9	0,32	22

Tableau 26: Caractéristiques des AME testés à l'UPS.

B.3.1.1. Présentation de l'imprimante utilisée pour le dépôt des cathodes

Les encres catalytiques ont été imprimées à l'aide d'un équipement développé par la société Sono-Tek (ExactaCoat). L'équipement comporte une seringue d'injection dont le piston est commandé par ultrasons (évite que l'encre ne décante). La seringue est remplie manuellement par simple aspiration puis connectée à une pompe elle-même contrôlée par ordinateur. L'encre est pompée à travers une buse (Accumist) vibrant à une fréquence proche des ultrasons créés par un transducteur piézoélectrique. Ces vibrations provoquent l'atomisation de l'encre en un brouillard très fin qui permet de produire un film de gouttes micrométriques permettant de réaliser un dépôt d'épaisseur de 200 nm à 50 µm (ultrasonic spray technique-B. Millington *et al.* / *Journal of Power Sources* 196 (2011) 8500– 8508). La table de dépôt est aspirante afin de maintenir le support sur lequel est déposé le liquide et chauffante (jusqu'à une température de 100 °C environ) pour faciliter l'évaporation des solvants.

De plus, la tête de pulvérisation est robotisée et peut se déplacer suivant les trois axes de l'espace ; de cette manière, de nombreux motifs peuvent être réalisés. Les déplacements sont contrôlés via un logiciel qui permet de définir des coordonnées de points.

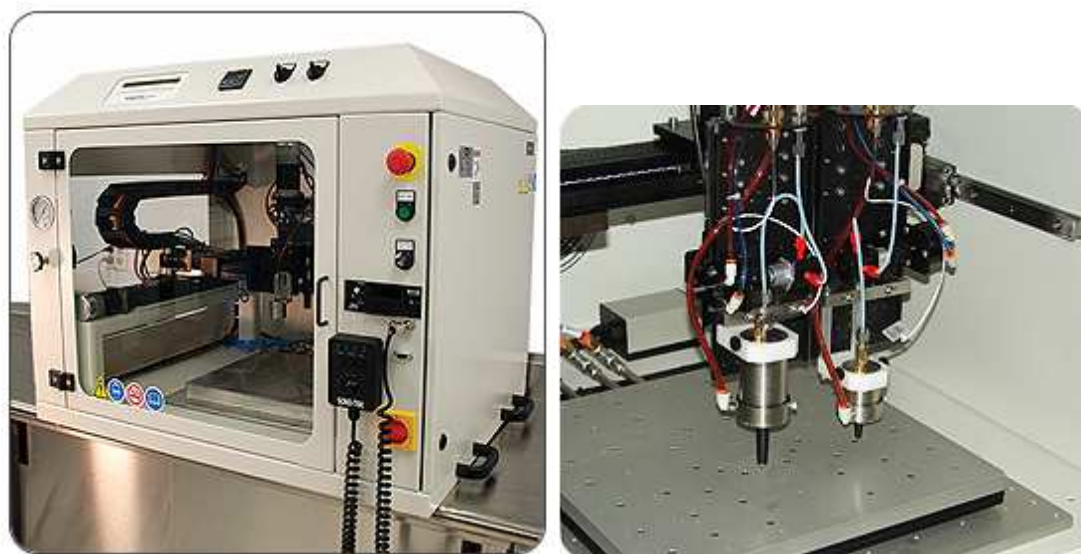


Figure 85: Machine de pulvérisation ultrasonique Exactacoat

B.3.1.2. Dépôt des cathodes

Les encres catalytiques ont été imprimées directement sur la membrane Nafion® ; le problème du gonflement de la membrane avec les solvants contenus dans l'encre se pose alors. Deux stratégies sont possibles pour réaliser les dépôts sur membrane : soit prétraiter la membrane en la faisant gonfler dans le solvant qui servira dans l'encre catalytique (procédé

utilisé à l'UPS), soit évaporer les solvants le plus rapidement possible en maintenant la membrane pour limiter ses variations dimensionnelles.

Sachant que dans notre cas l'impression de la cathode s'est faite sur des demi-AME déjà préparés par transfert, il n'a pas été possible de faire gonfler la membrane au risque de modifier l'anode déjà déposée. Ainsi, nous avons choisi la deuxième solution en utilisant les propriétés aspirante et chauffante de la table de dépôt (60 °C). Il n'a pas été nécessaire d'employer un cache au vu de la précision du dépôt ; la membrane été simplement maintenue sur la table de dépôt avec du ruban adhésif.

L'impression de la couche active directement sur la membrane pose aussi le problème de l'évaluation du chargement en matériau catalytique. En effet, la masse des membranes Nafion® varie en permanence en fonction de la température et de l'humidité relative de l'environnement de travail ; à titre d'exemple, des mesures réalisées au LCPEM ont mis en évidence une incertitude de mesure de $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ d'IrO₂ sur une journée de travail. De plus, lors du dépôt, la membrane va se charger en solvant, rendant encore plus incertaine la pesée. Ainsi, l'évaluation du chargement en catalyseur des couches actives par la mesure « avant/après dépôt » de la membrane Nafion® n'est pas une technique fiable.

Diverses optimisations ont été effectuées concernant la composition de l'encre catalytique (extrait sec et proportions des solvants) et les paramètres de l'imprimante (débit et vitesse de dépôt, hauteur de la buse...); le chargement a été déterminé en mesurant précisément la durée du dépôt.

B.3.2. Résultats des tests réalisés à l'Université de Paris Sud

Nous avons pu tester uniquement deux AME avec une cathode sans platine et une anode d'oxyde d'iridium pur. Les courbes de polarisation non corrigées sont présentées en Figure 86.

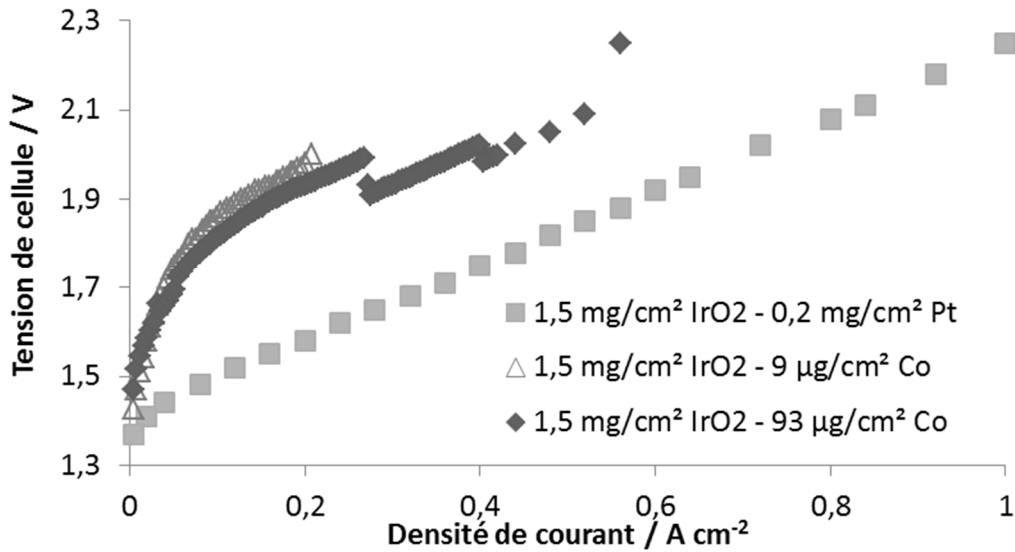


Figure 86: Comparaison des courbes de polarisation à 90 °C des AME avec une cathode de complexe de cobalt supporté sur du carbone; un AME avec une cathode à base de Pt/C est aussi présentée à titre de comparaison.

Comme il a été expliqué précédemment dans l'état de l'art, les complexes moléculaires de cobalt ont besoin d'une activation très longue (plus d'une dizaine de jours). Cette activation est mise en évidence par le décrochage en tension observé pour différentes valeurs de densités de courant. Il est intéressant de noter que cette activation très longue n'est pas visible sur les AME de 25 cm².

Une tension de cellule de 1,92 V est obtenue à 0,2 A cm⁻² et 90 °C. Nous avons obtenu une tension de cellule de 1,66 V à 0,2 A cm⁻² et 90 °C en cellule 25 cm². En corrigeant des résistances ohmiques des cellules à vide (soit 30 mΩ cm² pour la cellule de 25 cm² et 300 mΩ cm² pour la cellule de 250 cm²), nous obtenons des tensions de cellule de 1,65 V et 1,86 V à 0,2 A cm⁻² et 90 °C respectivement pour les AME de 25 et 250 cm². Il est normal que la tension de cellule observée dans la cellule de 250 cm² soit plus élevée que celle dans nos cellules de 25 cm². En effet, l'utilisation d'un poreux de titane en place d'une GDL comme couche de diffusion cathodique conduit à l'augmentation de la résistance de contact couche active/cathode.

La différence entre les courbes de polarisation des AME chargés respectivement à 9 et 93 μg cm⁻² Co ne représente qu'une amélioration de 3 % en tension (performances comparées à 0,1 A cm⁻²) alors qu'il y'a un facteur 10 au niveau du chargement en complexe. Il y a probablement un fort effet lié au fait que la surface développée du carbone a été surestimée. Du coup, le chargement de 93 μg/cm² Co est trop élevé et forme des couches multiples inutiles.

Partie C. Conclusions

Nous avons étudié l'évolution des performances de cinq AME pour une période de test de 1000 h : trois AME avec des anodes d'IrO₂ pur avec des chargements aux extrêmes de la gamme étudiée et deux anodes d'IrO₂/Ti. Les essais réalisés ont permis de mettre en évidence l'intérêt d'utiliser des particules de titane comme support de catalyseur pour des chargements anodiques inférieurs à 0,5 mg cm⁻² IrO₂.

Les avantages sont :

- Diminution de la vitesse de dégradation
- Stabilisation de la couche active
- Diminution de l'agglomération des particules de catalyseur
- Fonctionnement homogène sur toute l'épaisseur de l'électrode (les particules de titane agissent comme un relais du collecteur de courant).

Nous avons obtenu des pentes de dégradation plus fortes pour les AME cyclées à 80 °C. L'oxydation du titane s'aggravant avec la température ¹⁸⁷, cette dégradation plus prononcée peut être due soit :

- à l'oxydation du poreux de titane qui provoque l'augmentation de la résistance de contact collecteur de courant/couche active,
- soit à l'oxydation probable des particules de titane présentes dans l'électrode, ce qui peut conduire à une augmentation de la résistance de contact électrode/collecteur de courant mais aussi à une désactivation du catalyseur en contact avec ces particules et donc à une diminution de la surface active disponible.

Il serait nécessaire de réaliser un test de durabilité à 80 °C sur un AME d'IrO₂ pur fortement chargé de manière à s'affranchir des dégradations liées uniquement à la couche active. L'objectif serait ainsi de déterminer l'impact de l'augmentation de la température sur l'oxydation du poreux de titane.

Des essais intégrant nos électrodes développées au laboratoire ont été réalisés dans des cellules de taille industrielle. Nous avons dû nous adapter à ces cellules de grande surface moins optimisées (inhomogénéité des collecteurs de courant, de l'apport en eau, résistance ohmique de la cellule à vide élevée, ...) et aux limitations des différents bancs de tests (température de fonctionnement peu élevée et/ou alimentation de faible puissance).

Les différences observées entre les tests réalisés dans notre laboratoire, à l'UPS et à CETH₂ nous ont permis de mettre en évidence à quel point l'hydratation de la membrane est un élément critique en électrolyse PEM. Le point clef est d'immerger l'AME dans de l'eau déionisée pendant au minimum 12 h avant de le monter dans la cellule. En corrigeant les valeurs mesurées des surtensions liées à la résistance ohmique de la cellule à vide, nous avons

pu obtenir des performances comparables à celles obtenues en cellule de petite surface. Il est alors possible de conclure que **le procédé de préparation des électrodes est transposable à l'échelle industrielle**. Ce résultat est particulièrement encourageant dans le cas de l'AME avec une anode très faiblement chargée en oxyde d'iridium avec le titane comme support de catalyseur et pour celui avec une cathode sans platine à base de complexe de cobalt.

Une configuration de cellule plus optimisée avec de nouveaux joints et des poreux neufs permettrait de réduire la très forte résistance ohmique du système et donc d'améliorer les performances.

Conclusions et perspectives

L'objectif de ce travail était de développer des nouveaux matériaux d'électrodes dans le but de diminuer la quantité de métaux nobles présente dans les assemblages membrane électrodes des électrolyseurs PEM. Notre démarche a été essentiellement tournée vers l'élaboration d'anodes pour le dégagement d'oxygène pour lesquelles le chargement en catalyseurs est le plus élevé. Nous avons aussi réalisé quelques tests préliminaires dans le but de remplacer les métaux nobles à la cathode.

Dans le souci d'assurer une large assise à ce travail, une base de données sur les matériaux d'anodes et de cathodes a d'abord été constituée. L'analyse des problèmes à résoudre, conduite à partir de la bibliographie, a orienté les recherches vers le développement d'anodes à base de particules d'oxyde d'iridium et de titane. Nous avons choisi sciemment des tailles de particules de titane élevées de manière à conserver une bonne conduction électronique malgré la formation d'une couche passivante de TiO_2 à la surface de ces particules.

Les objectifs de cette thèse étaient d'abord d'évaluer l'utilisation du catalyseur anodique et de réduire son chargement, sans perte notable de performances électrochimiques, puis d'étudier les couches actives en présence de particules de titane dans cette zone où les performances se dégradent.

Treize anodes d'oxyde d'iridium pur ont été fabriquées par pulvérisation automatique sur une large gamme de chargements, de $0,1 \text{ mg cm}^{-2}$ à $2,2 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$, afin d'évaluer précisément l'effet du chargement en oxyde d'iridium sur les performances des électrolyseurs et de définir la zone d'étude où un support de catalyseur est nécessaire. L'évolution des performances selon le chargement a permis de mettre en évidence la présence d'un chargement anodique seuil de $0,5 \text{ mg}_{\text{IrO}_2} \text{ cm}^{-2}$ au-delà duquel la tension de cellule n'est plus dépendante du chargement ($1,72 \text{ V}$ ont été obtenus à 1 A cm^{-2} , $80 \text{ }^\circ\text{C}$, Patm et membrane Nafion[®] 115). En dessous de cette valeur, la percolation des particules d'iridium n'est plus assurée et les performances se dégradent rapidement.

Des anodes à base d'oxyde d'iridium et de particules de titane ($50 \text{ wt.}\% \text{ IrO}_2/\text{Ti}$) ont été fabriquées par pulvérisation manuelle ; la gamme de chargement a été choisie par rapport aux résultats obtenus sur des anodes d'oxyde d'iridium pur, soit $< 0,5 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$. Grâce à l'utilisation de particules de titane dans les couches actives anodiques, **nous avons pu conserver de bonnes performances jusqu'à des chargements aussi faibles que $0,1 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$, soit une réduction d'un facteur 10 par rapport aux taux généralement employés dans la littérature** ($1,73 \text{ V}$ ont été obtenus à 1 A cm^{-2} , $80 \text{ }^\circ\text{C}$, Patm et membrane Nafion[®] 115).

