



HAL
open science

Etude de l'influence des protons sur la réduction de l'oxygène dans des couches catalytiques ordonnées en vue d'une application en pile à combustible

Marlene Rouhet

► **To cite this version:**

Marlene Rouhet. Etude de l'influence des protons sur la réduction de l'oxygène dans des couches catalytiques ordonnées en vue d'une application en pile à combustible. Chimie théorique et/ou physique. Université de Strasbourg, 2014. Français. NNT : 2014STRAF031 . tel-01126890

HAL Id: tel-01126890

<https://theses.hal.science/tel-01126890>

Submitted on 6 Mar 2015

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.

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé (ICPEES, UMR 7515)

THÈSE

présentée par :

Marlène ROUHET

soutenue le : 16 septembre 2014

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie / Chimie Physique et Electrochimie

**Etude de l'influence des protons sur la
réduction de l'oxygène dans des
couches catalytiques ordonnées en vue
d'une application en pile à combustible**

THÈSE dirigée par :

SAVINOVA Elena

Professeur, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

LAPICQUE François

Professeur, Université de Nancy

COUTANCEAU Christophe

Professeur, Université de Poitiers

AUTRES MEMBRES DU JURY :

RUHLMANN Laurent

Professeur, Université de Strasbourg

GUILLET Nicolas

Docteur, CEA/LITEN

BONNEFONT Antoine

Maître de conférences, Université de Strasbourg

*A mon amour,
A mon père, ma mère et ma grande sœur*

*« La succession de chercheurs est comparable à un seul homme qui apprend indéfiniment »,
Blaise Pascal.*

« Lorsque deux forces sont jointes, leur efficacité est double », Isaac Newton

Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier **Madame Elena Savinova**, ma directrice de thèse, et **Monsieur Antoine Bonnefont**, co-encadrant de cette thèse pour m'avoir choisie et guidée pour mener ce projet et essentiellement pour m'avoir transmis leur savoir, leur sens critique, et leur esprit consciencieux et respectueux de la science.

Ensuite, je voudrais remercier la **Commission Européenne** à travers le **projet européen DEMMEA** dont le financement a permis de mener à bien cette thèse, ainsi que les collaborateurs de ce projet grâce à qui celui-ci a pu aboutir à de nouvelles compréhensions : FORTH/ICE-HT (Patras, Grèce), Next Energy-EWE (Oldenburg, Germany), ICTP (Prague, Czech Republic), PSI (Villigen, Switzerland) et Fumatech (St Ingbert, Germany).

J'exprime ma gratitude à **Monsieur François Lopicque**, Professeur à l'université de Nancy et **Monsieur Christophe Coutanceau**, Professeur à l'université de Poitiers, pour m'avoir fait l'honneur de rapporter ce travail, ainsi qu'à **Monsieur Laurent Ruhlmann** et **Monsieur Nicolas Guillet** pour avoir accepté de juger ces travaux.

Je remercie également avec gratitude le **Dr Pavel Ruvinskiy** pour m'avoir enseigné, guidé et transmis son savoir sur la conception des VACNFs ainsi que sur les techniques électrochimiques.

Je remercie aussi les étudiants stagiaires, **Adrien Gola** et **Mathieu Mobert** de l'ECPM et tout particulièrement **Sébastien Bozdech**, ancien stagiaire Master 1 et maintenant doctorant à l'ICPEES, pour toute l'aide qu'il m'a apporté, les résultats obtenus, et sa bonne humeur.

J'aimerais aussi tout particulièrement remercier **Alin Orfanidi**, le **Dr Maria Daletou** et le **Dr Stylianos Neophytides** pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire FORTH/ICE-HT, m'avoir enseigné les méthodes de tests en pile à combustible et surtout un grand merci à Alin et Maria pour tout le temps qu'elles m'ont donné pour le travail que nous avons fait ensemble sur le développement d'une méthode de dépôt de Pt sur VACNFs/Si(100) et sur l'ingénierie du banc de test.

Je remercie également et avec gratitude tous les autres membres de notre équipe avec qui les interactions tant au niveau professionnel que personnel ont rendu ce travail possible.

Je tiens également à exprimer mes remerciements à toute l'équipe des ITA de l'ICPEES : **Thierry Dintzer** pour les séances de MET et MEB, pour les installations informatiques (et les dépannages...) et surtout pour sa précieuse contribution à l'arrivée du « 20 minutes » le

matin...., **Thierry Romero** pour les séances de MEB et **Pierre Bernhardt** pour l'XPS. Je remercie également **Loïc Vidal** pour les séances MET à l'IS2M à Mulhouse, mais aussi **Jacques Faerber** pour son enseignement et l'accès au microscope optique de l'IPCMS ainsi que **Romain Bernard** et **Sabine Siegwald** pour le temps qu'ils m'ont accordé sur le profilomètre de l'IPCMS. Je n'oublie pas **Michel Wolf** pour toutes les pièces qu'il a conçues pour moi et la rapidité à laquelle il me les fournissait, ainsi que **Christophe Mélart** pour son enseignement à l'utilisation de la presse.

Un grand merci à **Alain Rach** pour avoir été là dès qu'un problème technique me tombait dessus et je n'oublierai jamais ses petits gâteaux du mercredi, ses ballades en chariot et surtout sa bonne humeur ! Et merci aussi à **Fabrice Vigneron** pour sa disponibilité sur les problèmes techniques et recherches de petites pièces... pour mes croissances de VACNFs. Et je n'oublie pas notre super secrétaire **Véronique Verkruyse** pour son efficacité et l'apport de bonbons qui m'ont été très utiles dans mes petits moments de fringales et baisse de moral..., ainsi que **Nathalie Weber** pour sa disponibilité sur la recherche de commandes et **Francine Jacky** pour les missions.

Maintenant je voudrais remercier tous mes collègues de travail pour cette aventure professionnelle et humaine que nous avons partagé. Plus particulièrement, un grand merci à **ma Sousou** que j'ai connue dans le cadre professionnel et qui est la première personne à m'avoir accordé son amitié, à moi Bordelaise fraîchement arrivée en Alsace. Sousou est vite devenue une véritable amie avec qui j'ai tout partagé durant ces années, autant les grands moments de joie comme les moments de stress et de pleurs. Je ne pourrai jamais assez la remercier pour tout ce qu'elle a pu m'apporter au cours de cette thèse. Ensuite j'aimerais remercier ma petite **Tiphaine**, pour son aide scientifique, nos discussions « de filles » et nos super soirées gastronomiques et « scientifiques ». Un grand merci à mon grand et super Alsacien **Pierre-Alexandre** pour son aide si précieuse, son optimisme, son calme et nos grandes discussions autant scientifiques que personnelles. Merci aussi à **Alfonso**, pour ses petites blagues et sa bonne humeur, à **Anaïs** pour nos pauses « thé » et nos grandes parties de tennis nous permettant de se relaxer et se défouler. Je n'oublie pas aussi **Romain** (alias Piss....) pour son aide et **Quentin** pour nos petits combats... .

Je tiens à remercier **ma louloute**, ma meilleure amie, qui même de loin qui a su m'écouter, me soutenir et être là pour moi quand j'en avais besoin.