Les observations tirées des images MEB nous ont permis de mieux comprendre l'origine de cette amélioration. Lorsque la taille des particules de titane est supérieure à

l'épaisseur de l'électrode, ces particules dépassent de la couche active et vont pouvoir s'intégrer dans les porosités du collecteur de courant et ainsi améliorer les contacts électriques couche active/collecteur de courant. Ces grosses particules de titane agissent en quelque sorte comme un relais du collecteur de courant ce qui permet d'améliorer la conduction dans l'épaisseur de la couche active. **L'utilisation de grosses particules de titane permet d'améliorer la conductivité volumique et surfacique de l'électrode.** Le choix de la taille des particules est donc crucial : suffisamment grosses pour dépasser de la couche active mais suffisamment petites pour s'intégrer dans les porosités du collecteur de courant.

L'utilisation de particules de titane comme support de catalyseur pour des chargements anodiques inférieurs à $0,5 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$ s'est aussi révélée être un avantage dans les tests de durabilité. La diminution de la pente de dégradation observée est liée à la stabilisation de la couche active et à la diminution de l'agglomération des particules de catalyseur (et donc à une moindre dégradation de la surface active disponible). De plus, le fait que les grosses particules de titane traversent de part en part la couche active et soient en contact direct avec le poreux permet à l'ensemble des particules de catalyseur de travailler uniformément.

Par ailleurs, en couplant deux méthodes électrochimiques (courbe de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique) nous avons pu proposer un mécanisme de la RDO sur nos électrodes. A forte densité de courant, pour nos AME IrO_2/Ti , il semblerait que la diffusion de l'oxygène à travers la couche active limite aussi la vitesse de la réaction. Il est alors possible que les tailles de particules utilisées soient trop importantes et bloquent les chemins d'évacuation du gaz produit et le transport de l'eau jusqu'aux sites réactionnels.

Nous avons aussi eu la chance de pouvoir tester nos électrodes « innovantes » sur des cellules de taille industrielle. Le changement d'échelle induit plusieurs problèmes comme l'inhomogénéité des cellules (qui conduit à une forte résistance ohmique de la cellule à vide), une mauvaise distribution de l'apport en eau et des limitations liées à la puissance des alimentations ou aux températures de fonctionnement. **Nos anodes IrO_2/Ti peuvent être utilisées dans l'industrie à l'unique condition que les AME soient hydratés au préalable** (prérequis pour que les particules de titane puissent se réarranger à la surface de la couche active). En corrigeant de la résistance ohmique de la cellule à vide, nous avons pu obtenir des performances comparables à celles obtenues en cellule de petite surface. Ce résultat est particulièrement encourageant dans le cas de l'anode très faiblement chargée en oxyde d'iridium avec le titane comme support de catalyseur.

Au vu des résultats obtenus, il est possible d'envisager les perspectives suivantes pour la poursuite de ces travaux sur les anodes des électrolyseurs PEM :

- l'optimisation de la taille des particules de titane de manière à améliorer le contact avec le collecteur de courant tout en optimisant l'évacuation des gaz produits ;
- la réalisation d'autres tests de durabilité de manière à évaluer l'impact de l'oxydation du titane (du poreux de titane et des particules incluses dans la couche active) sur la dégradation des performances lors des tests de durabilité ;
- le test de nos électrodes dans des cellules de taille industrielle optimisée ;

- ou encore, le développement d'encre IrO_2/Ti utilisables pour déposer les anodes avec un procédé d'impression industriel comme la sérigraphie.

Pour poursuivre dans notre optique de produire des AME à coût réduit avec un taux très faible de métaux nobles, nous avons aussi envisagé de remplacer le platine à la cathode par des complexes moléculaires. Nous avons réalisé quelques tests préliminaires sur des AME avec une cathode sans platine à base de complexe de cobalt. Ce complexe présente une activité certes inférieure à celle du platine, mais les performances obtenues sont encourageantes (2,1 V ont été obtenus à 1 A cm^{-2} , $80 \text{ }^\circ\text{C}$, P_{atm} et membrane Nafion[®] 115). **Il est alors possible d'envisager de remplacer le platine par des catalyseurs bon marché dans les électrolyseurs de technologie PEM.** Un seul test a pu être réalisé avec un AME présentant une anode et une cathode « innovantes », avec un chargement total en métaux nobles de $0,25 \text{ mg cm}^{-2}$. Nous avons obtenu une tension de cellule de 2,2 V à 1 A cm^{-2} et $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Il nous a été impossible de tester cet AME à de plus fortes densités de courant. De nombreuses optimisations concernant l'efficacité et l'accessibilité de ce catalyseur doivent être réalisées avant de pouvoir envisager l'utilisation d'AME avec un taux en métaux nobles très fortement réduit dans l'industrie : on peut citer l'utilisation d'un support carboné de plus grande surface spécifique ou encore l'augmentation du ratio complexe/carbone.

Annexe 1 : Récapitulatif des performances des électrolyseurs PEM présentées dans la littérature

Ref	Catalyseur anodique	Catalyseur cathodique	Chargement anodique mg cm ⁻²	Chargement cathodique mg cm ⁻²	Membrane	Collecteur de courant anodique	Collecteur de courant cathodique	Surface de cellule	Tension de cellule à 1 A cm ⁻²
203	RuO ₂	Pt black	4	4	N.			50	1,73
167	Ir	Pt	0,2	1	N.117	Grille Pt	Grille Pt	2,3	1,76
204	Pt	Pt	0,2	0,2	N.117			5,3	2,01
40	Pt	Pt	1	1	N.			5	2,13
205	IrO ₂	Pt black	3	3	PFSA	Poreux Ti	Poreux Ti	50	1,59
168	IrO ₂	Pt black	3	0,5	PFSA	Pt/ Poreux Ti	Au/SS	50	1,53
169	IrO ₂	Pt black	4	3	PFSA	Pt/ Poreux Ti	Au/C	2500	1,56
206	IrO ₂	Pt black	0,5	0,5	N.115	Papier C	Papier C	5	1,78
207	Pt/Ir black	Pt/Ir black	4	4	N.115			10	1,8
170	Pt/Ir	Pt	4	1	N.117	Pt/ Poreux Ti	Pt/ Poreux Ti	25	1,75
159	IrO ₂	10 wt.% Pt/C	2	0,4	N.	Poreux Ti	Poreux Ti	5	1,65
75	IrO ₂	20 wt.% Pt/C	2	0,4	N.115	Poreux Ti	Poreux Ti		1,65
75	40%Sn/Ir	20 wt.% Pt/C	1,2	0,4	N.115	Poreux Ti	Poreux Ti		1,7
75	80%Sn/Ir	20 wt.% Pt/C	0,4	0,4	N.115	Poreux Ti	Poreux Ti		1,81
208	Ir _{0,6} Ru _{0,2} Ta _{0,2} O ₂	20 wt.% Pt/C	1,6	0,4	N.115	Poreux Ti	Poreux Ti		1,6
208	Ir _{0,6} Ru _{0,4} O ₂	20 wt.% Pt/C	1,6	1,4	N.115	Poreux Ti	Poreux Ti		1,57
162	Pt/IrO ₂	30 wt.% Pt/C	3	0,5	N.115	Grille Ti	C Toray		1,66
166	IrO ₂	Pt black	2	2,5	N.115	Au/papier C	C Toray		1,6
162	Ir black	30 wt.% Pt/C	3	0,5	N.112	C Toray	C Toray		1,72
162	Ru	30 wt.% Pt/C	3	0,5	N.112	C Toray	C Toray		1,8
162	IrO ₂	30 wt.% Pt/C	3	0,5	N.112	C Toray	C Toray		1,66
162	IrO ₂	30 wt.% Pt/C	3	0,5	N.112	C Toray	C Toray		1,62
162	RuO ₂	30 wt.% Pt/C	3	0,5	N.112	C Toray	C Toray		1,65
162	Ir _{0,5} Ru _{0,5} O ₂	30 wt.% Pt/C	3	0,5	N.112	C Toray	C Toray		1,65
209	IrO ₂	30 wt.% Pt/C	5	0,8	N.115	Poreux Ti	Poreux Ti	5	1,78
163	IrO ₂	30 wt.% Pt/C	1,5	0,5	N.1035	C Toray	C Toray	5	1,67
163	Ir _{0,8} Ru _{0,2} O ₂	30 wt.% Pt/C	1,5	0,5	N.1035	C Toray	C Toray	5	1,7
163	Ir _{0,6} Ru _{0,4} O ₂	30 wt.% Pt/C	1,5	0,5	N.1035	C Toray	C Toray	5	1,68
163	Ir _{0,4} Ru _{0,6} O ₂	30 wt.% Pt/C	1,5	0,5	N.1035	C Toray	C Toray	5	1,65
163	Ir _{0,2} Ru _{0,8} O ₂	30 wt.% Pt/C	1,5	0,5	N.1035	C Toray	C Toray	5	1,63
163	RuO ₂	30 wt.% Pt/C	1,5	0,5	N.1035	C Toray	C Toray	5	1,63
88	Ir _{0,4} Ru _{0,6} O ₂	30 wt.% Pt/C	1,5	0,5	N.1035	C Toray	C Toray	5	1,65
88	Ir _{0,4} Ru _{0,6} Mo _x O _y	30 wt.% Pt/C	1,2	0,5	N.1035	C Toray	C Toray	5	1,61

Annexe 1: Récapitulatif des performances des électrolyseurs PEM présentées dans la littérature

39	IrO ₂	30 wt.% Pt/C	5	0,8	N.115	Grille Ti	ELAT		1,9
39	IrO ₂	30 wt.% Pt/C	5	0,8	N.TiO2	Grille Ti	ELAT		1,71
210	Ir black	20 wt.% Pt/C	5	1,5	N.			4	1,68
210	Ir black	20 wt.% Pt/C	5	1,5	Speek			4	1,8
165	Ru _{0,7} Ir _{0,3} O ₂	20 wt.% Pt/C	2,5	0,5	N.117	C Toray	C Toray		1,7
165	Ru _{0,7} Ir _{0,3} O ₂	20 wt.% Pt/C	2,5	0,5	N.117	C Toray	C Toray		1,63
165	Ru _{0,7} Ir _{0,3} O ₂	20 wt.% Pt/C	2,5	0,5	N.117	C Toray	C Toray		1,66
165	Ru _{0,7} Ir _{0,3} O ₂	20 wt.% Pt/C	2,5	0,5	N.117	C Toray	C Toray		1,6
164	IrO ₂ /SnO ₂	40 wt.% Pt/C	1,5	0,5	N.212	Tissu C	Tissu C		1,57
211	IrO ₂	40 wt.% Pt/C	0,5	0,5	N.212	Fibre Ti	C Toray	4	1,675
211	IrO ₂	40 wt.% Pt/C	1	0,5	N.212	Fibre Ti	C Toray	4	1,625
211	IrO ₂	40 wt.% Pt/C	1,5	0,5	N.212	Fibre Ti	C Toray	4	1,58
211	IrO ₂	40 wt.% Pt/C	2	0,5	N.212	Fibre Ti	C Toray	4	1,575
211	IrO ₂	40 wt.% Pt/C	3	0,5	N.212	Fibre Ti	C Toray	4	1,575
103	IrPt/TiO ₂	Pt black	1	0,5	N.212	Ir/TiN	Papier C	5	1.616
99	20 wt.% Ir/TiC	Pt black	0.3	1	N.112	Feuille Ti	Papier C	20	1.87
105	1:2 IrO ₂ /SnO ₂	40 wt.% Pt/C	1	0.2	N.212	Tissu C	Tissu C		1.66
107	20 wt.% Ir/ATO	Pt	0.65		N115		Papier C	1	2
108	IrO ₂	40 wt.% Pt/C	0.7	0.7	Aquivion®	Ta/acier	Tissu C	10	1.671
108	IrO ₂ /SnO ₂	40 wt.% Pt/C	0.7	0.7	Aquivion®	Ta/acier	Tissu C	10	1.635
108	IrO ₂ /ATO	40 wt.% Pt/C	0.7	0.7	Aquivion®	Ta/acier	Tissu C	10	1.607
108	IrO ₂ /SnP-ATO	40 wt.% Pt/C	0.7	0.7	Aquivion®	Ta/acier	Tissu C	10	1.585
113	67 wt.% IrO ₂ /Ebonex	30 wt.% Pt/C	1	1	N.115	Grille Ti	Tissu C		2.31
113	67 wt.% IrO ₂ /Ti _n O _{2n-1}	30 wt.% Pt/C	1	1	N.115	Grille Ti	Tissu C		1.898

Annexe 2 : La Voltampérométrie Cyclique

Nous avons déjà décrit le principe de la voltampérométrie cyclique dans le chapitre 2.

Cependant, l'analyse des voltampérogrammes du complexe de cobalt nécessite quelques précisions supplémentaires.

Principe

En voltampérométrie, un balayage en temps du potentiel est imposé à l'interface électrode/électrolyte et la réponse en courant est enregistrée. Lorsque le balayage de potentiel est effectué de manière cyclique entre deux bornes, on parle de voltampérométrie cyclique.

En pratique, les caractéristiques d'un voltampérogramme cyclique sont définies par les valeurs du potentiel initial, intermédiaire, final et par la vitesse de balayage v_b .

Le courant total mesuré est la somme de deux contributions : le courant capacitif i_c et le courant faradique i_f . Le courant capacitif est dû à la charge de la capacité de double couche interfaciale. Il dépend de la vitesse de balayage, de la composition du milieu et de la nature de l'électrode. Le courant faradique (transfert de charge) est le résultat de la réaction d'oxydo-réduction ayant lieu à la surface de l'électrode. La relation courant-tension interfaciale est influencée par différents facteurs :

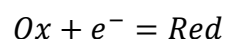
- la concentration de l'espèce électroactive en solution ;
- la cinétique du transport par diffusion Fickienne (transfert de masse) de l'espèce électroactive de la solution à la surface de l'électrode et vice versa ;
- la cinétique du transfert électronique à la surface de l'électrode ;
- les réactions chimiques possibles précédant ou suivant le transfert électronique ;
- la vitesse de balayage de potentiel.

Les processus électrochimiques étant des mécanismes à étapes multiples en série, la cinétique totale est fixée par l'étape cinétiquement limitante.