Enfin, un énorme et grand merci à **mon amour** qui a laissé sa ville de cœur, sa famille, ses amis et son travail pour me rejoindre et m'épauler pour ce travail. Il a su m'apporter toute sa

patience, son aide, sa douceur et son grand amour à travers ces années. Un grand merci à **mon père, ma mère et ma sœur** qui ont fait ce que je suis devenue aujourd'hui, qui m'ont aidé à me construire autant dans ma vie personnelle que professionnelle. Enfin, merci à **mes beaux parents** pour leurs conseils et leur aide tout au long de ce travail.

Tables des matières

Remerciements	5
Tables des matières	9
Nomenclature des abréviations	15
Introduction générale	19
Chapitre 1. Contexte de la thèse : revue bibliographique	25
1.1 Contexte énergétique.....	27
1.2 Généralités sur la pile à combustible	29
1.2.1 Historique	29
1.2.2 Les différents types de piles à combustible	30
1.3 La pile à combustible échangeuse de protons (PEMFC)	33
1.3.1 Principe de fonctionnement d'une PEMFC	33
1.3.1.1 Réactions mises en jeu	33
1.3.1.2 Eléments constitutifs d'une PEMFC	37
1.3.2 Problèmes à résoudre pour la commercialisation des PEMFCs.....	41
1.3.3 Les différentes architectures ordonnées de couches catalytiques.....	42
1.3.3.1 Introduction.....	43
1.3.3.2 Couches minces nanostructurées 3M	45
1.3.3.3 Couches de Pt/C nanostructurées par pulvérisation.....	50
1.3.3.4 Couches tridimensionnellement ordonnées basées sur des nanofilaments verticalement alignés.....	51
1.3.3.5 Les oxydes métalliques pour remplacer les supports carbonés	60
1.3.3.6 Modélisation mathématique des couches catalytiques ordonnées...	61
1.3.4 Les piles à combustible échangeuse de protons haute température... 63	
1.3.4.1 Introduction.....	63
1.3.4.2 Caractéristiques des PEMFCs haute température : le cœur de la pile	63
1.3.4.3 Les avantages et inconvénients à opérer à haute température	65
1.4 Conclusion du chapitre 1 et objectifs de la thèse	67
Chapitre 2. Approches expérimentales	69
2.1 Préparation des électrodes Pt/VACNFs/TiO _x /Ti pour des études en électrolyte liquide	71
2.1.1 Synthèse des VACNFs par procédé catalytique de dépôt chimique en phase vapeur (CCVD : Catalytic Chemical Vapor Deposition)	71
2.1.1.1 Principe	71
2.1.1.2 Croissance des VACNFs sur un substrat d'oxyde de titane : VACNFs/TiO _x /Ti.....	72
2.1.2 Mise en forme des couches catalytiques VACNFs/TiO _x /Ti.....	74
2.1.3 Dépôt de platine sur VACNFs/TiO _x	74

2.1.3.1	Dépôt électrochimique de Pt	75
2.1.3.2	Dépôt d'un colloïde de Pt/éthylène glycol synthétisé par méthode polyol assisté par micro-ondes	77
2.2	Préparation des assemblages membranes-électrodes basés sur des couches de VACNFs pour une application en piles à combustible haute température	79
2.2.1	Synthèse et mise en forme des VACNFs par CCVD sur un substrat de silicium : VACNFs/Si(100)	80
2.2.2	Dépôt de platine sur VACNFs/Si(100)	82
2.2.2.1	Dépôt d'un colloïde de Pt/éthylène glycol synthétisé par méthode polyol assisté par micro-ondes	83
2.2.2.2	Dépôt par réduction <i>in situ</i> du Pt dans les couches de VACNFs	83
2.2.3	Préparation de l'assemblage membrane-électrode (AME)	85
2.3	Méthode de caractérisation physico-chimiques des couches catalytiques Pt/VACNFs	89
2.3.1	Microscopie électronique à balayage (MEB)	89
2.3.1.1	Principe	89
2.3.1.2	Application aux couches catalytiques de Pt/VACNFs	90
2.3.2	Microscopie électronique en transmission (MET)	91
2.3.2.1	Principe	91
2.3.2.2	Application aux couches catalytiques de Pt/VACNFs	93
2.3.3	Diffraction des rayons X	94
2.3.3.1	Principe	94
2.3.3.2	Application aux couches catalytiques de Pt/VACNFs	95
2.3.4	Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X	96
2.3.4.1	Principe	96
2.3.4.2	Profondeur d'analyse	97
2.3.4.3	Effet de charge et référence d'énergie	97
2.3.4.4	Quantification des éléments	97
2.3.4.5	Application aux couches catalytique de VACNFs	98
2.3.5	Profilométrie	99
2.3.5.1	Principe	99
2.3.5.2	Application aux couches catalytiques de VACNFs	99
2.4	Caractérisations électrochimiques des couches de Pt/VACNFs	101
2.4.1	Configuration de la cellule électrochimique : montage à trois électrodes	101
2.4.1.1	Principe	101
2.4.1.2	Application aux couches catalytiques de Pt/VACNFs/TiO _x /Ti	101
2.4.1.3	Application aux couches catalytiques de Pt/VACNFs/Si(100)	104
2.4.2	Nettoyage du matériel de travail : conditions ultra-propres	105
2.4.3	Appareillage	105
2.4.4	Méthodes à balayage linéaire en potentiel	106
2.4.4.1	Principe	106
2.4.4.2	Détermination de l'aire électrochimiquement active (ou EASA pour « Electrochemically Active Surface Area »)	109

2.4.4.3	Application aux couches de Pt/VACNFs.....	112
2.4.5	Méthode de l'électrode à disque tournant (ou RDE pour « Rotating Disc Electrode »)	113
2.4.5.1	Principe	113
2.4.5.2	Application à notre étude.....	116
2.4.6	Méthode de l'électrode à disque-anneau tournant (ou RRDE pour « Rotating Ring Disc Electrode »).....	116
2.4.6.1	Principe	116
2.4.6.2	Application à notre étude.....	119
2.5	Caractérisation des couches catalytiques de Pt/VACNFs en pile à combustible haute température	122
2.5.1	Montage de l'AME dans la cellule test.....	122
2.5.2	Montage de la cellule sur le banc de test	124
2.5.3	Caractérisation de la pile : test en pile.....	126
Chapitre 3. Etude en électrolyte liquide des couches catalytiques ordonnées de Pt/VACNFs		
129		
3.1	Introduction	131
3.2	Caractéristiques des échantillons de Pt/VACNFs/TiO _x /Ti étudiés.....	132
3.3	Caractérisation des couches Pt/VACNFs/TiO _x /Ti.....	133
3.3.1	Caractérisation par électrooxydation de CO adsorbé ou « CO stripping »	133
3.3.2	Caractérisation par MET.....	136
3.4	Influence du transport et de la concentration en protons sur la formation/réduction des oxydes à la surface du Pt et sur la formation de H _{upd} dans les couches catalytiques de Pt/VACNFs	138
3.4.1	Introduction.....	138
3.4.2	Influence de la vitesse de balayage et de la concentration sur les CVs	139
3.4.3	Effet de l'anion sur l'influence du pH	149
3.4.4	Conclusion.....	152
3.5	Etude de la réaction de réduction d'oxygène (ORR) par la méthode de disque (RDE) et disque-anneau tournant (RRDE).....	152
3.5.1	Introduction.....	153
3.5.2	Etude par RDE de l'influence du pH sur la cinétique de l'ORR	156
3.5.3	Etude par RRDE de l'influence du pH sur la fraction de H ₂ O ₂ qui s'échappe de la couche catalytique.....	164
3.5.4	Modélisation mathématique de l'influence du pH sur la cinétique de l'ORR et sur la quantité de H ₂ O ₂ détecté.....	168
3.5.5	Limite de la méthode RRDE pour l'étude de l'influence du pH	180
3.6	Conclusions du chapitre 3.....	183

Chapitre 4. Intégration des couches catalytiques ordonnées Pt/VACNFs dans des assemblages membrane-électrodes en vue d'une application en pile à combustible haute température	185
4.1 Introduction : problématique	187
4.2 Croissance des électrodes de VACNFs sur Si(100)	187
4.2.1 Synthèse des VACNFs/Si(100)	187
4.2.2 Présence des particules catalytiques de croissance après synthèse	191
4.2.3 Problème rencontré et à résoudre	195
4.3 Dépôt de Pt sur les électrodes de Pt/VACNFs/Si(100)	198
4.3.1 Pt/VACNFs/Si(100) obtenues par un dépôt de Pt par imprégnation d'un colloïde de Pt/éthylène glycol	198
4.3.2 Pt/VACNFs/Si(100) obtenues par un dépôt par réduction <i>in situ</i>	205
4.4 Transfert des électrodes Pt/VACNFs/Si(100) en AMEs pour piles à combustible haute température	215
4.4.1 Problématique	215
4.4.2 Préparation des AMEs.....	215
4.4.2.1 Tests préliminaires : AMEs pour piles basse température.....	216
4.4.2.2 AMEs pour piles haute température	217
4.5 Intégration des AMEs en pile à combustible haute température	224
4.5.1 Caractéristiques des échantillons testés	224
4.5.2 Caractérisation en PEMFC haute température.....	225
4.6 Conclusion du chapitre 4	236
Conclusion générale et perspectives	239
Annexes	245
Annexe 1 : Caractérisation par « CO stripping » des échantillons Pt/VACNFs 2 et Pt/VACNFs 3	247
Annexe 2 : Influence du transport de matière sur une électrode de Pt polycristallin ²⁵	248
Annexe 3 : Influence de la concentration en protons sur la formation/réduction des oxydes et la formation de H _{upd} sur une électrode de Pt polycristallin ²⁵	249
Annexe 4 : Influence du pH sur l'ORR sur une électrode de Pt polycristallin ^{25, 30} .	250
Annexe 5 : Evolution du pH local à la surface d'une électrode de Pt (111) en ORR ²⁹	252
Annexe 6 : Influence du pH sur la cinétique de l'ORR par RDE pour différentes vitesses de rotation.....	253
Annexe 7 : Influence du pH sur l'ORR par RRDE pour différentes vitesses de rotation	255
Annexe 8 : Exemple de second CO stripping effectué pour reproductibilité	257
Annexe 9 : Courbes de polarisation de l'AME _{standard} à 200 mL.min ⁻¹	259
Annexe 10 : Courbes de polarisation à haute température sur Pt/Vulcan extraite du projet DEMMEA ^{65, 68}	260
Annexe 11 : Influence du flux sur la résistance ohmique pour l'AME _{standard}	261

Annexe 12 : Comparaison des performances en PEMFC haute température entre l'AME _{standard} et les AME _{SVACNFs}	262
Annexe 13 : Stabilité face aux mesures de courant-potentiel en PEMFC haute température de l'AME _{standard} et des AME _{SVACNFs} pour différents flux.....	264
Annexe 14 : Influence de la température sur les performances en PEMFC de l'AME _{standard} et des AME _{SVACNFs} pour différents flux.....	266
Références bibliographiques	269
Liste production scientifique	293
Résumé	297
Résumé en anglais.....	297

Nomenclature des abréviations

ad	espèces adsorbées
AFC	Alcaline Fuel Cell
AME	Assemblage Membrane-Electrode
ASH	Average Step Height
BSE	Back-Scattered Electrons
CCVD	Catalytic Chemical Vapor Deposition
CE	Counter Electrode
CL	Catalytic Layer
CNF	Carbon Nanofilament
CNT	Carbon Nanotube
CV	Cyclic Voltammetry or Cyclic Voltammogram
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
DOE	Department of Energy
DRX	Diffraction des Rayons X
E	Potentiel de l'électrode
E^0	Potentiel d'équilibre
EASA	Electrochemically Active Surface Area
EDX	Energy Dispersive X-Ray
ERH	Electrode Réversible à Hydrogène
ESH	Electrode Standard à Hydrogène
FEP	Fluorinated Ethylene Propylene
FWHM	Full Width Half Maximum
Γ_{Pt}	Taux de recouvrement en Pt
GC	Glassy Carbon
GDL	Gas Diffusion Layer
GIEC	Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat
GLAD	GLancing Angle Deposition
HOR	Hydrogen Oxidation Reaction
Hupd	Hydrogen underpotential deposition
ICDD	International Centre for Diffraction Data
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

IEA	International Energy Agency
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique en Transmission
MFC	Microbial Fuel Cell
MPL	MicroPorousLayer
MSE	Mercury Sulfate Electrode
MWCNT	MultiWall Carbon NanoTube
N	Coefficient de collection (pour RRDE)
NSTF	Nanostructured Thin Film
OCV	Open Circuit Voltage
ORR	Oxygen Reduction Reaction
PA	Phosphoric Acid
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PBI	PolyBenzImidazole
PEEK	PolyEther Ether Ketone
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell ou Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell
PFSA	PerFluoroSufonic Acid
PGM	Pt-Group metal
PTFE	PolyTetraFluoroEthylène
RDE	Rotating Disc Electrode
RE	Reference Electrode
RH	Relative Humidity
RRDE	Rotating Ring Disc Electrode
SEBS	Styrène-Ethylène-Butylène-Styrène
SEI	Secondary Electron Imaging
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
SPEM	Scanning PhotoElectron Microscopy
TPD	Temperature Programmed Desorption
upd	underpotential deposition
VACNF	Vertically Aligned Carbon NanoFiber ou NanoFilament
VACNT	Vertically Aligned Carbone Nanotube
WDS	Wavelength Dispersive Spectrometer

WE Working Electrode
XPS X-Ray Photoelectron Spectroscopy

Introduction générale

Depuis des années, notre société ne cesse de s'accroître de par sa population et son économie impliquant une forte demande en énergie. Les énergies fossiles sont à ce jour les plus utilisées pour répondre à cette demande. Cependant, leurs réserves sont en déclin. De par cet épuisement mais aussi dans un contexte où notre planète se détériore du point de vue environnemental et où notre société veut améliorer sa qualité de vie du point de vue de sa santé, il devient nécessaire d'utiliser de nouvelles sources et de développer de nouveaux systèmes de production d'énergie efficaces et propres pour l'environnement.