Interprétation des voltampérogrammes ¹⁴³

Transfert d'électron simple

Considérons une réaction de transfert mono-électronique :



Eq.64

La Figure 87 montre l'allure générale d'un voltampérogramme obtenu lors d'une expérience type ²¹². Le voltampérogramme est tracé selon la convention de signe américaine, avec un courant cathodique positif et un courant anodique négatif. Ce voltampérogramme a été obtenu en utilisant une électrode de travail en platine, une solution aqueuse de 6mM de $K_3Fe(CN)_6$, contenant 1 M de KNO_3 utilisé comme électrolyte support.

Différentes plages de potentiel sont à distinguer :

- Entre (a) et (f), c'est le balayage de potentiel "aller" qui correspond à la réduction de Ox en Red. Entre (a) et (b) on observe un courant nul car le potentiel ne correspond à aucun potentiel d'oxydo-réduction des espèces en solution.
- A partir de (b), le potentiel devient suffisamment négatif, la réduction de l'espèce Ox en Red a lieu, le courant, appelé courant cathodique dans ce cas, est le résultat du transfert d'électron ayant lieu à la surface de l'électrode. Ce courant augmente rapidement jusqu'à ce que la concentration de l'espèce Ox à la surface de l'électrode s'annule. Nous observons alors un courant maximal, appelé courant de pic cathodique ($i_p c$) associé à un potentiel de pic cathodique (E_{pc}) au point (d).
- Entre (d) et (f), le courant diminue car la solution avoisinante de l'électrode s'épuise en espèce Ox. Le courant est alors contrôlé par la diffusion de l'espèce Ox de la solution vers la surface de l'électrode. Le sens de balayage du potentiel est inversé à partir de (f).
- A partir de (f), le potentiel commence à augmenter mais il reste suffisamment négatif pour réduire l'espèce Ox. Le courant cathodique n'est pas nul.
- Entre (h) et (k), le potentiel est suffisamment positif pour provoquer l'oxydation de l'espèce Red accumulée au voisinage de l'électrode lors du balayage aller. Cette oxydation est la cause du courant anodique qui atteint sa valeur maximale i_{pa} au potentiel E_{pa} correspondant.
- A partir de (j), la solution au voisinage de l'électrode s'appauvrit en espèce Red et le courant anodique diminue. Le balayage de potentiel se termine quand le potentiel final revient à la même valeur que le potentiel de début de cycle.

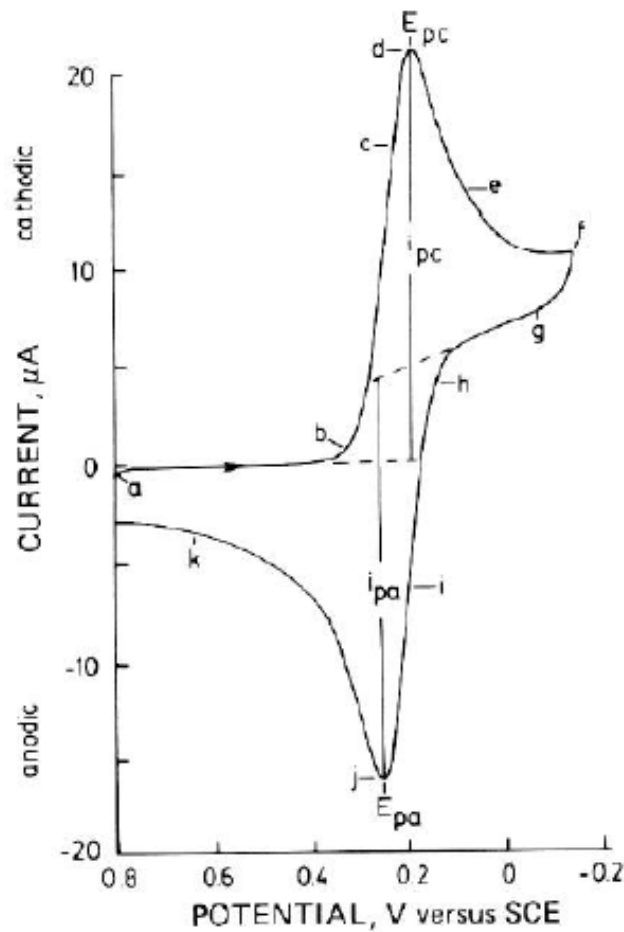


Figure 87: Allure générale d'un voltampérogramme cyclique selon ²¹²

Systeme rapide

Considérons la réaction générale Eq.64. Lorsque le transfert d'électron est rapide, la cinétique est sous contrôle de la diffusion de l'espèce électroactive. Les concentrations des espèces Ox et Red à la surface de l'électrode sont données par la loi de Nernst :

$$\frac{C_{Ox}^*}{C_{Red}^*} = \exp\left(\frac{nF}{RT}(E - E^0)\right) \quad \text{Eq.65}$$

Les caractéristiques d'un système rapide sont :

- $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 56,5/n$ (mV à 25 °C), indépendant de v_b
- E_{pa} et E_{pc} sont indépendants de v_b
- $E_p - E_{p/2} = 56,5/n$ (mV à 25 °C)
- $i_{pa}/i_{pc} = 1$
- i_p varie en $v_b^{1/2}$ selon l'équation :

$$i_p = -(2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} D_{Ox}^{1/2} v_b^{1/2} C_{Ox}^{sol} \quad \text{Eq.66}$$

D désigne le coefficient de diffusion en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, C_{Ox}^{sol} la concentration de l'espèce Ox en solution en mol cm^{-3} et $v_b^{1/2}$, la vitesse de balayage en V s^{-1} .

Systeme lent

Lorsque la cinétique du transfert électronique est lente, la cinétique totale est contrôlée par le transfert de charge. La relation courant-potentiel $i = f(E)$ est décrite par la loi de Butler-Volmer. Dans ce cas, les caractéristiques du système sont :

- E_{pa} et E_{pc} sont fonction de v_b ;
- $E_p = f(\log(v_b))$ est une droite de pente $0,030/n$ (en V)
- E_p augmente avec v_b
- $E_p - E_{p/2} = 47,7/n$ (mV à 25 °C)
- i_p varie en $v_b^{1/2}$ selon l'équation :

$$i_p = -(2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} D_{Ox}^{1/2} v_b^{1/2} C_{Ox}^{sol} \quad \text{Eq.67}$$

- $i_{pa}/i_{pc} \neq 1$ (ou pas de pic de retour)

Systeme quasi-rapide

Dans ce cas, la forme du voltampérogramme est intermédiaire entre les deux situations précédentes. Elle dépend en même temps de la réaction de transfert de charge et de la diffusion :

- i_p augmente avec v_b , mais n'est pas proportionnelle à $v_b^{1/2}$
- $i_{pa}/i_{pc} = 1$ pour $\alpha = 0,5$
- E_{pc} se déplace vers les valeurs négatives lorsque v_b augmente
- $E_p = E_{pa} - E_{pc}$ est supérieur à $59/n$ (mV) et augmente avec v_b

Annexe 3 : Mesure des surfaces cathodiques à l'aide d'une électrode de référence interne (ERH)

Cette annexe présente la cellule de 5 cm² utilisée pour les mesures des surtensions anodiques et cathodiques.

Mesure des surfaces cathodiques

Pour déterminer la surface active des électrodes, une des deux couches actives est balayée en hydrogène et constitue l'électrode de référence et la contre électrode, tandis que l'autre est balayée par de l'azote et correspond à l'électrode de travail.

Les mesures des surfaces anodiques sont aisées puisque la cathode de Pt/C balayée en hydrogène constitue une électrode de référence avec potentiel fixe de 0 V vs. ERH (électrode réversible à hydrogène).

Pour mesurer les voltampérogrammes des cathodes, l'anode est balayée en hydrogène et constitue l'électrode de référence et la contre électrode tandis que la cathode, balayée en azote, est l'électrode de travail. La Figure 88 présente un voltampérogramme typique obtenu avec cette configuration. Les bornes en potentiel [-1,45 V ; 0,25 V] ont été choisies de manière à obtenir la forme typique d'un voltampérogramme d'une cathode à base de carbone platiné¹⁷⁵.

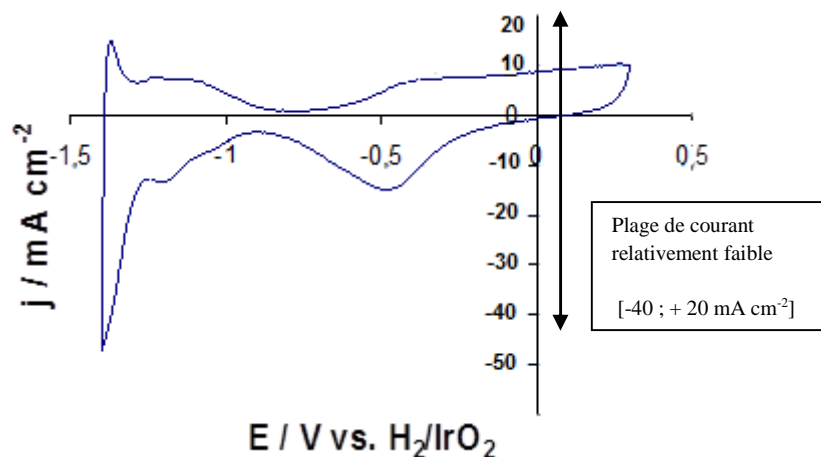


Figure 88: Voltampérogramme d'une cathode d'un électrolyseur PEM obtenu à 20 mV s⁻¹

Sur cette plage de potentiel, les courants mesurés sont compris entre - 40 et 20 mA cm⁻².

La Figure 89 montre l'évolution du potentiel de l'anode balayée en hydrogène (électrode de référence dans le montage des mesures des voltampérogrammes cathodique) sur cette gamme de courant. Avec un ΔE d'environ 800 mV, l'anode balayée en H_2 ne constitue clairement pas une bonne électrode de référence.

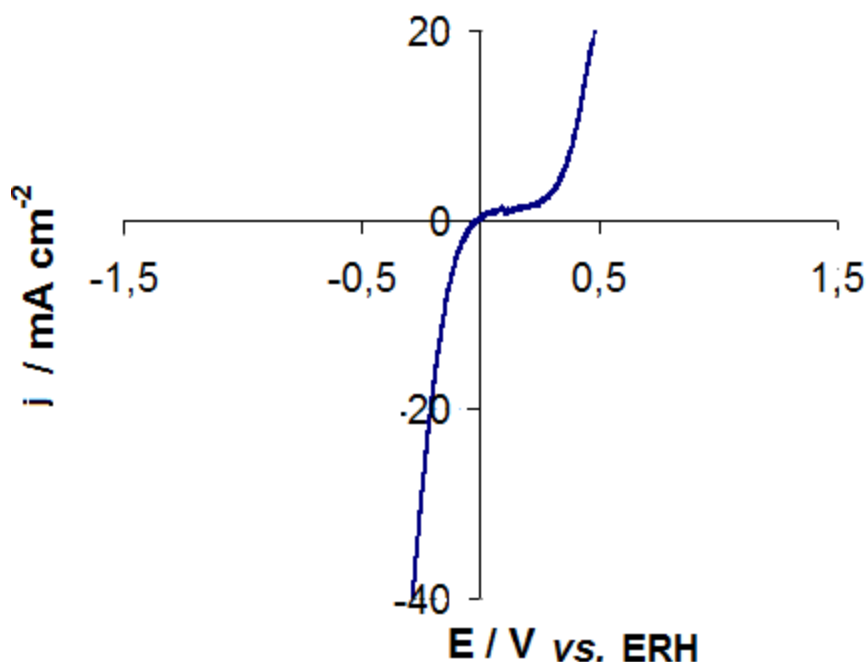


Figure 89 : Zoom sur la plage de courant typique d'un voltampérogramme d' IrO_2 balayé en H_2 à 20 mV s^{-1} ; WE : H_2 /anode, CE+Réf : N_2 /cathode. La mesure est effectuée entre l'anode et l'électrode de référence interne.

Par la suite, pour mesurer les voltampérogrammes des cathodes, la tension de cellule a été mesurée par rapport à l'électrode de référence interne. Le montage expérimental utilisé est décrit par la Figure 20 : l'anode balayée en H_2 est la contre électrode, la cathode balayée en N_2 est l'électrode de travail et la tension est mesurée par rapport à l'électrode de référence interne.

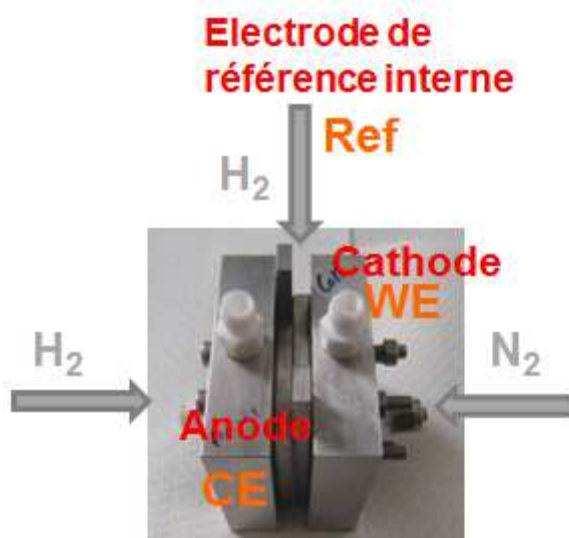


Figure 90: Schéma du dispositif de mesure des surfaces actives cathodiques avec l'électrode de référence interne.

Un exemple de voltampérogramme mesuré par rapport à l'électrode de référence interne est montré sur la Figure 91.

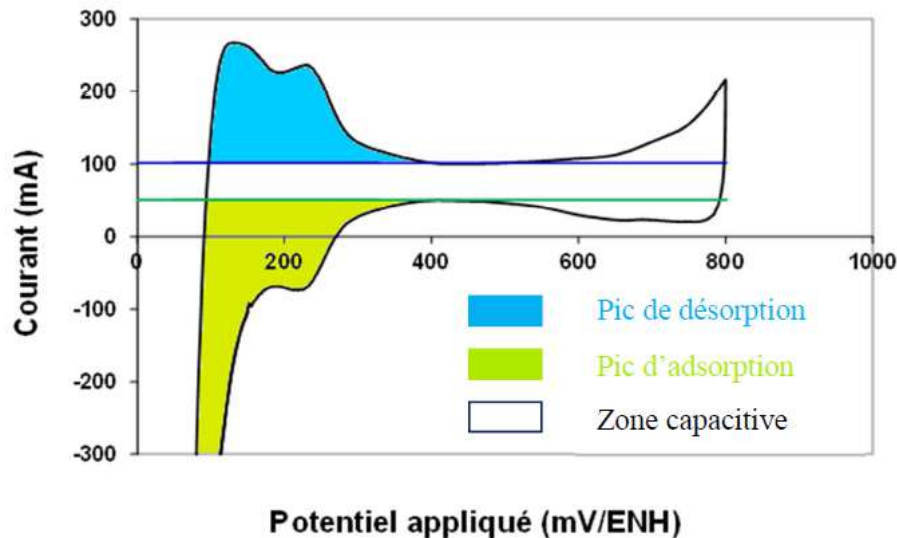
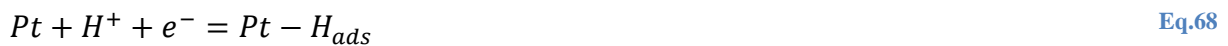


Figure 91 : Voltampérogramme mesuré par rapport à une électrode de référence interne.