Dans ce contexte, les piles à combustible sont des candidates non négligeables, celles-ci convertissant l'énergie chimique en énergie électrique avec pour rejet uniquement de l'eau par l'utilisation de l'hydrogène (gaz à haute teneur énergétique n'impliquant aucune émission de CO₂) et l'oxygène disponible dans l'air ambiant. Parmi les différents types de piles à combustible, les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (ou PEMFCs pour « Proton Exchange Membrane Fuel Cells ») sont prometteuses pour des applications stationnaires, portables et automobiles grâce à leur densité d'énergie élevée. Selon le type de membrane échangeuse de protons, elles fonctionnent soit à des températures en dessous de 100°C (PEMFCs « basse température », utilisant comme membranes du Nafion® ou autres membranes polymères sulfonées), soit 200°C (PEMFCs « haute température » utilisant des membranes dopées à l'acide phosphorique), ces dernières pouvant pallier les inconvénients de la première et élargissant son domaine d'applications.

Cependant, le coût et la durabilité des PEMFCs restent un frein à leur développement commercial. En effet, les deux réactions de chaque côté de la pile (oxydation de l'hydrogène à l'anode et réduction de l'oxygène à la cathode) ont besoin d'un catalyseur pour se produire à une vitesse suffisante. Dans les PEMFCs, malgré des efforts de recherche sur l'utilisation de métaux non-nobles, le Pt (et ces alliages), qui est un catalyseur coûteux, est principalement utilisé comme catalyseur, celui-ci ayant une très haute activité catalytique pour ces réactions. Si la cinétique de la réaction d'oxydation de l'hydrogène est très rapide sur une électrode de Pt, la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) à la cathode présente une cinétique beaucoup plus lente et est donc responsable de pertes importantes dans le rendement électrique de la pile. Différentes approches sont de nos jours développées dans le but de diminuer la quantité de Pt. Parmi elles, de nombreuses recherches se sont donc articulées autour du développement de couches catalytiques dont la structure est spatialement organisée comme une alternative aux couches conventionnelles ainsi que sur la compréhension fondamentale des mécanismes de réactions à la cathode en vue de diminuer la teneur en Pt et d'augmenter la densité de puissance spécifique du Pt grâce à un transport de matière efficace des réactifs et des produits

dans la couche catalytique. Parmi ces couches, on cite les couches catalytiques de faible épaisseur basées sur des nanoparticules de Pt supportées sur des nanofilaments de carbone verticalement alignés (ou VACNFs pour « Vertically Aligned Carbon NanoFilaments ») qui ont montré de réelles capacités quant à l'amélioration des propriétés du transport de matière et une meilleure utilisation du Pt. Dans les couches catalytiques classiques de PEMFC, du Nafion® (ionomère) est introduit pour assurer leur conductivité protonique mais une quantité excessive peut être au détriment d'une utilisation efficace du Pt. Les couches catalytiques de Pt/VACNFs pouvant avoir une fine épaisseur de couche, pourraient être utilisées sans ajout d'ionomère. Cependant, il faut noter qu'en l'absence d'ionomère, le transport de protons peut devenir un facteur limitant les performances de la pile.

L'objectif de ce travail a donc été en premier lieu de comprendre, par une étude fondamentale en électrolyte liquide combinée à une étude théorique, l'influence du transport en protons au sein des Pt/VACNFs sur les processus de surface red-ox, sur la cinétique et les mécanismes réactionnels de l'ORR dans ces couches catalytiques. Ensuite, le but a été d'intégrer ces couches catalytiques dans des assemblages membrane-électrodes (ou « AMEs ») comprenant une membrane échangeuse de protons pour PEMFCs haute température et de tester leurs performances en PEMFCs haute température, les performances de telles couches n'ayant pas encore été, à notre connaissance, reportées dans la littérature.

Dans ce contexte :

Le **chapitre 1** présentera une revue bibliographique tout d'abord consacrée à la présentation du principe de fonctionnement d'une PEMFC (composants, réactions) ainsi que les limites à sa commercialisation. Ensuite, il sera établi un état de l'art des différentes architectures ordonnées de couches et leurs performances en électrolyte liquide vis-à-vis de l'ORR ainsi que leurs performances en PEMFCs basse température, les performances de telles couches en PEMFCs haute température n'étant pas répertoriées à notre connaissance. Enfin, il sera exposé les caractéristiques des PEMFCs haute température qui diffèrent des PEMFCs basse température.

Le **chapitre 2** présentera un descriptif des différentes méthodes de préparation, de caractérisations physico-chimiques, électrochimiques et en piles à combustible utilisées dans ce travail ainsi que leurs applications dans notre étude.

Le **chapitre 3** sera consacré à l'étude en électrolyte liquide de l'influence du transport de protons au sein des Pt/VACNFs sur les processus de surface red-ox, sur la cinétique et les

mécanismes réactionnels de l'ORR dans ces couches catalytiques, tout ceci à l'aide de méthodes de caractérisations électrochimiques combinées à une étude théorique.

Le **chapitre 4** présentera tout d'abord par des méthodes de caractérisations physico-chimiques et électrochimiques, les défis auxquels nous avons dû faire face pour une intégration des couches catalytiques de Pt/VACNFs dans des AMEs pour PEMFCs haute température. Enfin, il sera présenté et discuté les performances de ces AMEs en PEMFCs haute température.

Pour finir, une **conclusion générale ainsi que les perspectives** de ce travail cloront ce manuscrit.

Des données supplémentaires pourront être trouvées à la fin de ce manuscrit dans les **Annexes**.

Chapitre 1.
Contexte de la thèse : revue bibliographique

1.1 Contexte énergétique

Aujourd'hui et depuis des années nous sommes dépendants de l'énergie dans notre vie au quotidien de par l'utilisation d'appareillages électroniques, de véhicules, etc. D'après l'Institut des Ressources dans le Monde ¹, si la demande en véhicules continue de s'accroître, leur nombre dans le monde passera de 600 millions en 1995 à un milliard en 2025. De plus, l'Agence Internationale de l'Énergie (ou IEA pour « International Energy Agency ») prévoit une demande d'énergie de 36% plus élevée qu'en 2008 ². Cette énergie peut provenir de différentes sources telles que les énergies fossiles (pétrole, charbon, gaz naturel) mais aussi les énergies renouvelables et le nucléaire. On peut voir sur la Figure 1.1 qu'actuellement les plus utilisées sont les énergies fossiles et que ces dernières devraient continuer à fournir une grande partie de l'énergie utilisée dans le monde entier d'ici 2040 ³.