Les phénomènes d'adsorption/désorption se déroulent dans une zone de potentiel comprise typiquement entre 0,05 V et 0,4 V vs. ERH. Lors du balayage dans le sens cathodique, les protons provenant du ionomère sont adsorbés à la surface des sites catalytiques de platine selon l'équation :



Lors du balayage en sens inverse, la réaction inverse se produit et les protons sont désorbés des sites de platine, libérant un nombre d'électrons identiques au nombre de sites de platine dans le circuit externe.

Les pics d'adsorption et de désorption de l'hydrogène, noté H_{UPD} (« Hydrogen Under Potential Deposition ») sont visibles sur le voltampérogramme de la Figure 91, respectivement en bleu et vert. Entre les deux, on peut observer la zone capacitive liée à la charge et à la décharge de la double couche électrochimique se comportant comme un condensateur.

La surface active potentielle de platine est liée à la quantité d'électricité correspondant à la sorption ou la désorption des protons, ou coulométrie d'adsorption ($Q_{H_{ads}}$) et de désorption ($Q_{H_{dés}}$) mesurées expérimentalement. Comme il est usuel de mesurer la charge lors de la désorption, la surface active de platine s'exprime par :

$$S_{Pt} = \frac{Q_{H_{dés}}}{Q_{Pt}} \quad \text{Eq.69}$$

Où Q_{Pt} est la charge spécifique du platine (en $C\ cm^{-2}$), qui correspond à la charge faradique moyenne associée à la désorption d'une monocouche d'hydrogène sur le platine. La valeur de $210\ \mu C\ cm^{-2}$ est couramment utilisée en faisant l'hypothèse que cette valeur obtenue pour l'adsorption complète sur platine massif polycristallin est applicable aux matériaux nanodispersés de type Pt/C²¹³.

De plus, la valeur $Q_{H_{dés}}$ est calculée à partir de l'aire du cycle et de la vitesse de balayage en potentiel :

$$Q_{H_{dés}} = \int Idt = \frac{\int IdU}{v_b} = \frac{A}{v_b} \quad \text{Eq.70}$$

Avec

- I : intensité du courant (A)
- t : temps (s)
- U : potentiel (V)
- v_b : vitesse de balayage ($V\ s^{-1}$)
- A : aire du pic de désorption mesuré par coulométrie (A V)

La surface potentiellement active de platine est finalement calculée par la relation suivante :

$$S_{Pt} = \frac{A}{v_b Q_{Pt}} \quad \text{Eq.71}$$

Les paramètres importants à prendre en compte lors de la mesure sont :

- le potentiel minimum E_{min}
- le potentiel maximum E_{max}
- la vitesse de balayage

Les réactions d'adsorption et de désorption décrites ci-dessus étant observables en régime transitoire, la vitesse de balayage est choisie suffisamment élevée, ici $20\ mV\ s^{-1}$. Le choix de la limite inférieure en potentiel est également important et doit correspondre au potentiel où l'on a effectivement adsorbé une monocouche complète de protons. Si ce potentiel est trop élevé, la monocouche n'est pas complète et s'il est trop bas, on peut descendre en dessous du potentiel de réduction des protons, ce qui conduit à un dégagement de H_2 et à un courant additionnel faisant surestimer $Q_{H_{dés}}$. Généralement, la valeur choisie pour E_{min} est de $0,05\ V\ vs.\ ERH$ dans la littérature.

Annexe 4 : Répertoire des AME testés

	ANODE				CATHODE		
	N°	Catalyseur	% Naf.	Chargement mg cm ⁻²	Catalyseur	% Naf.	Chargement mg cm ⁻²
AME IrO₂ pur	1	IrO ₂	10	0,1	46 wt.% Pt/C	26	0,2
	2	IrO ₂	10	0,23	46 wt.% Pt/C	26	0,2
	3	IrO ₂	10	0,32	46 wt.% Pt/C	26	0,2
	4	IrO ₂	10	0,4	46 wt.% Pt/C	26	0,2
	5	IrO ₂	10	0,683	46 wt.% Pt/C	26	0,2
	6	IrO ₂	10	0,71	46 wt.% Pt/C	26	0,2
	7	IrO ₂	10	0,794	46 wt.% Pt/C	26	0,2
	8	IrO ₂	10	0,98	46 wt.% Pt/C	26	0,2
	9	IrO ₂	10	1,21	46 wt.% Pt/C	26	0,2
	10	IrO ₂	10	1,24	46 wt.% Pt/C	26	0,2
	11	IrO ₂	10	1,67	46 wt.% Pt/C	26	0,2
	12	IrO ₂	10	1,71	46 wt.% Pt/C	26	0,2
	13	IrO ₂	10	2,2	46 wt.% Pt/C	26	0,2
	14	IrO ₂	10	2,6	46 wt.% Pt/C	26	0,2
AME anode innovante IrO₂/Ti	15	50 wt.%	10	0,17	46 wt.% Pt/C	26	0,2
	16	IrO ₂ /Ti	10	0,22	46 wt.% Pt/C	26	0,2
	17	-	10	0,2	46 wt.% Pt/C	26	0,2
	18	(identique)	10	0,22	46 wt.% Pt/C	26	0,2
	19	-	10	0,69	46 wt.% Pt/C	26	0,2
	20	-	10	0,28	46 wt.% Pt/C	26	0,2
	21	-	10	0,67	46 wt.% Pt/C	26	0,2
	22	-	10	0,48	46 wt.% Pt/C	26	0,2
	23	-	11,9	0,27	46 wt.% Pt/C	26	0,2
	24	-	11,8	0,16	46 wt.% Pt/C	26	0,2
	25	-	9,9	0,22	46 wt.% Pt/C	26	0,2
	26	-	11,8	0,13	46 wt.% Pt/C	26	0,2
	27	-	9,9	0,12	46 wt.% Pt/C	26	0,2
	28	-	9,2	0,34	46 wt.% Pt/C	26	0,2
	29	-	5,7		46 wt.% Pt/C	26	0,2
AME cathode innovante IrO₂-Complexe Co/C	30	IrO ₂	10	2,7	31 wt.% complexe Co/C	3	0,029
	31	IrO ₂	10	2,7	29 wt.% complexe Co/C	9,5	0,047
AME innovant IrO₂/Ti-Complexe Co/C	32	50 wt.% IrO ₂ /Ti	6,2	0,26	30 wt.% complexe Co/C	9,8	0,067
AME 250 cm²	33	IrO ₂	10	1,96	46 wt.% Pt/C	26	0,4
	34	IrO ₂	10	1,71	46 wt.% Pt/C	26	0,6

	35	50 wt.% IrO ₂ /Ti	6,8	0,3	46 wt.% Pt/C	26	0,4
	36	50 wt.% IrO ₂ /Ti	4,9	0,26	46 wt.% Pt/C	26	0,4
	37	50 wt.% IrO ₂ /Ti	4,9	0,24	46 wt.% Pt/C	26	0,55

Annexe 5 : Ecriture des équations cinétiques du mécanisme de la RDO

Cette annexe détaille les équations cinétiques établies pour le mécanisme de la réaction de dégagement de l'oxygène selon Krasil'shchikov ⁶⁴ ; une équation du type $\eta=f(j)$ est obtenue en considérant successivement le cas où la vitesse de chaque réaction élémentaire est cinétiquement limitante.

Pour chaque étape, on définit les constantes de vitesse directe (k_i) et inverse (k_{-i}) ainsi que la constante d'équilibre K_i définie par la relation $K_i = \frac{k_i}{k_{-i}}$; les expressions de ces constantes d'équilibre sont données dans le Tableau 27.

(a)	$S + H_2O \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} S - OH + H^+ + e^-$	$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[S - OH][H^+]}{[S][H_2O]}$
(b)	$S - OH \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} S - O^- + H^+$	$K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[S - O^-][H^+]}{[S - OH]}$
(c)	$S - O^- \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} S - O + e^-$	$K_3 = \frac{k_3}{k_{-3}} = \frac{[S - O]}{[S - O^-]}$
(d)	$2S - O \xrightleftharpoons[k_{-4}]{k_4} 2S + O_2$	$K_4 = \frac{k_4}{k_{-4}} = \frac{[S]^2 P_{O_2}}{[S - O]^2}$

Tableau 27: Détail des étapes de la RDO selon Krasil'shchikov ⁶⁴ et constantes d'équilibre correspondantes

Premier cas : l'étape (a) est considérée comme l'étape cinétiquement déterminante

La vitesse globale de la réaction électrochimique $v(t)$, en $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ s'exprime comme la différence entre la vitesse de la réaction partielle d'oxydation $v_{1(t)}$ et celle de la réaction partielle de réduction $v_{-1(t)}$:

$$v(t) = v_{-1(t)} - v_1(t) = K_{-1}(t)[S][H_2O] - K_1(t)[S - OH][H^+] \quad \text{Eq.72}$$

Les constantes de vitesse de transfert électronique $K_1(t)$ et $K_{-1}(t)$ varient exponentiellement avec la surtension d'électrode η , selon :

$$K_1(t) = k_1 \exp \left[\frac{(1 - \beta)F}{RT} \eta \right] \quad \text{Eq.73}$$

$$K_{-1}(t) = k_{-1} \exp \left[-\frac{\beta F}{RT} \eta \right] \quad \text{Eq.74}$$

où k_1 et k_{-1} , en cm s^{-1} , sont les paramètres cinétiques du transfert électronique dans le sens de l'oxydation et de la réduction et β est le facteur de symétrie supposé invariant avec la tension d'électrode. La signification de ce facteur est sujette à controverse dans le cas d'un mécanisme multi étapes ; ce sujet sera abordé dans la suite du manuscrit.

La densité de courant $j(t)$ traversant l'électrode est la somme de la densité du courant faradique $j_f(t)$ lié au déroulement de la réaction électrochimique et de la densité $j_{dc}(t)$ du courant de charge de la capacité de double couche interfaciale C_{dc} supposée indépendante de la tension d'électrode :

$$j(t) = j_f(t) + j_{dc}(t) \quad \text{Eq.75}$$

$$\text{Avec } j_f(t) = -nF v(t) = v_1(t) - v_{-1}(t) \quad \text{Eq.76}$$

L'intermédiaire réactionnel S-OH formé dans l'étape limitative est consommé par l'étape suivante (b) qui est rapide ; on peut ainsi considérer que la concentration de cet intermédiaire réactionnel $[S - OH]$ est très faible et faire l'hypothèse que $v_{-1}(t) \ll v_1(t)$.

En régime stationnaire, la densité de courant anodique liée à l'étape (a) s'écrit alors :

$$j = Fv_1 = k_1 F [H_2O][S] \exp \left[\frac{(1 - \beta)F}{RT} \eta \right] \quad \text{Eq.77}$$

La vitesse d'une réaction élémentaire est proportionnelle à la concentration des réactifs à la surface du catalyseur, c'est-à-dire proportionnelle à la surface qu'ils recouvrent²¹⁴. On note θ_{OH} le taux de recouvrement de l'espèce intermédiaire S-OH. Ce taux de recouvrement correspond au nombre de sites occupés par cm^2 divisé par le nombre total de sites par cm^2 . A condition qu'il n'y ait qu'une seule espèce absorbée, les concentrations des sites de surfaces s'expriment par $[S - OH] = \theta_{OH}$ et $[S] = 1 - \theta_{OH}$.

L'espèce S-OH étant formée dans l'étape limitative puis consommée par l'étape (b) rapide, il est possible de supposer que le taux de recouvrement de cet intermédiaire est très petit ($\theta_{OH} \ll 1$). L'eau étant présente en excès dans le système, sa concentration peut être considérée comme constante au cours du temps ; en utilisant la méthode dite de dégénérescence de l'ordre, on écrit $k'_1 = k_1 [H_2O]$.

L'équation Eq.77 devient alors :

$$i_j = k'_1 F \exp \left[\frac{(1 - \beta)F}{RT} \eta \right] \quad \text{Eq.78}$$

La pente de la droite de Tafel anodique peut donc être évaluée:

$$b_a = \left(\frac{\partial \eta}{\partial \log_{10}|j|} \right)_{P,T} = \frac{RT \ln 10}{(1-\beta)F} \text{ soit } 140 \text{ mV decade}^{-1} \text{ (353 K) si l'on assigne à } \beta \text{ la valeur de } \frac{1}{2}.$$

Second cas : l'étape (b) est considérée comme l'étape cinétiquement déterminante

Si l'on admet que l'étape (b) est déterminante, on suppose qu'elle est suffisamment lente pour ne pas perturber l'étape (a) qui est rapide ; on se retrouve alors dans une situation de quasi-équilibre²¹⁵. Il devient possible d'écrire pour l'étape (a) $v_{-1}(t) = v_1(t)$.