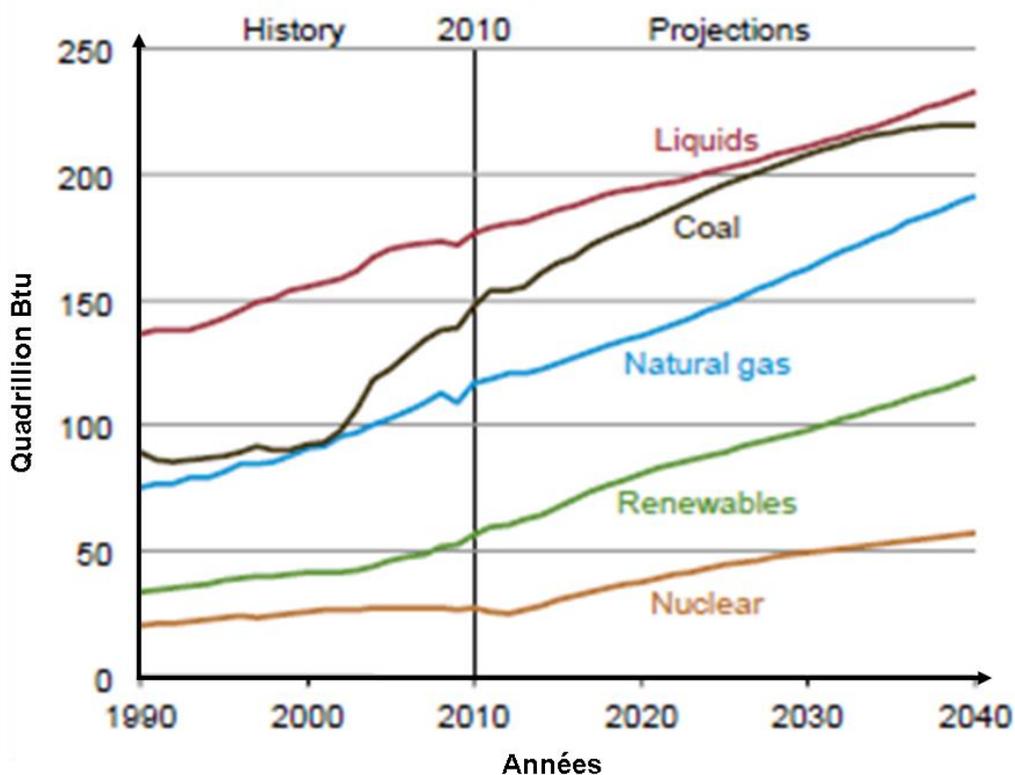


Figure 1.1 : Evolution et Estimation de la consommation mondiale d'énergie classée par type de combustible entre 1990 et 2040 (Adaptée de réf.3).

Cependant, différents problèmes se posent face à ces énergies. Tout d'abord leurs réserves diminuent et dans un futur proche, elles tendront à s'épuiser. Ensuite, la combustion de ces matières entraîne d'importants rejets de gaz à effet de serre, principale cause du changement climatique. D'après le rapport de synthèse sur les changements climatiques en 2007 de la

GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat) ⁴ les rejets annuels de dioxyde de carbone (CO₂) n'ont cessé d'augmenter entre 1970 et 2004 (progression de 80 % -cf. Figure 1.2-) et les combustibles fossiles en sont la première source. En effet, en 2004, le CO₂ représentant 56,6 % des gaz à effet de serre a été émis par des combustibles fossiles (cf. Figure 1.2).

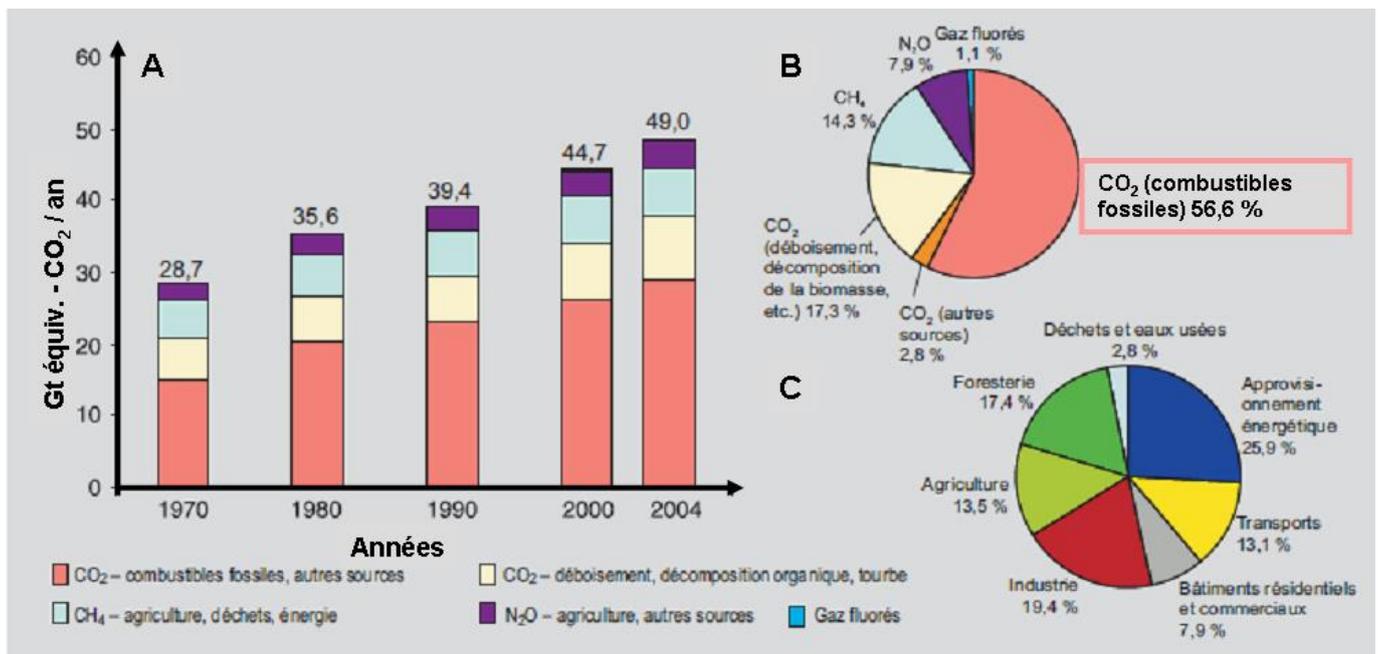


Figure 1.2 : (A) Emissions mondiales de gaz à effet de serre anthropiques entre 1970 et 2004. (B) Parts respectives des différents gaz à effet de serre anthropiques dans les émissions totales de 2004, en équivalent-CO₂. (C) Contribution des différents secteurs aux émissions totales de gaz à effet de serre anthropiques en 2004, en équivalent-CO₂. (Adaptée de la réf.4).

De ce fait, la future et proche pénurie de ces ressources conjuguée aux besoins croissants de notre société ainsi qu'aux objectifs de réduction de gaz à effet de serre rendent nécessaire le développement de nouvelles sources ainsi que de nouveaux systèmes de production d'énergie efficaces et sans danger pour l'environnement.

Un des vecteurs d'énergie d'avenir pour le transport et des applications stationnaires est l'hydrogène (sous la forme d'une molécule de dihydrogène H₂). En effet, cet élément chimique est tout d'abord présent en quantité importante sur Terre étant principalement l'un des composants de l'eau, et possède une densité énergétique massique de 33,3 kWh.kg⁻¹ qui est environ 2,8 fois plus grande que celle de l'essence (~ 12 kWh.kg⁻¹) et que celle du gaz

naturel ($\sim 11,9 \text{ kW.kg}^{-1}$)⁵. De plus H_2 peut être obtenu à partir des sources d'énergies renouvelables. De ce fait et de par leur type de conversion électrochimique, les piles à combustible (ou FC pour « Fuel Cells ») sont d'une grande efficacité et une alternative écologique aux technologies traditionnelles pour de nombreuses applications telles que les sources mobiles, stationnaires et portatives⁶⁻⁸. En effet, les piles à hydrogène convertissent l'énergie chimique en énergie électrique par l'oxydation de l'hydrogène à l'anode et par la réduction de l'oxygène pouvant provenir de l'air à la cathode, ne rejettent que de l'eau et ont un rendement électrique élevé (cf. Tableau 1.1). Ce système est déjà utilisé (cf. 1.2.1) dans l'aérospatiale⁹, le transport¹⁰, les applications stationnaires (alimentation de secours par exemple pour les hôpitaux, alimentation pour les lieux isolés)¹¹⁻¹², mais a besoin d'être développé pour son usage en plus grand nombre et dans une plus grande variété de domaines.

1.2 Généralités sur la pile à combustible

1.2.1 Historique

Le principe de la pile à combustible (« fuel cell effect » : terme introduit par Ulf Bossel¹³) a été publié en Janvier 1839 par Christian Friedrich Schoenbein, professeur de physique et chimie à l'université de Bâle en Suisse⁹ où il a reporté la réaction de l'hydrogène et l'oxygène sur des électrodes de Pt. Pour cela, il a utilisé des tubes contenant chacun une feuille de Pt trempée dans de l'acide sulfurique dilué. Par électrolyse, de l'hydrogène et de l'oxygène ont été créés. Après que le système ait été déconnecté d'une source de courant électrique (une Pile Volta), C.F. Schoenbein fut toujours capable de détecter une tension entre les deux électrodes de Pt qu'il a attribuée d'après ses propres mots à la « combination of hydrogen with oxygen (contained dissolved in water) and not by contact »^{9,14}. Un mois plus tard Sir William Robert Grove a publié une lettre reportant sa découverte qu'il a nommé « gaseous voltaic battery »¹⁵. En 1842, il a publié ce qu'il a appelé son premier papier sur une « working fuel cell »¹⁶ où il a utilisé quatre cellules en série et mis en application ce qu'il avait décrit dans sa première publication : il a effectué l'électrolyse de l'eau avec le courant généré par la « fuel cell battery » (processus chimiquement réversible).

En 1932, Francis Thomas Bacon reprend les études sur la pile pour l'industrie. En 1959, il sort un prototype de 6 kW qui servira de modèle pour les piles utilisées dans les missions Gemini et Apollo⁹ comme précisé ci-dessous.

Dans les années 1960-1970, des piles à combustible de type « PEMFC » (pour « Proton Exchange Membrane Fuel Cell » ou « pile à combustible à membrane échangeuse de protons ») (cf. 1.2.2 et 1.3) inventées par William Thomas Grubb et Leonard Niedrach ont été développées par la société américaine General Electric et utilisées pour l'alimentation électrique du vaisseau spatial Gemini. Par la suite, des piles à combustible de type « AFC » (pour « Alkaline Fuel Cell » ou « pile à combustible alcaline ») (cf. 1.2.2) développées par le fabricant de moteur d'avion Pratt et Whitney sur la base des études réalisées par F.T. Bacon ont été utilisées pour alimenter en électricité les modules spatiaux Apollo. A l'époque, celles-ci fonctionnaient plus longtemps que les PEMFCs, ces dernières utilisant des membranes en polystyrène sulfonaté. C'est à la fin des années 60 que la société Dupont met au point une membrane polymère protonique plus performante, la membrane Nafion® (membrane polymère perfluorée sur laquelle sont greffés des groupements d'acide sulfonique), permettant d'améliorer les performances de la PEMFC⁹.

Ce n'est que dans les années 90 que l'on trouve des prototypes de véhicules à pile à combustible. Daimler-Chrysler commence la fabrication de prototypes utilisant des PEMFCs en 1994 en collaboration avec Ballard (« NECAR » pour « New Electric CAR »). D'autres fabricants de véhicules à pile à combustible ont présenté leurs modèles tels que Ford, Honda, General Motors et autres¹¹. De plus, Hyundai a déjà commercialisée un véhicule à pile à combustible en 2013 et Toyota Motor Corp., le plus gros vendeur mondial de véhicules hybrides, a prévu de mettre en vente des voitures à hydrogène d'ici 2015 aux USA¹⁷. On peut aussi citer les MAN's bus développés par Siemens et Linde utilisant des PEMFCs en fonctionnement depuis 2000-2001 à Nuremberg, Erlangen et Fürth¹⁰.

1.2.2 Les différents types de piles à combustible

Il existe différents types de piles à combustible qui peuvent être classifiées selon la nature de l'électrolyte (qui leur donne leur nom). Une exception à cette classification est la DMFC (pour « Direct Methanol Fuel Cell » ou « pile à combustible à méthanol direct ») où le méthanol est le combustible de la pile. Elles peuvent être aussi classées en fonction de leur température opératoire. Ainsi on distingue les piles à combustible basse température ($\leq 200^{\circ}\text{C}$) et haute température ($600 - 1000^{\circ}\text{C}$). Parmi elles, on cite plusieurs types de piles à combustible. Pour les piles basse température : l'AFC (pour « Alkaline Fuel Cell » ou « pile à combustible Alcaline »), la PEMFC (pour « Proton Exchange Membrane Fuel Cell » ou « pile à combustible à membrane échangeuse de protons »), la DMFC (pour « Direct Methanol Fuel Cell » ou « pile à combustible à méthanol direct ») et la PAFC (pour « Phosphoric Acid Fuel

Cell » ou « pile à combustible à acide phosphorique ») ; et pour les piles haute température : la MCFC (pour « Molten Carbonate Fuel Cell » ou « pile à combustible à carbonate fondu ») et la SOFC (pour « Solid Oxide Fuel Cell » ou « pile à combustible à oxyde solide »). Les caractéristiques de ces piles sont données dans le Tableau 1.1 ci-dessous ^{10, 18-25}. Chacune présente ses avantages et ses inconvénients. On peut voir que les piles basse température sont plutôt employées pour le transport, l'aérospatiale et les applications portables tandis que les piles haute température sont plutôt utilisées pour des applications stationnaires de cogénération d'électricité et de chaleur.

Il existe d'autres types de piles à combustible telles que les MFCs (pour « Microbial Fuel Cell » ou « pile à combustible microbienne ») qui convertissent l'énergie chimique contenue dans des composés organiques en énergie électrique à l'aide de microorganismes tels que les bactéries servant de biocatalyseurs ²⁶; les piles hybrides (pile à combustible et batterie) Metal/Air où sont utilisés par exemple le zinc à l'anode, l'oxygène à la cathode et un électrolyte alcalin ²⁷. On peut citer aussi les PEMFCs haute température (100°C - 200°C) qui se situent entre les PAFCs et les PEMFCs basse température utilisant une membrane polymère échangeuse de protons dopée à l'acide phosphorique. Ces dernières présentent différents avantages sur lesquels nous reviendrons plus loin dans ce chapitre (cf. 1.3.4).

Nous allons maintenant dans la suite de ce chapitre nous concentrer sur les piles à combustible de type PEMFC pour l'application des couches catalytiques ordonnées qui sont l'objet de cette étude, les PEMFCs étant les piles à combustible les plus avancées ²⁸ et prometteuses pour le transport et les applications portatives de par ses nombreux avantages (rendement électrique élevé, une haute densité d'énergie et « zéro » émission (cf. Tableau 1.1)).