Soit :

$$k_1 F [H_2O] (1 - \theta_{OH}) \exp \left[\frac{(1-\beta)F}{RT} \eta \right] = k_{-1} F [H^+] (\theta_{OH}) \exp \left[-\frac{\beta F}{RT} \eta \right] \quad \text{Eq.79}$$

$$\frac{\theta_{OH}}{1 - \theta_{OH}} = \frac{k_1 [H_2O]}{k_{-1} [H^+]} \exp \left[\frac{F}{RT} \eta \right] = K_1 \frac{[H_2O]}{[H^+]} \exp \left[\frac{F}{RT} \eta \right] \quad \text{Eq.80}$$

Pour l'étape déterminante (b) on écrit :

$$j_{f_2} = k_2 F \theta_{OH} \quad \text{Eq.81}$$

En introduisant l'expression du taux de recouvrement trouvé précédemment (Eq.80), nous obtenons :

$$j = j_{f_2} = k_2 K_1 F (1 - \theta_{OH}) \frac{[H_2O]}{[H^+]} \exp \left[\frac{F}{RT} \eta \right] \quad \text{Eq.82}$$

La pente de la droite de Tafel s'écrit donc :

$$b_a = \left(\frac{\partial \eta}{\partial \log_{10}|j|} \right)_{P,T} = \frac{RT \ln 10}{F} \text{ soit } 70 \text{ mV decade}^{-1} \text{ (353 K)}.$$

Troisième cas : l'étape (c) est considérée comme l'étape cinétiquement déterminante

Si l'étape (c) est déterminante, les deux premières étapes sont en quasi-équilibre, il est alors possible d'écrire :

$$k_1 F [H_2O] (1 - \theta_{OH} - \theta_{O^-}) \exp \left[\frac{(1-\beta)F}{RT} \eta \right] = k_{-1} F [H^+] (\theta_{OH}) \exp \left[-\frac{\beta F}{RT} \eta \right] \quad \text{Eq.83}$$

$$k_2 F \theta_{OH} = k_{-2} F \theta_{O^-} [H^+] \quad \text{Eq.84}$$

D'où l'on tire les deux équations suivantes :

$$\frac{\theta_{OH}}{1 - \theta_{OH} - \theta_{O^-}} = K_1 \frac{[H_2O]}{[H^+]} \exp \left[\frac{F}{RT} \eta \right] \quad \text{Eq.85}$$

$$\theta_{OH} = \theta_{O^-} \frac{[H^+]}{K_2} \quad \text{Eq.86}$$

Ce qui permet d'écrire le taux de recouvrement θ_{O^-} sous la forme :

$$\theta_{O^-} = K_1 K_2 \frac{[H_2O]}{[H^+]^2} (1 - \theta_{OH} - \theta_{O^-}) \exp \left[\frac{F}{RT} \eta \right] \quad \text{Eq.87}$$

Pour l'étape déterminante, la densité de courant anodique s'écrit :

$$j = j = 2Fk_3 \theta_{O^-} \exp \left[\frac{(1-\beta)F}{RT} \eta \right] = 2Fk_3 K_1 K_2 \frac{[H_2O]}{[H^+]^2} (1 - \theta_{OH} - \theta_{O^-}) \exp \left[\frac{(2-\beta)F}{RT} \eta \right] \quad \text{Eq.88}$$

A ce stade il est possible d'envisager deux cas extrêmes :

- Cas où $\theta_{O^-} \ll 1$

L'équation Eq.88 devient :

$$j_f = 2j_{f_3} = 2Fk_3 K_1 K_2 (1 - \theta_{OH}) \frac{[H_2O]}{[H^+]^2} \exp \left[\frac{(2-\beta)F}{RT} \eta \right] \quad \text{Eq.89}$$

La pente de la droite de Tafel s'écrit donc :

$$b_a = \left(\frac{\partial \eta}{\partial \log_{10} |j|} \right)_{P,T} = \frac{RT \ln 10}{(2-\beta)F} \text{ soit } 47 \text{ mV décade}^{-1} \text{ (353 K) si l'on assigne à } \beta \text{ la valeur de } \frac{1}{2}$$

- Cas où $\theta_{O^-} \approx 1$ (surtension très élevée)

L'équation Eq.88 devient alors :

$$i_f = 2i_{f_3} = 2Fk_3 \exp \left[\frac{(1-\beta)F}{RT} \eta \right] \quad \text{Eq.90}$$

La pente de la droite de Tafel s'écrit donc :

$$b_a = \left(\frac{\partial \eta}{\partial \log_{10} |j|} \right)_{P,T} = \frac{RT \ln 10}{(1-\beta)F} \text{ soit } 140 \text{ mV décade}^{-1} \text{ (353 K) si l'on assigne à } \beta \text{ la valeur de } \frac{1}{2}.$$

Quatrième cas : l'étape (d) est considérée comme l'étape cinétiquement déterminante

Si l'étape (d) est déterminante, les trois premières étapes sont en quasi-équilibre, il est alors possible d'écrire :

$$k_1 F [H_2O] (1 - \theta_{OH} - \theta_{O^-} - \theta_O) \exp \left[\frac{(1 - \beta)F}{RT} \eta \right] = k_{-1} F [H^+] (\theta_{OH}) \exp \left[-\frac{\beta F}{RT} \eta \right] \quad \text{Eq.91}$$

$$k_2 F \theta_{OH} = k_{-2} F \theta_{O^-} \quad \text{Eq.92}$$

$$F k_3 \theta_{O^-} \exp \left[\frac{(1 - \beta)F}{RT} \eta \right] = F k_{-3} \theta_O \exp \left[-\frac{\beta F}{RT} \eta \right] \quad \text{Eq.93}$$

D'où l'on tire les trois équations suivantes :

$$\frac{\theta_{OH}}{1 - \theta_{OH} - \theta_{O^-} - \theta_O} = K_1 \frac{[H_2O]}{[H^+]} \exp \left[\frac{F}{RT} \eta \right] \quad \text{Eq.94}$$

$$\frac{\theta_{O^-}}{\theta_{OH}} = K_2 \quad \text{Eq.95}$$

$$\frac{\theta_O}{\theta_{O^-}} = K_3 \exp \left[\frac{F}{RT} \eta \right] \quad \text{Eq.96}$$

Ce qui permet d'écrire le taux de recouvrement sous la forme :

$$\theta_O = K_1 K_2 K_3 \frac{[H_2O]}{[H^+]} (1 - \theta_{OH} - \theta_{O^-} - \theta_O) \exp \left[\frac{2F}{RT} \eta \right] \quad \text{Eq.97}$$

Pour l'étape déterminante, la densité de courant anodique s'écrit :

$$j_f = 2j_{f_4} = 2F k_4 \theta_O^2 = 2F k_4 K_1 K_2 K_3 \frac{[H_2O]}{[H^+]} (1 - \theta_{OH} - \theta_{O^-} - \theta_O) \exp \left[\frac{4F}{RT} \eta \right] \quad \text{Eq.98}$$

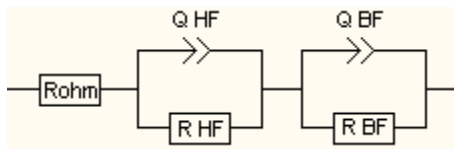
La pente de la droite de Tafel s'écrit donc :

$$b_a = \left(\frac{\partial \eta}{\partial \log_{10} |j|} \right)_{P,T} = \frac{RT \ln 10}{4F} \text{ soit } 18 \text{ mV décade}^{-1} \text{ (353 K).}$$

Annexe 6 : Loi empirique d'évolution des paramètres de fit des spectres d'impédance en fonction du chargement en oxyde d'iridium

Cette annexe présente l'évolution des paramètres d'ajustement des spectres d'impédance des AME dits de « référence » en fonction du chargement en oxyde d'iridium. Les lois données sont empiriques et ne présentent aucune signification physique. Nous avons choisi le type de régression de manière à maximiser le coefficient de corrélation R^2 .

Les spectres d'impédance utilisés pour évaluer les valeurs des paramètres d'ajustement ont été mesurés à $0,12 \text{ A cm}^{-2}$ et $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Le circuit équivalent utilisé est le suivant :



L'évolution des résistances de polarisation des phénomènes à haute et basse fréquences en fonction du chargement en oxyde d'iridium sont présentées sur la Figure 92. L'évolution des différents paramètres des éléments à phase constante (CPE) des phénomènes BF et HF sont présentés sur la Figure 93.

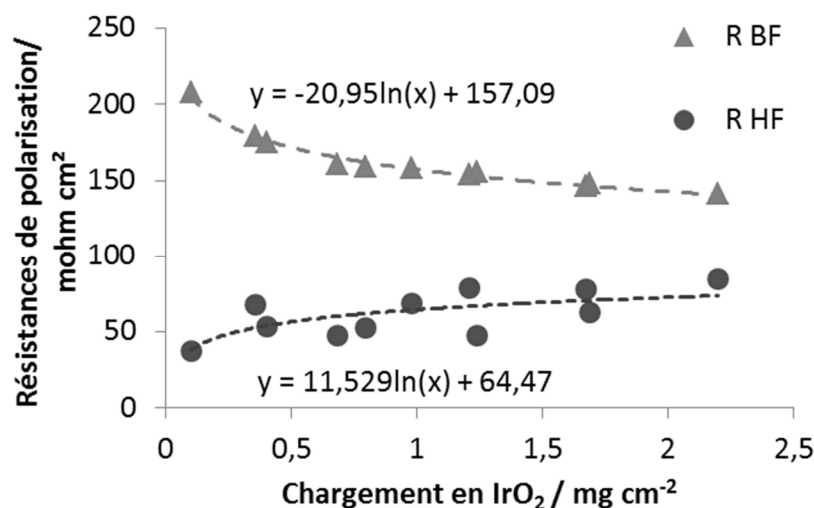


Figure 92: Evolution des résistances de polarisation des phénomènes HF et BF à $0,12 \text{ A cm}^{-2}$ avec le chargement en oxyde d'iridium, $80 \text{ }^\circ\text{C}$

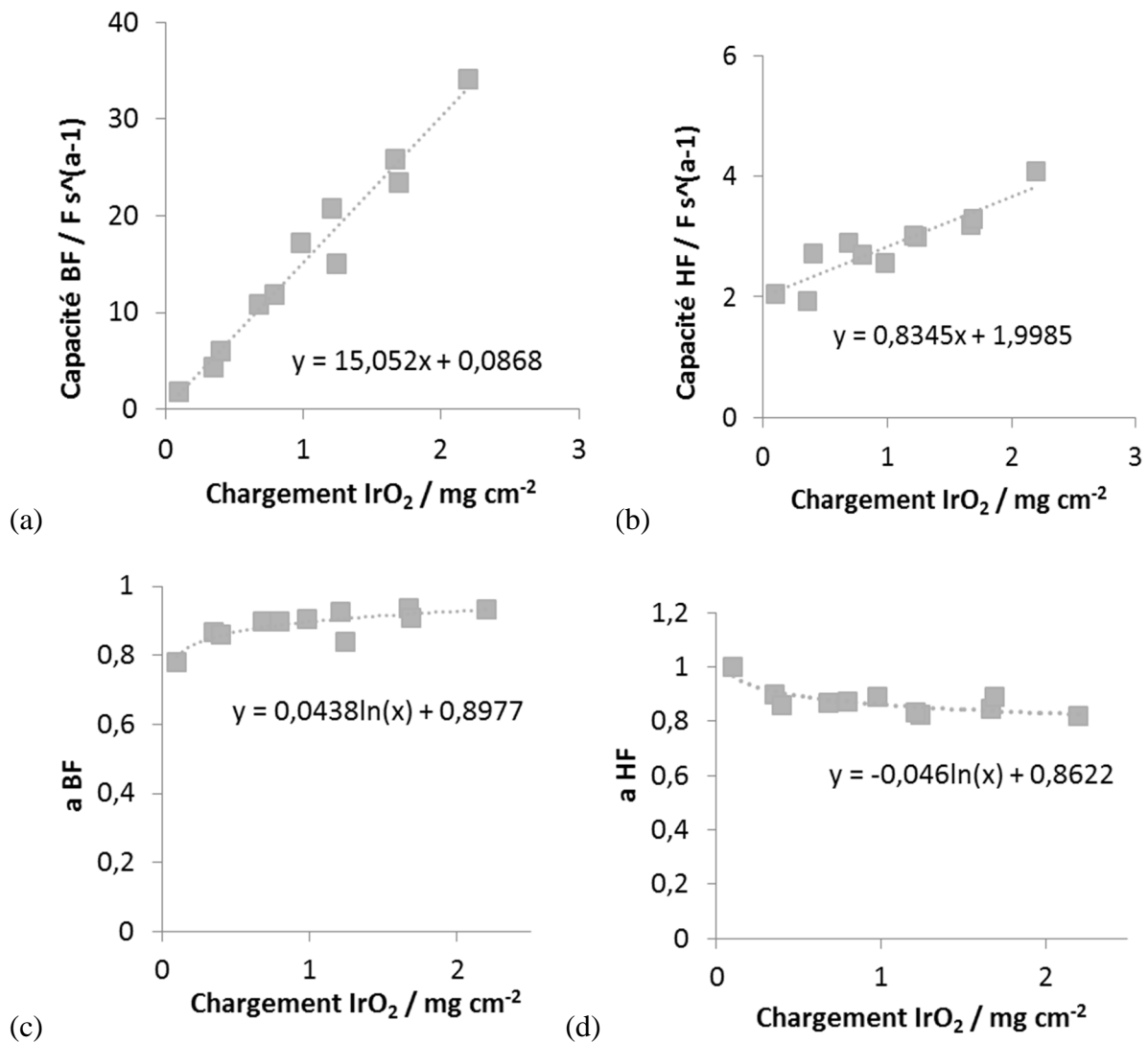


Figure 93: Evolution des paramètres des CPE des phénomènes HF et BF à 0,12 A cm⁻² avec le chargement en oxyde d'iridium, 80 °C

Les lois empiriques tirées des figures ci-dessus sont résumées dans le Tableau 28.

Paramètres		Unités	Loi d'évolution avec le chargement
CPE	Capacité	HF	$0,8345 \times \text{chargement} + 1,9985$
		BF	$15,052 \times \text{chargement} + 00868$
	a	HF	$-0,046 \times \ln(\text{chargement}) + 0,8622$
		BF	$0,0438 \times \ln(\text{chargement}) + 0,8977$
Résistance de polarisation	HF	mΩ cm ²	$11,529 \times \ln(\text{chargement}) + 64,47$
	BF		$-20,95 \times \ln(\text{chargement}) + 157,09$

Tableau 28 : Lois empiriques donnant l'évolution des paramètres de fit en fonction du chargement en oxyde d'iridium

Bibliographie

1. Peters, M., Benson, C.S., Cerling, T., Curry, J., Enzel, Y., Finley, J., Gillespie, A., Glantz, M., Soreghan, L., GSA Position Statement. Global Climate Change. U SA. October 2006. *GSA Position Statement. Glob. Clim. Chang. USA* (2006).
2. Dunn, B., Kamath, H. & Tarascon, J.-M. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices. *Science* **334**, 928–35 (2011).
3. Turner, J. a. A Realizable Renewable Energy Future. *Science* (80-.). **285**, 687–689 (1999).
4. Bockris, J. O. A hydrogen economy. *Science* (80-.). **176**, 1323 (1972).
5. Ni, M., Leung, D. Y. C. & Leung, M. K. H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* **32**, 3238–3247 (2007).
6. Rostrup-Nielsen, J. R., Sehested, J. & Nørskov, J. K. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming. *Adv. Catal.* **47**, (2002).
7. Suresh, B., Schlag, S., Kumamoto, T. & Ping, Y. Hydrogen. *Chem. Econ. Handb.*
8. Utgikar, V. & Thiesen, T. Life cycle assessment of high temperature electrolysis for hydrogen production via nuclear energy. *Int. J. Hydrogen Energy* **31**, 939–944 (2006).
9. Naterer, G., Fowler, M., Cotton, J. & Gabriel, K. Synergistic roles of off-peak electrolysis and thermochemical production of hydrogen from nuclear energy in Canada. *Int. J. Hydrogen Energy* **33**, 6849–6857 (2008).
10. Gutiérrez-Martín, F. & Guerrero-Hernández, I. Balancing the grid loads by large scale integration of hydrogen technologies: The case of the Spanish power system. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 1151–1161 (2012).
11. Pickard, W. F., Shen, A. Q. & Hansing, N. J. Parking the power: Strategies and physical limitations for bulk energy storage in supply–demand matching on a grid whose input power is provided by intermittent sources. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **13**, 1934–1945 (2009).
12. Millet, P. Électrolyseurs de l'eau à membrane acide. *Tech. l'ingénieur Réacteurs Chim. référence* , (2007).
13. Trasatti, S. Water electrolysis: who first? *J. Electroanal. Chem.* **476**, 90–91 (1999).
14. Troostwijk, A. P. van & Deiman, J. R. *Obs. Phys.* **35**, 369 (1789).
15. Ursua, A. Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends. *Proc. IEEE* **100**, 410–426 (2012).

16. Schroder, V., Emonts, B., Janssen, H. & Schulze, H. P. Explosion limits of hydrogen/oxygen mixtures at initial pressures up to 200 bars. *Chem. Eng. Technol.* **27**, 847–851 (2004).
17. Smolinka, T., Günther, T. & Garcke, J., NOW-Studie, Overview on water electrolysis for hydrogen production and storage. *Tech. report, Fraunhofer ISE* (2011).
18. Sunde, S. Water electrolysis technology – concepts and performance. in *Sushgen Spring Sch. "Fuel Cells Hydrog. Technol. NTNU* (2012).
19. Schmid, R. & Strategist, G. M. Electrolysis for grid balancing. (2012).
20. Dönitz, W. & Erdle, E. High-temperature electrolysis of water vapor-status of development and perspectives for application. *Int. J. Hydrogen Energy* **10**, 291–295 (1985).
21. Cai, Q., Luna-Ortiz, E., Adjiman, C. S. & Brandon, N. P. he Effects of Operating Conditions on the Performance of a Solid Oxide Steam Electrolyzer: A Model-Based Study. *Fuel Cells* **10**, 1114–1128 (2010).
22. Russel, J. H., Nuttall, L. J. & Fickett, A. P. Hydrogen generation by solid polymer electrolyte water electrolysis. *Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr.* **18**, 24–40 (1973).
23. Grubb, W. T. Ionic migration in ion-exchange membranes. *J. Phys. Chem.* **63**, 55–67 (1959).
24. Grubb, W. T. Batteries with solid ion exchange electrolyte I. secondary cells employing metal electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **106**, 275–278 (1959).
25. Anderson, E., Ayers, K. & Capuano, C. R&D Focus Areas Based on 60,000 hr Life PEM Water Electrolysis Stack Experience. in *Int. Work Shop Durab. Degrad. Issues PEM Electrolysis Cells its Components; Freiburg, Ger.* (2013).
26. McElroy, J. F., Molter, T. M. & Sexauer, R. N. SPE Hydrogen/Oxygen Fuel Cells for Rigorous Naval Applications. *Power Sources Symp. 1990., Proc. 34th Int.* 403–407 (1990).
27. Slade, S., Campbell, S. A., Ralph, T. R. & Walsh, F. C. Ionic conductivity of an extruded Nafion 1100EW series of membranes. *J. Electrochem. Soc.* **149**, A1556–1564 (2002).
28. Les grossistes français confrontés aux prix négatifs de l'électricité. *Le monde.fr*
29. Barbir, F. PEM electrolysis for production of hydrogen from renewables sources energies. *Sol. Energy* **78**, 661–669 (2005).
30. Medina, P. & Santarelli, M. Analysis of water transport in a high pressure PEM electrolyzer. *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 5173–5186 (2010).

31. Grigoriev, S. A., Kalinnikov, A. A., Millet, P., Porembskiy, V. I. & Fateev, V. N. Mathematical modelling of high-pressure PEM water electrolysis. *J. Appl. Electrochem.* **40**, 921–932 (2010).
32. Ayers, K.E., Anderson, E.B., Capuano, C., Carter, B., Dalton, L., Hanlon, G. Research advances towards low cost, high efficiency PEM electrolysis. *ECS Trans.* **33**, 3–15 (2010).
33. Bolobov, V. I. Mechanism of self-ignition of titanium alloys in oxygen. *Combust. Explosions= Shock Waves* **38**, 639–645 (2002).
34. Auprêtre, F. Technology roadmap and lifetime expectations in PEM electrolysis. in *Int. Work Shop Durab. Degrad. Issues PEM Electrolysis Cells its Components; Freiburg, Ger.* (2013).
35. Zhang, J., Zhang, L., Liu, H., Liu, R.-S. & Sun, A. *Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion. Electrochem. Technol. Energy Storage Convers.* 703 (2011).
36. Schroeder, V. & Holtappels, K. Explosion characteristics of hydrogen–air and hydrogen–oxygen mixtures at elevated pressures. in *Int. Conf. Hydrog. Safety, Pisa, Italy*, 120001 (2005).
37. Millet, P., Ngameni, R., Grigoriev, S. A. & Fateev, V. N. Scientific and engineering issues related to PEM technology: water electrolyzers, fuel cells and unitized regenerative systems. *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 4156–4163 (2011).
38. Millet, P., Ngameni, R., Gregoriev, S. A., Memba, N., Brisset, F., Ranjbari, A., Etiévant, C., PEM water electrolyzer: from electrocatalysis to stack development. *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 5043–5052 (2010).
39. Ornelas, R., Baglio, V., Matteucci, F., Martina, F., Ciccarella, G., Zama, I., Solid polymer electrolyte water electrolyser based on Nafion-TiO₂ composite membrane for high temperature operation. *Fuel Cells* **9**, 247–252 (2009).
40. Millet, P., Andolfatto, F. & Durand, R. Design and performance of a solid polymer electrolyte water electrolyzer. *Int. J. Hydrogen Energy* **21**, 87–93 (1996).
41. Aili, D., Hansen, M.K., Pan, C., Li, Q.F., Christensen, E., Jensen, J.O., Al., Et, Phosphoric acid doped membrane based on Nafion, PBI and their blends - membrane preparation, characterization and steam electrolysis testing. *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 6985–6993 (2011).
42. Smith, D. W., Oladoyinbo, Fatai O, Mortimore, William A, Colquhoun, Howard M, Thomassen, Magnus S, Ødegård, Anders, Guillet, Nicolas, Mayousse, Eric, Klicpera, Tomas, Hayes, Wayne A, Microblock Ionomer in Proton Exchange Membrane Electrolysis for the Production of High Purity Hydrogen. *J. Am. Chem. Soc.* (2013).
43. Hansen, M. K., Aili, D., Christensen, E., Pan, C., Eriksen, S., Jensen, J. O., Barner, J. H., Li, Q., Bjerrum, N. J., PEM steam electrolysis at 130 °C using a phosphoric acid

- doped short side chain PFSA membrane. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 10992–11000 (2012).
44. LaConti, A. B. & Swette, L. in *Handb. Fuel Cells - Fundam. Technol. Appl.* (Vielstich, W., Lamm, A. & Gasteiger, H. A.) 745 (J Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2003).
 45. Harrison, K. in *Hydrog. Work. conférence San Diego CA feb 17-19 2009*
 46. Millet, P. Préparation et optimisation d'ensembles Electrode-Membrane-Electrode. Application à l'électrolyse de l'eau, Thèse INPG. (1988).
 47. Marshall, A. *Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Electrode in Water Electrolysers using Proton Exchange Membranes: Synthesis and Characterisation.* (2005).
 48. Wendt, H., Spinacé, E. V., Neto, A. O. & Linardi., M. Electrocatalysis and electrocatalysts for low temperature fuel cells: fundamentals, state of the art, research and development. *Quim. Nov.* **28**, 1066–1075 (2005).
 49. Conway, B. E. & Jerkiewicz, G. Relation of energies and coverages of underpotential and overpotential deposited H at Pt and other metals to the “volcano curve” for cathodic H₂ evolution kinetics. *Electrochim. Acta* **45**, 4075–4083 (2000).
 50. Grigoriev, S. A., Millet, P. & Fateev, V. N. Evaluation of carbon-supported Pt and Pd nanoparticles for the hydrogen evolution reaction in PEM water electrolysers. *J. Power Sources* **177**, 281–285 (2008).
 51. Fisher, B. J. & Eisenberg, R. 3. *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7361–7363 (1980).
 52. Kellett, R. M. & Spiro, T. G. *Inorg. Chem.* **24**, 2373–2377 (1985).
 53. Krishnan, C. V., Brunschwig, B. S., Creutz, C. & Sutin, N. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 2005–2015 (1985).
 54. Connolly, P. & Espenson, J. H. *Inorg. Chem.* **25**, 2684–2688 (1986).
 55. Razavet, M., Artero, V. & Fontecave, M. *Inorg. Chem.* **44**, 4786–4795 (2005).
 56. Adin, A. & Espenson, J. H. *Inorg. Chem.* **11**, 686–688 (1972).
 57. Gjerde, H. B. & Espenson, J. H. *Organometallics* **1**, 435–440 (1982).
 58. Dinh Nguyen, M. T. Complexes cobalt-oxime pour la production d'hydrogène électrolytique. Thèse de l'Université Paris-Sud, co-dirigée par A. Aukauloo et P. Millet. (2012).
 59. Nguyen, M.T.D., Ranjbari, A., Catala, L., Brisset, F., Millet, P., Aukauloo, A. *Coord. Chem. Rev.* **47**, (2012).

60. Bockris, J. O. Kinetics of activation controlled consecutive electrochemical reactions: anodic evolution of oxygen. *J. Chem. Phys.* **24**, 817 (1956).
61. Kötzt, R., Neff, H. & Stucki, S. Anodic Iridium Oxide Films; XPS-Studies of Oxidation State Changes and O₂-Evolution. *J. Electrochem. Soc.* **131**, 72–77 (1984).
62. V.A. Alves, L.A. da Silva, J.F.C. Boodts, S. T. Kinetics and mechanism of oxygen evolution on IrO₂-based electrodes containing Ti and Ce acidic solutions. *Electrochim. Acta* **39**, 1585 (1994).
63. Vuković, M. & Čukman, D. Enhanced oxygen evolution on an electrodeposited and activated rhodium electrode in alkaline solution. *J. Electroanal. Chem.* **333**, 195 (1992).
64. Krasil'shchikov, I. Intermediate stages in the anodic evolution of oxygen. *Russ. J. Phys. Chem.* **37**, 273–276 (1963).
65. Trasatti, S. Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine. *Electrochim. Acta* **29**, 1503–1512 (1984).
66. Mitchell, R. H. & Keays, R. R. Abundance and distribution of gold, palladium and iridium in some spinel and garnet hercynites - implications for the nature and origin of precious metal-rich intergranular components in the upper mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 2425–2442 (1981).
67. Hunt, L. B. A history of iridium: overcoming the difficulties of melting and fabrication. *Platin. Met. Rev.* **31**, 32–41 (1987).
68. Parry, S. J. Abundance and distribution of palladium, platinum, iridium and gold in some oxide minerals. *Chem. Geol.* **43**, 115–125 (1984).
69. Wu, X., Tayal, J., Basu, S. & Scott, K. Nano-crystalline Ru_xSn_{1-x}O₂ powder catalysts for oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolyzer. *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 14796–14804 (2011).
70. Andolfatto, F. Electrolyse de l'eau à membrane: étude des électrodes et d'une cellule de tests. (1993).
71. Andolfatto, F., Durand, R., Michas, A., Millet, P. & Stevens, P. Solid polymer electrolyte water electrolysis - electrocatalysis and long-term stability. *Int. J. Hydrogen Energy* **19**, 421–427 (1994).
72. De Pauli, C. P. & Trasatti, S. Electrochemical surface characterization of IrO₂+SnO₂ mixed-oxide electrocatalysts. *J. Electroanal. Chem.* **396**, 161–168 (1995).
73. De Pauli, C. P. & Trasatti, S. Composite materials for electrocatalysis of O₂ evolution: IrO₂+SnO₂ in acid solution. *J. Electroanal. Chem.* **538**, 145–151 (2002).

74. Ardizzone, S., Bianchi, C.L., Cappelletti, G., Ionita, M., Minguzzi, A., Rondini, S., Composite ternary $\text{SnO}_2/\text{IrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ oxide electrocatalysts. *J. Electroanal. Chem.* **589**, 160–166 (2006).
75. MARSHALL, A., Borresen, B., Hagen, G., Tsypkin, M. & Tunold, R. Electrochemical characterization of $\text{Ir}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ powder as oxygen evolution catalysts. *Electrochim. Acta* **51**, 3161–3167 (2006).
76. Trasatti, S. *Electrochim. Acta* **36**, 225 (1991).
77. Boodts, J. & Trasatti, S. *Electrochim. Acta* **137**, 3784 (1990).
78. Morimitsu, M., Otagawa, R. & Matsunaga, M. Effects of cathodizing on the morphology and composition of $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ anodes. *Electrochim. Acta* **46**, 401–406 (2000).
79. Hu, J. M., Meng, H. M., Zhang, J. Q. & Cao, C. N. Degradation mechanism of long service life $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ oxide anodes in sulphuric acid. *Corros. Sci.* **44**, 1655–1668 (2002).
80. Marshall, A. T., Sunde, S., A., T. & Tunold, R. Performance of a PEM water electrolysis cell using $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{Ta}_z\text{O}_2$ electrocatalyst for the oxygen evolution electrode. *Int. J. Hydrogen Energy* **32**, 2320–2324 (2007).
81. Terezo, A. J., Bisquert, J., Pereira, E. C. & Garcia-Belmonte, G. Separation of transport, charge storage and reaction process of porous electrocatalytic IrO_2 and $\text{IrO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ electrode. *J. Electroanal. Chem.* **508**, 59–69 (2001).
82. Chen, G. H., Chen, X. M. & Yue, P. L. Electrochemical behavior of novel $\text{Ti}/\text{IrO}_x\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ electrodes. *J. Phys. Chem. B* **106**, 4364–4369 (2002).
83. Zhang, J. J., Hu, J.-M., Zhang, J. Q. & Cao, C. N. $\text{IrO}_2\text{-SiO}_2$ binary oxide films : geometric or kinetic interpretation of the improved electrocatalytic activity for the oxygen evolution reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 5218–5226 (2011).
84. Marshall, A., Borresen, B., Hagen, G., Tsypkin, M. & Tunold, R. Preparation and characterization of nanocrystalline $\text{Ir}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ electrocatalytic powders. *Mater. Chem. Phys.* **94**, 226–232 (2005).
85. Mayousse, E., Maillard, F., Fouda-Onana, F., Sicardy, O. & Guillet, *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, (2011).
86. Di Blasi, A., D’Urso, C., Baglio, V., Antonucci, V., Arico, A. S., Ornelas, R., Matteucci, F., Orozco, G., Beltran, D., Meas, Y., Arriaga, L. G., Preparation and evaluation of $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$, $\text{IrO}_2\text{-Pt}$ and $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ catalysts for the oxygen evolution reaction in an SPE electrolyzer. *J. Appl. Electrochem.* **39**, 191–196 (2008).
87. Kadakia, K., Datta, M. K., Velikokhatnyi, O.I., Jampani, P., Park, S. K., Saha, P., Poston, J. A., Ayyakkannu, M., Kumta, P. N., Novel $(\text{Ir},\text{Sn},\text{Nb})\text{O}_2$ anode