Abréviations (anglais)	AFC (Alcaline)	PEMFC** (Proton Exchange Membrane)	DMFC (Direct Methanol)	PAFC (Phosphoric Acid)	MCFC (Molten Carbonate)	SOFC (Solid Oxide)
Caractéristiques						
Electrolyte	<ul style="list-style-type: none"> Généralement solution aqueuse de KOH imbibé dans une matrice KOH NaOH 	Membrane polymère échangeuse de protons: Nafion (solide)	Membrane polymère conducteur de protons telle que le Nafion (solide)	H ₃ PO ₄ liquide imbibé dans une matrice polymère	Li ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃ et / ou K ₂ CO ₃ fondu dans une matrice de LiAlO ₂	ZrO ₂ + Y ₂ O ₃ (YSZ: Ytria-stabilized zirconia) (solide)
Ion mobile dans l'électrolyte	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Combustible	H ₂	H ₂	CH ₃ OH	H ₂	H ₂ , CO	H ₂ , CH ₄ , CO
Température opératoire (°C)	<100°C	25 – 100°C	60 – 100°C	150 – 200°C	600 – 700°C	700 – 1000°C
Réaction à l'anode	2H ₂ + 4OH ⁻ → 4H ₂ O + 4e ⁻	H ₂ → 2H ⁺ + 2e ⁻	CH ₃ OH + H ₂ O → CO ₂ + 6H ⁺ + 6e ⁻	H ₂ → 2H ⁺ + 2e ⁻	*H ₂ + CO ₃ ²⁻ → H ₂ O + CO ₂ + 2e ⁻	*H ₂ + O ²⁻ → H ₂ O + 2e ⁻
Réaction à la cathode	O ₂ + 4e ⁻ + 2H ₂ O → 4OH ⁻	O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ → 2H ₂ O	3/2 O ₂ + 6H ⁺ + 6e ⁻ → 3H ₂ O	O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ → 2H ₂ O	1/2 O ₂ + CO ₂ + 2e ⁻ → CO ₃ ²⁻	1/2 O ₂ + 2e ⁻ → O ²⁻
Puissance	5 – 150 kW	<1kW – 250kW	<1W – 5kW	50 kW – 11 MW	100 kW – 3 MW	1 kW – 2 MW
Rendement électrique	60 %	<ul style="list-style-type: none"> 60-65 % (transport) 35 % (stationnaire) 	25 %	40 % (85 % avec réutilisation de la chaleur)	50 % (jusqu'à 85 % avec réutilisation de la chaleur)	45 - 50 % (> 80 - 85 % avec réutilisation de la chaleur)
Applications	<ul style="list-style-type: none"> Aérospatiales Militaires Transport Stationnaires 	<ul style="list-style-type: none"> Aérospatiales Militaires Automobiles Petits Stationnaires: résidentiels Portables 	<ul style="list-style-type: none"> Générateurs auxiliaires (APU) Aérospatiales Militaire Portables Petits Stationnaires: résidentiels 	<ul style="list-style-type: none"> Centrales électriques distribuant l'électricité dans les villes Cogénération d'électricité et de chaleur 	<ul style="list-style-type: none"> Cogénération d'électricité et de chaleur Centrales électriques 	<ul style="list-style-type: none"> Cogénération d'électricité et de chaleur Centrales électriques Transport
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> « Zéro » émission Peu bruyant Réaction à la cathode plus rapide conduisant à une plus haute performance Une grande variété de catalyseur peut être utilisée dont des métaux non-nobles Matériaux des électrodes et cellule peu chers 	<ul style="list-style-type: none"> « Zéro » émission Peu bruyant Electrolyte solide: réduction de la corrosion et des problèmes de gestion de l'électrolyte Basse température: démarrage rapide et facile dans des conditions ambiantes Large gamme de puissance Haute densité d'énergie: jusqu'à 400 Wh.kg⁻¹ 	<ul style="list-style-type: none"> Peu bruyant Combustible (méthanol): <ul style="list-style-type: none"> liquide : plus haute densité d'énergie que les PEMFCs facilement produit: à partir de gaz naturels ou biomasse peu coûteux 	<ul style="list-style-type: none"> « Zéro » émission Peu bruyant Cogénération d'électricité et de chaleur Plus haute tolérance vis-à-vis du CO Pas de problème de « water management » 	<ul style="list-style-type: none"> Peu bruyant Haute température améliore la cinétique de réduction de l'oxygène Utilisation de catalyseurs moins coûteux (non-nobles) Haute rendement 	<ul style="list-style-type: none"> « Zéro » émission Peu bruyant Haute température améliore la cinétique de réduction de l'oxygène Utilisation de catalyseurs moins coûteux (non-nobles) Haute rendement Capacité d'oxyder le CO et de reformer différents combustibles gazeux
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> Sensibilité de l'électrolyte au CO₂: formation de carbonate réduisant les performances de la pile Requiert une haute pureté de gaz réactifs Gestion de l'électrolyte liquide 	<ul style="list-style-type: none"> Coût des matériaux pour les électrodes et la cellule: métaux nobles, membrane, plaques bipolaires Sensible au CO: empoisonnement gestion de l'eau Cinétique lente de réduction de l'oxygène 	<ul style="list-style-type: none"> « Cross-over » du méthanol Réaction à l'anode et à la cathode lente Emission de CO₂ 	<ul style="list-style-type: none"> Acide agressif Coût du catalyseur Pt élevé Plus faible densité d'énergie que les PEMFCs Cinétique lente de réduction de l'oxygène 	<ul style="list-style-type: none"> Haute température et électrolyte corrosif: dégradation des composants de la cellule, démarrage long 	<ul style="list-style-type: none"> Haute température: dégradation des composants de la cellule, démarrage long Coût des interconnecteurs

* Avec H₂ comme combustible.

** PEMFC basse température

Tableau 1.1 : Caractéristiques des six grands types de pile à combustible ^{10, 18-25}.

1.3 La pile à combustible échangeuse de protons (PEMFC)

1.3.1 Principe de fonctionnement d'une PEMFC

1.3.1.1 Réactions mises en jeu

Comme on peut voir sur la Figure 1.3, typiquement, une PEMFC se compose de deux électrodes (anode et cathode) séparées par une membrane échangeuse de protons (conductrice de protons, la moins perméable possible aux gaz et imperméable aux électrons), et connectées à un circuit externe (pour plus de précisions cf. 1.3.1.2). Celles-ci sont exposées à des flux de gaz qui les alimentent en combustible (H_2 à l'anode et un oxydant $-O_2$ ou air- à la cathode)²².