- electrocatalysts with reduced noble metal content for PEM based water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 3001–3013 (2012).
88. Zhang, H. M., Cheng, J. B., Ma, H. P., Zhong, H. X. & Zou, Y. Preparation of $\text{Ir}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{Mo}_x\text{O}_y$ for oxygen evolution by modified Adams fusion method. *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 6609–6624 (2009).
89. Iwakura, C. & Sakamoto, K. *J. Electrochem. Soc.* **132**, 2420 (1985).
90. Siracusano, S., Baglio, V., Di Blasi, A., Briguglio, N., Stassi, A., Ornelas, R., Trifoni, E., Antonucci, V., Aricò, A.S., Electrochemical characterization of single cell and short stack PEM electrolyzers based on a nanosized IrO_2 anode electrocatalyst. *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 5558–5568 (2010).
91. Siracusano, S., Baglio, V., Stassi, A., Ornelas, R., Antonucci, V., Aricò, A.S., Investigation of IrO_2 electrocatalysts prepared by a sulfite-couplex route for the O_2 evolution reaction in solid polymer electrolyte water electrolyzers. *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 7822–7831 (2011).
92. Cruz, J. C., Baglio, V., Siracusano, S., Ornelas, R., Ortiz-Frade, L., Arriaga, L. G., Antonucci, V., Aricò, a. S., Nanosized IrO_2 electrocatalysts for oxygen evolution reaction in an SPE electrolyzer. *J. Nanoparticle Res.* **13**, 1639–1646 (2010).
93. Zhao, C., Yu, H., Li, Y., Li, X., Ding, L., Fan, L., Electrochemical controlled synthesis and characterization of well-aligned IrO_2 nanotube arrays with enhanced electrocatalytic activity toward oxygen evolution reaction. *J. Electroanal. Chem.* **688**, 269–274 (2013).
94. Lee, W. H. & Kim, H. Oxidized iridium nanodendrites as catalysts for oxygen evolution reactions. *Catal. Commun.* **12**, 408–411 (2011).
95. Du, W.X., Wang, Q., Saxner, D., Deskins, N.A., Su, D., Krzanowsky, J.E., Highly active iridium/iridium-tin/tin oxide heterogenous nanoparticles as alternative electrocatalysts for the ethanol oxidation reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 15172–15183 (2011).
96. Karan, H.I., Sasaki, K., Kuttiyiel, K., Farberow, C.A., Mavrikakis, M., Adzic, R.R., Catalytic activity of platinum monolayer on iridium and ruthenium alloy nanoparticles for the oxygen reduction reaction. *ACS Catal.* **2**, 817–824 (2012).
97. Debe, M.K., Hendrics, S.M., Vernstrom, G.D., Meyers, M., Brostrom, M., Stephens, M., Initial performance and durability of ultra-low loaded NSTF electrodes for PEM electrolyzers. *J. Electrochem. Soc.* **159**, K165–K176 (2012).
98. Slavcheva, E., Radev, I., Bliznakov, S., Topalov, G., Andreev, P., Budevski, E., Sputtered iridium oxide films as electrocatalysts for water splitting via PEM electrolysis. *Electrochim. Acta* **52**, 3889–3894 (2007).
99. Ma, L., Sui, S. & Zhai, Y. Investigations on high performance proton exchange membrane water electrolyzer. *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 678–684 (2009).

100. Polonsky, J., Petrushina, I.M., Christensen, E., Bouzek, K., Prag, C.B., Anderson, J.E.T. Bjerrum, Niels J., Tantalum carbide as a novel support material for anode electrocatalysts in polymer electrolyte membrane electrolyzers. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 2173–2181 (2011).
101. Nikiforov, A. V., Tomas Garcia, A. L., Petrushina, I. M., Christensen, E. & Bjerrum, N. J. Preparation and study of IrO₂/SiC-Su supported anode catalyst for high temperature PEM steam electrolyzers. *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 5797–5805 (2011).
102. Ma, L., Sui, S. & Zhai, Y. Preparation and characterization of Ir/TiC catalyst for oxygen evolution. *J. Power Sources* **177**, 470–477 (2008).
103. Huang, S.-Y., Ganesan, P., Jung, H.-Y. & Popov, B. N. Development of supported bifunctional oxygen electrocatalysts and corrosion-resistant gas diffusion layer for unitized regenerative fuel cell applications. *J. Power Sources* **198**, 23–29 (2012).
104. Fuentes, R. E., Farrel, J. & Weidner, J. W. Multimetallic electrocatalyst of Pt, Ru and Ir supported on anatase and rutile TiO₂ for oxygen evolution in an acid environment. *Electrochem. Solid State Lett.* **14**, E5–E7 (2011).
105. Xu, J., Liu, G., Li, J. & Wang, X. The electrocatalytic properties of an IrO₂/SnO₂ catalyst using SnO₂ as a support and an assisting reagent for the oxygen evolution reaction. *Electrochim. Acta* **59**, 105–112 (2012).
106. Yagi, M., Tomita, E., Sakita, S., Kuwabara, T. & Nagai, K. Self-assembly of active IrO₂ colloid catalyst on an ITO electrode for efficient electrochemical water oxidation. *J. Phys. Chem. B, Lett.* **109**, 21489–21491 (2005).
107. Sheridan, E., Thomassen, M., Mokkelbost, T. & Lind, A. The development of a supported iridium catalyst for oxygen evolution in PEM electrolyzers. in *61st Annu. Meet. Int. Soc. Electrochem.* (2010).
108. Xu, J., Li, Q., Hansen, M.K., Christensen, E., Tomas Garcia, A.L., Liu, G., Wang, X., Bjerrum, N.J., Antimony doped tin oxides and their composites with tin pyrophosphate as catalysts supports for oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 18629–18640 (2012).
109. Marshall, A. T. & Haverkamp, R. G. Electrocatalytic activity of IrO₂-RuO₂ supported on Sb-doped SnO₂ nanoparticles. *Electrochim. Acta* **55**, 1978–1984 (2010).
110. Chen, G., Waraksa, C. C., Cho, H., Macdonald, D. D. & Mallouka, T. E. EIS Studies of Porous Oxygen Electrodes with Discrete Particles. *J. Electrochem. Soc.* **150**, E423 (2003).
111. Velikokhatnyi, O. I. & Kumta, P. N. Exploring calcium tantalates and nobiates as prospective catalyst supports for water electrolysis. *J. Power Sources* **202**, 190–199 (2012).
112. Velikokhatnyi, O. I. & Kumta, P. N. Ab-initio of fluorine-doped tin dioxide: a prospective catalyst support for water electrolysis. *Phys. B* **406**, 471–477 (2011).

113. Siracusano, S., Baglio, V., D'Urso, C. & Aricò, a. S. Preparation and characterization of titanium suboxides as conductive support of IrO₂ electrocatalysts for application in SPE electrolyzers. *Electrochim. Acta* **54**, 6292–6299 (2009).
114. Chen, G., Bare, S. R. & Mallouk, T. E. Development of supported bifunctional electrocatalysts for regenerative fuel cells. *J. Electrochem. Soc.* **149**, A1092–A1099 (2002).
115. Son, J. E., Chattopadhyay, J. & Pak, D. Electrocatalytic performance of Ba-doped TiO₂ hollow spheres in water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 420–427 (2010).
116. Campbell, B. C. in *Proceeding 2nd World Hydrog. Energy Conf. Zurich* 377 (1978).
117. Tong, S., Zhang, T. & Ma, C. Oxygen evolution behavior of PTFE-F-PbO₂ electrode in H₂SO₄ solution. *Chinese J. Chem. Eng.* **16**, 885–889 (2008).
118. Abbaspour, A. & Mirahmadi, E. Electrocatalytic activity of iron and nickel phthalocyanines supported on multi-walled carbon nanotubes towards oxygen evolution reaction. *Electrochim. Acta* (2013). doi:10.1016/j.electacta.2013.04.143
119. Otmani, N. Détermination des contraintes mécaniques dans les membranes Nafion au cours du fonctionnement en pile à combustible, thèse CEA/LITEN (2009).
120. Wang, C. Corrosion Resistant Metallic Components for Electrochemical Devices. in *First Int. Work. Durab. Degrad. Issues PEM Electrolysis Cells its Components* (2013).
121. Brunette, D. M., Tengvall, P., Textor, M. & Thomsen, P. *Titanium in medicine*. 171 (2001).
122. Ojong, E. T., Smolinka, T., Guillet, N. & Mayousse, E. A new highly efficient PEM electrolysis stack without flow channels , operating at high pressure. in *World Hydrog. Energy Conf. Toronto Canada* (2012).
123. Anderson, E. Recent Advances in PEM Electrolysis and their Implications for Hydrogen Energy Markets. in *Symp. Water Electrolysis Hydrog. as Part Futur. Renew. Energy Syst. Copenhagen , Denmark* (2012).
124. Hamdan, M. & Systems, G. E. Annual Merit Review Meeting PEM Electrolyzer Incorporating an Advanced Low Cost Membrane Monjid Hamdan. (2011).
125. Sutherland, E. Overview of Water Electrolysis and Renewable Hydrogen Activities in the US DOE Portfolio. in *Electrolysis Symp. Copenhagen, Denmark* (2012).
126. Capuano, C. Low Cost Large Scale PEM Electrolysis for Renewable Energy Storage. in *Prot. OnSite 2012 Hydrog. Progr. Annu. Merit Rev. Meet. May 15, 2012*
127. Ayers, K. High Performance, Low Cost Hydrogen Generation from Renewable Energy. in *Prot. OnSite 2010 Hydrog. Progr. Annu. Merit Rev. Meet. June 10, 2010* (2010).
128. Takenaka, H. & Torikai, E (1980).

129. Takenaka, H., Torikai, E., Kawami, Y. & Wakabayashi, N. Solid polymer electrolyte water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **7**, 397–403 (1982).
130. Takenaka, H., Torikai, E., Kawami, Y., Wakabayashi, N. & Sakai, T. *Denki Kagaku* **53**, 261 (1985).
131. Sakai, T., Takenaka, H., Wakabayashi, N., Kawami, Y. & Torikai, E. *Denki Kagaku* **36**, 10 (1985).
132. Oster, E. A., Miekka, R. G. & Maget, H. J. R. (1969).
133. Adams, R. & Shriner, R. L. Platinum oxide as a catalyst in the reduction of organic compounds. Iii. Preparation and properties of the oxide of platinum obtained by the fusion of chloroplatinic acid with sodium nitrate. *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 2171 (1923).
134. Song, S., Zhang, H., Ma, X., Shao, Z., Baker, R.T., Yi, B., Electrochemical investigation of electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in PEM water electrolyzers. *Int. J. Hydrogen Energy* **33**, 4955–4961 (2008).
135. Badawy, W., Doblofer, K., Eiselt, I., Gerischer, H., Krause, S., Melsheimer, J. *Electrochim. Acta* **29**, 1617 (1984).
136. Koch, C. C. *Annu. Rev. Mater. Res.* **19**, 121 (1989).
137. Koch, C. C. & Whittenberger, J. D. *Intermetallics* **4**, 339 (1996).
138. Suryanarayana, C. *Nonequilibrium Processing of Materials*. (1999).
139. Suryanarayana, C. *Bibliography on Mechanical Alloying and Milling*. (1995).
140. Gaudet, J., Tavares, A. C., Trasatti, S. & Guay, D. Physicochemical characterization of mixed RuO₂-SnO₂ solid solutions. *Chem. Mater.* **17**, 1570–1579 (2005).
141. Dinh Nguyen, M. T. Complexes cobalt-oxime pour la production d'hydrogène électrolytique, thèse de l'Université de Paris Sud. (2012).
142. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
143. Bard, A. J. & Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. (2001).
144. Trasatti, S., Buzzanca, G. Ruthenium dioxide: a new interesting electrode material. Solid states structure and electrochemical behaviour. *J. Electroanal. Chem.* **29**, A1–A5 (1971).
145. Lodi, G., Silvieri, E., Battisti, A. De & Trasatti, S. Ruthenium dioxide-based film electrodes . III. Effect of chemical composition and surface morphology on oxygen evolution in acid solutions. *J. Appl. Electrochem.* **8**, 135–143 (1978).

146. Savinell, R. F., Iii, R. L. Z. & Adams, J. A. Electrochemically Active Surface Area Voltammetric Charge Correlations for Ruthenium and Iridium Dioxide Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **137**, 1–6 (1990).
147. Varcoe, J. R. Investigations of the ex situ ionic conductivities at 30 ° C of metal-cation-free quaternary ammonium alkaline anion-exchange membranes in static atmospheres of different relative humidities. *R. Soc. Chem.* 1–9 doi:10.1039/b000000x
148. Edmondson, A., Stallworth, P. E., Wintersgill, M. C., Fontanella, J. J., Dai, Y., Greenbaum, S. G., *Electrochim. Acta* **43**, 1295 (1998).
149. Yang, M., Lu, S., Lu, J., Jiang, S. P. & Xiang, Y. Layer-by-layer self-assembly of PDDA/PWA-Nafion composite membranes for direct methanol fuel cells. *Chem. Commun. (Camb)*. **46**, 1434–6 (2010).
150. Slade, S. M., Ralph, T. R., Ponce de León, C., Campbell, S. a. & Walsh, F. C. The Ionic Conductivity of a Nafion® 1100 Series of Proton-exchange Membranes Re-cast from Butan-1-ol and Propan-2-ol. *Fuel Cells* **10**, 567–574 (2010).
151. Bockris, J. O. & Nagy, Z. Symmetry factor and transfer coefficient. A source of confusion in electrode kinetics. *J. Chem. Educ.* **50**, 839 (1973).
152. Diard, J. P., Le Gorrec, B. & Montella, C. *Cinétique Electrochimique*. (1996).
153. Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*. 346 (1987).
154. Hsu, C. & Mansfeld, F. Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter Y_0 into a Capacitance. *Corrosion* **57**, 747 (2001).
155. Millet, P, Mbemba, N, Grigoriev, S.a., Fateev, V N, Aukauloo, A., Etiévant, C, Electrochemical performances of PEM water electrolysis cells and perspectives. *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 4134–4142 (2011).
156. Li, G., Yu, H., Song, W., Wang, X., Li, Y., Shao, Z., Yi, B., Zeolite-templated $\text{Ir}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_2$ electrocatalysts for oxygen evolution reaction in solid polymer electrolyte water electrolyzers. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 16786–16794 (2012).
157. Silva, L. A., Alves, V. A., Silva, M. A. P., Trasattit, S. & Boodts, J. F. C. Oxygen evolution in acid solution on $\text{IrO}_2 + \text{TiO}_2$ ceramic films . A study by impedance , voltammetry and SEM. *Electrochim. Acta* **42**, 271–281 (1997).
158. Alves, V. A., Silva, L. A. & Boodts, J. F. C. Electrochemical impedance spectroscopic study of dimensionally stable anode corrosion. *J. Appl. Electrochem.* **28**, 899–905 (1998).
159. Rasten, E., Hagen, G. & Tunold, R. Electrocatalysis in water electrolysis with solid polymer electrolyte. *Electrochim. Acta* **48**, 3945–3952 (2003).

160. André, J. & Guillet, N. Development of a reference electrode for a PEMFC single cell allowing an evaluation of plate potentials. *J. Fuel Cell Sci. Technol.* **7**, 044501/1–8 (2010).
161. Grigoriev, S.A., Millet, P., Volobuev, S.A., Fateev, V.N., Optimization of porous current collectors for PEM water electrolyzers. 2WIH2 / 19-21 March 2007 – Ghardaia Algeria (2007)
162. Song, S., Zhang, H., Liu, B., Zhao, P., Zhang, Y., Yi, B., An improved catalyst-coated membrane structure for PEM water electrolyzer. *Electrochem. Solid State Lett.* **10**, B122–B125 (2007).
163. Cheng, J., Zhang, H., Chen, G. & Zhang, Y. Study of Ir_xRu_{1-x}O₂ oxides as anodic electrocatalysts for solid polymer electrolyte water electrolysis. *Electrochim. Acta* **54**, 6250–6256 (2009).
164. Xu, J., Miao, R., Zhao, T., Wu, J. & Wang, X. A novel catalyst layer with hydrophilic–hydrophobic meshwork and pore structure for solid polymer electrolyte water electrolysis. *Electrochem. commun.* **13**, 437–439 (2011).
165. Xu, W. & Scott, K. The effects of ionomer content on PEM water electrolyser membrane electrode assembly performance. *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 12029–12037 (2010).
166. Zhang, Y., Wang, C., Wan, N., Liu, Z. & Mao, Z. Study on a novel manufacturing process of membrane electrode assemblies for solid polymer water electrolysis. *Electrochem. commun.* **9**, 667–670 (2007).
167. Millet, P., Pineri, M. & Durand, R. New solid polymer electrolyte composites for water electrolysis. *J. Appl. Electrochem.* **19**, 162–166 (1989).
168. Yamaguchi, M., Okisawa, K. & Nakanori, T. Development of high performance solid polymer water electrolyzer in WE-NET. in *Energy Convers. Eng. Conf. IECEC-97, Proc. 32nd Intersociety; vols 1-4* 1958–1965 (1997).
169. Yamaguchi, M., Shinohara, T., Taniguchi, H., Nakanori, H. & Okisawa, K. *Development of a 2500 cm² five cell stack water electrolyzer in WE-NET.* (2000).
170. Han, S. D., Singh, K. C., Rana, R. K. & Park, K. B. Hydrogen production by water electrolysis using solid polymer electrolyte. *Indian J. Chem. Sect. A- Inorg. Bio-Inorganic Phys. Theor. Anal. Chem.* **41**, 955–959 (2002).
171. Traversa, E., Di Vona, M.L., Licocchia, S., Carotta, M.C., Crema, L., Martinelli, G., Sol-Gel Processed TiO₂ -Based Nano-Sized Powders for Use in Thick-Film Gas Sensors for Atmospheric Pollutant Monitoring. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **22**, 167–179 (2001).
172. Morris, D. F. C. & Ritter, T. J. Reduction of hexachloroiridate (IV) with borohydride. *J. Less Common Met.* **59**, 73–82 (1978).

173. Kiran, V., Ravikumar, T., Kalyanasundaram, N. T., Krishnamurty, S., Shukla, a. K., Sampath, S., Electro-Oxidation of Borohydride on Rhodium, Iridium, and Rhodium–Iridium Bimetallic Nanoparticles with Implications to Direct Borohydride Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* **157**, B1201 (2010).
174. Ardizzone, S., Carugati, A. & Trasatti, S. Properties of thermally prepared iridium dioxide electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **126**, 287–292 (1981).
175. Mercier, A. G. Etude et réalisation de couches actives de PEMFC architecturées. (2012).
176. Blakemore, J. S. *Solid State Physics Second Edition*. (1985).
177. Göransson, C. *Master's Thesis, Cambridge*. (1985).
178. Kreuer, K. D., Paddison, S. J., Spohr, E. & Schuster., M. Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology. *Chem. Rev.* **104**, 4637–4678 (2004).
179. Otmani, N. Détermination des contraintes mécaniques dans les membranes Nafion au cours du fonctionnement en pile à combustible, CEA. (2009).
180. Uchida, M., Aoyama, Y., Tanabe, M., Yanagihara, N., Eda, N., Ohta, A., *J. Electrochem. Soc.* **142**, 2572–2576 (1995).
181. Christian, J., Mendenhall, R., Smith, S., Gingerich, R., Lunk, H.-J., Dang, T., Tungsten Cathode Catalyst for PEM Cells. in *DOE Hydrog. Fuel Cells Infrastruct. Technol. Progr. Rev.* 1–25 (2006).
182. Cargnelli, J. & Evers, B. Recent Advances in PEM Water Electrolysis. in *Int. Work Shop Durab. Degrad. Issues PEM Electrolysis Cells its Components; Freiburg, Ger.* (2013).
183. Rasten, E. Electrocatalysis in Water Electrolysis with. *Thesis* (2001).
184. Millet, P., Dragoe, D., Grigoriev, S., Fateev, V. & Etiévant, C. GenHyPEM: A research program on PEM water electrolysis supported by the European Commission. *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 4974–4982 (2009).
185. Schutz, R. W. & Thomas, D. E. in *Met. Handbook, Volume 13 Corros. 9th Ed.* 669 (ASM International, 1987).
186. Fadl-allah, S. A. & Mohsen, Q. *Appl. Surf. Sci.* **256**, 5849 (2010).
187. Krysa, J., Mraz, R. & Rousar, I. Corrosion of titanium in H₂SO₄. *Mater. Chem. Phys.* **48**, 64–67 (1997).
188. Cardarelli, F., Élaboration d'anodes stables en dimension du type métal / tantale / oxyde électrocatalytique , pour le dégagement d ' oxygène en milieu acide. (1996).

189. Inaba, M., Kinumoto, T., Kiriake, M., Umebayashi, R., Tasaka, A., Ogumi, Z., *Electrochim. Acta* **51**, 57–46 (2006).
190. Grigoriev, S.A., Porembskiy, V.I., Korobtsev, S.V., Fateev, V.N., Auprêtre, F., Millet, P., Korobstev, M.P.S., *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 2721 (2011).
191. Ito, H., Maeda, T., Nakano, A. & Takenaka, H. *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 10527 (2011).
192. Yu, J., Matsuura, T., Yoshikawa, Y., Islam, N. & Hori, M. Lifetime behavior of a PEM fuel cell with low humidification of feed stream. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 373–378 (2005).
193. Cheng, X., Shi, Z., Glass, N., Zhang, L., Zhang, J., Song, D., Liu, Z.-S., Wang, H., Shen, J., A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation. *J. Power Sources* **165**, 739–756 (2007).
194. Stucki, S. *J. Electrochem. Soc.* **132**, 367 (1985).
195. Wei, G., Wang, Y., Huang, C., Gao, Q., Wang, Z., Xu, L., The stability of MEA in SPE water electrolysis for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 3951 (2010).
196. Millet, P., Ranjbari, a., de Guglielmo, F., Grigoriev, S. a. & Auprêtre, F. Cell failure mechanisms in PEM water electrolyzers. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 17478–17487 (2012).
197. Zhang, S., Yuan, X.-Z., Hin, J. N. C., Wang, H., Friedrich, K. A., Schulze, M., A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources* **194**, 588–600 (2009).
198. Zhang, S., Yuan, X., Wang, H., Mérida, W., Zhu, H., Shen, J., Wu, S., Zhang, J., A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, (2009).
199. Borup, R., Meyers, J. & Pivovar, B. Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation. *Chem. Rev.* **107**, 3904–3951 (2007).
200. Zhang, S., Yuan, X.-Z., Hin, J. N. C., Wang, H., Friedrich, K. A., Schulze, M. A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 388–404
201. Schmittinger, W. & Vahidi, A. A review on the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells. *J. Power Sources* **180**, 1–14 (2008).
202. Chang, B., Kim, D., Kim, J., Lee, S. & Joo, H. Sulfonated poly(fluorene-co-sulfone)ether membranes containing perfluorocyclobutane groups for fuel cell applications. *J. Memb. Sci.* **325**, 989–996 (2008).
203. Sedlak, J. M., Lawrance, R. J. & Enos, J. F. Advances in oxygen evolution catalysis in solid polymer water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **6**, 159–165 (1981).

204. Millet, P., Alleau, T., Durand, R. Characterization of membrane- electrode assemblies for solid polymer water electrolysis. *J. Appl. Electrochem.* **23**, 322–331 (1993).
205. Yamaguchi, M., Yagiuchi, K. & Okisawa, K. R&D of high performance solid polymer electrolyte water electrolyzer in WE-NET. *Hydrog. Energy Prog. XI* **1-3**, 781–786 (1996).
206. Shao, Z., Yi, B. & Han, M. The membrane electrodes assembly for SPE water electrolysis. in *Mao ZQ, Veziroglu TN, Ed. Proc. 13th World Hydrog. Energy Conf. Hydrog. energy Prog. XIII, vols 1 2* (2000).
207. Ioroi, T., Yasuda, K., Siroma, Z., Fujiwara, N. & Miyazaki, Y. Thin film electrocatalyst layer for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells. *J. Power Sources* **112**, 583–587 (2002).
208. Marshall, A., Borresen, B., Hagen, G., Tsyppkin, M. & Tunold, R. Hydrogen production by advanced proton exchange membrane (PEM) water electrolyzers- reduced energy consumption by improved electrocatalysis. *Energy* **32**, 431–436 (2007).
209. Antonucci, V., Di Blasi, A., Baglio, V., Ornelas, R., Matteucci, F., Ledesma-Garcia, J., High temperature operation of a composite membrane-based solid polymer electrolyte water electrolyser. *Electrochim. Acta* **53**, 7350–7356 (2008).
210. Wei, G., Xu, L., Huang, C. & Wang, Y. SPE water electrolysis with SPEEK/PES blend membrane. *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 7778–7783 (2010).
211. Su, H., Bladergroen, B. J., Linkov, V., Pasupathi, S. & Ji, S. Study of catalyst sprayed membrane under irradiation method to prepare high performance membrane electrode assemblies for solid polymer electrolyte water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 15081–15088 (2011).
212. Kissinger, P. T. & Heineman, W. R. *J. Chem. Educ.* **60**, 702–706 (1983).
213. Trasatti, S. & Petri, O. A. Real surface area measurement in electrochemistry. *J. Electroanal. Chem.* **327**, 353–376 (1992).
214. Le Page, J. F. *Catalyse de contact.* 27 (1978).
215. Fosset, B., Baudin, J.-B., Lahitète, F. & Prévost, V. *Chimie tout-en-un PC-PC*: Le cours de référence.* 436 (2012).

Développement de nouveaux matériaux d'électrodes pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau

La production d'hydrogène et de dioxygène par électrolyse PEM (PEM « Proton Exchange Membrane ») de l'eau s'effectue grâce à la présence de métaux nobles dans les couches catalytiques: à la cathode, le platine supporté sur du carbone est généralement utilisé (les chargements en métaux nobles sont faibles de l'ordre de $0,5 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$) ; à l'anode, la production d'oxygène s'effectue à des potentiels élevés ($> 1,6 \text{ V vs. ESH}$). Les oxydes de métaux nobles sont utilisés seuls dans la couche active anodique et servent à la fois de catalyseurs et de conducteurs électroniques. Comme ils sont parmi les métaux les plus denses, pour obtenir une continuité électrique de la couche anodique, les chargements doivent être très élevés, de l'ordre de $2\text{-}3 \text{ mg cm}^{-2}$.

Cette thèse propose ainsi de développer de nouveaux matériaux supports stables électrochimiquement et bons conducteurs électroniques pour séparer les fonctions de catalyse et de conduction électronique. Pour cela, des assemblages membrane électrodes intégrant des particules de titane comme support de catalyseur anodique ont été préparés dans notre laboratoire. Testés en mono-cellule de 25 cm^2 , leurs principales caractéristiques ont été déterminées par voltampérométrie cyclique, spectroscopie d'impédance et grâce à des courbes de polarisations à différentes températures. La comparaison des résultats obtenus entre ces anodes « innovantes » et celles à base de catalyseur seul a permis de mettre en évidence la présence d'un chargement anodique seuil de $0,5 \text{ mg}_{\text{IrO}_2} \text{ cm}^{-2}$ en dessous duquel la présence d'un support de catalyseur est nécessaire pour assurer la percolation électrique. Grâce à l'utilisation de ce support de catalyseur bon marché, les chargements anodiques ont pu être réduits jusqu'à des valeurs aussi faibles que $0,1 \text{ mg cm}^{-2} \text{ IrO}_2$, soit une réduction de dix fois au minimum par rapport aux taux généralement employés dans la littérature, tout en maintenant des performances identiques.

Mots clés : Electrolyse, PEM, réduction chargement, cinétique RDO, durabilité.

Development of new electrode materials for hydrogen production by water electrolysis

It is expected that PEM water electrolysis will play a significant role in the hydrogen society as a key process for producing hydrogen from renewable energy sources but before this, substantial cost reductions are still required. Because of the high acidity of membrane materials used in PEM water electrolyzers, expensive noble-metals or their oxides are required as electrocatalysts (platinum for hydrogen evolution and iridium for oxygen evolution). As the oxygen evolution reaction takes place with a large overpotential (anodic potential $> 1.6 \text{ V}$) only few materials can be used to avoid corrosion. In state-of-the-art, noble metal oxides are generally used alone in the active layer with typical loadings of $2\text{-}3 \text{ mg cm}^{-2}$ and act as both catalyst and electronic conductor.

In order to reduce the noble metal loadings and keep a good electronic conductivity of the catalytic layer, iridium can be supported onto a conductive and electrochemical stable material support. To gain more insights, several MEAs with anodes made of pure iridium oxide or $50 \text{ wt } \% \text{ IrO}_2/\text{Ti}$ anodes have been prepared and characterized using cyclic voltammetry and impedance spectroscopy, and by measuring polarization curves at different operating temperatures. Without the catalyst support, anodic loadings can be reduced down to $0,5 \text{ mgIrO}_2 \text{ cm}^2$ without any degradation in the electrochemical performances. By using anodes made of iridium oxide and titanium particles, further reductions of anodic loading can be made down to $0.1 \text{ mg IrO}_2 \text{ cm}^{-2}$ with performances similar to those obtained with conventional loadings of several mg cm^{-2} .

Key words : Electrolysis, PEM, low loading, OER kinetics, life time