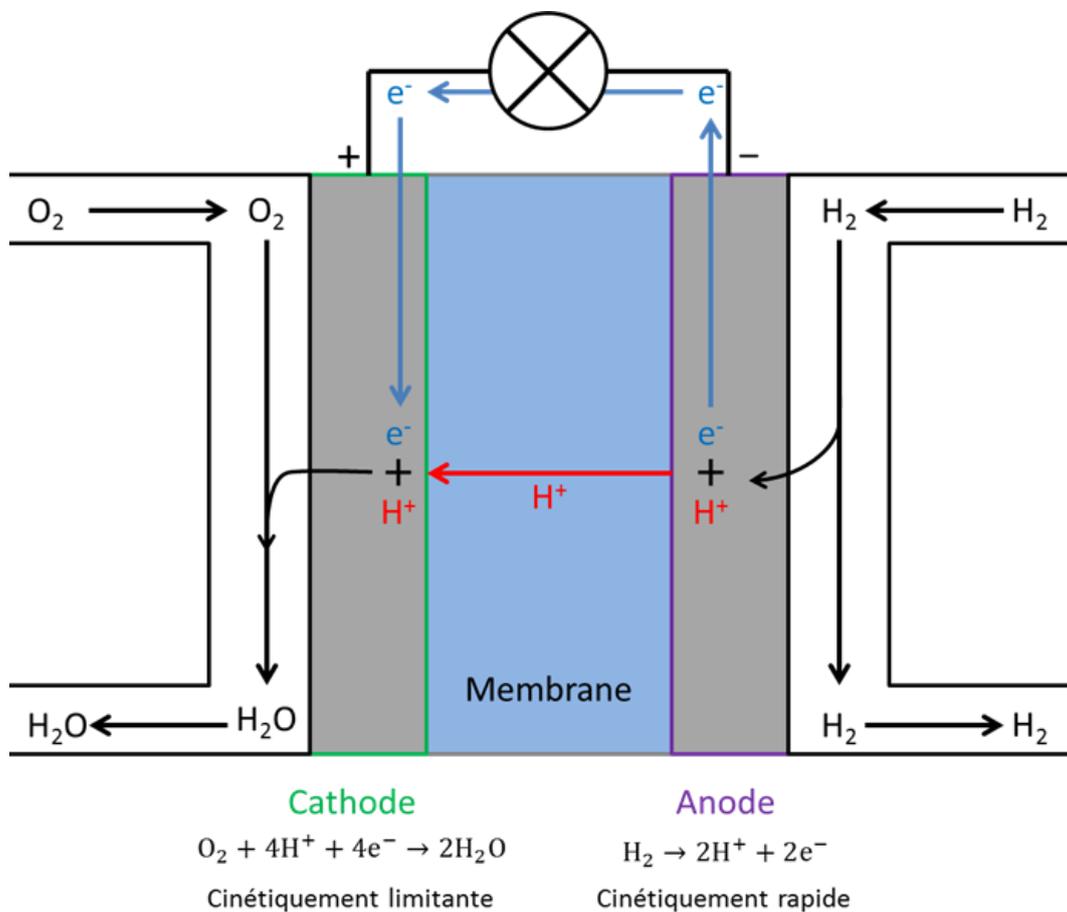
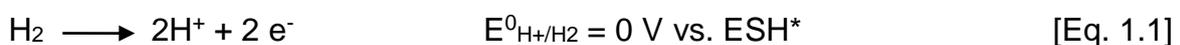


Figure 1.3 : Schéma de principe d'une PEMFC.

A chaque électrode se produit une réaction :

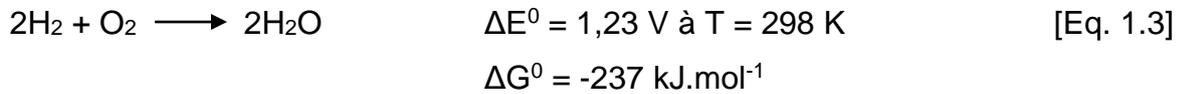
A l'anode, l'hydrogène est oxydé et les protons sont transportés à travers la membrane suivant la demi-réaction :



A la cathode, l'oxygène est réduit pour former de l'eau suivant la demi-réaction :



Le produit de ces réactions est de l'eau :



* ESH pour « Electrode Standard à Hydrogène »

Ces deux demi-réactions (oxydation d'H₂ à l'anode ou HOR pour «Hydrogen Oxidation Reaction » et réduction d'O₂ à la cathode ou ORR pour « Oxygen Reduction Reaction ») se produisent selon plusieurs étapes successives et ont besoin d'un catalyseur pour se produire à une vitesse suffisante. Les membranes échangeuses de protons créant un milieu acide, limitent le choix sur les catalyseurs appropriés pour ces réactions. Typiquement, les deux réactions nécessitent un catalyseur métallique du groupe du Pt (ou PGM pour « Pt-Group metal ») pour se produire aux vitesses souhaitées. Il est important de noter que le Pt (et ces alliages) est le catalyseur ayant la plus haute activité catalytique (le plus actif dans la gamme des catalyseurs monométalliques) pour ces deux demi-réactions²⁹.

❖ Réaction d'oxydation de l'hydrogène (ou HOR) sur le Pt

La réaction d'oxydation de l'hydrogène se produit selon un mécanisme en deux étapes impliquant l'adsorption de H₂ sur la surface du catalyseur (étape d'Heyrovsky et/ou de Tafel (cf. Eq. 1.4 et Eq.1.5) suivie par l'oxydation de H_{ad} en H⁺ (étape de Volmer) (cf. Eq. 1.6)^{22, 30} :



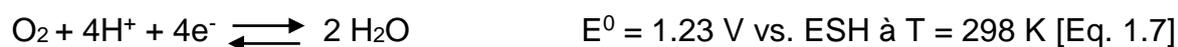
La cinétique de cette réaction est très rapide sur une électrode de Pt en milieu acide. Les performances de l'anode sont excellentes et nécessitent donc uniquement que de petites teneurs en Pt à condition que l'hydrogène utilisé soit pur et exempt de CO et autres impuretés qui sont un poison pour le Pt bloquant sa surface active^{22, 31}.

❖ Réaction de réduction de l'oxygène (ou ORR)

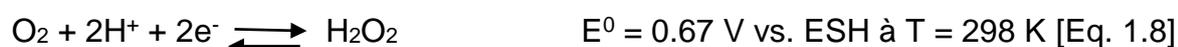
Si la cinétique de l'HOR est très rapide sur une électrode de Pt, l'ORR à la cathode présente une cinétique beaucoup plus lente (environ 6 ordres de grandeur plus lente que la cinétique de l'HOR³²). La cinétique lente de l'ORR est à l'origine de pertes importantes dans le rendement énergétique de la pile^{28, 33}.

Par conséquent, l'ORR a fait l'objet de nombreux articles et chapitres de revue³⁴⁻⁴², cependant son mécanisme est encore mal compris dû à un grand nombre d'étapes possibles. Il a été admis que, selon le matériau constituant l'électrode et suivant les conditions expérimentales, l'oxygène se réduit en plusieurs étapes, soit en eau sans formation du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) comme intermédiaire (cf. Eq. 1.7), soit par la formation de H₂O₂ (cf. Eq. 1.8). Ce dernier peut être soit réduit en eau par 2e⁻ lors d'une réaction électrochimique (cf. Eq. 1.9) ou décomposé en H₂O et O₂ lors d'une réaction chimique (cf. Eq. 1.10), ou se désorber et diffuser dans la solution (cf. Eq. 1.11)^{36, 39, 43-44} :

Réduction de l'oxygène sans formation de H₂O₂ :



Réduction de l'oxygène avec formation de H₂O₂ :



Dans le premier cas, on parle dans la littérature de mécanisme dit « direct » ou « à quatre électrons » et, dans le deuxième cas, on parle de mécanisme dit « indirect » ou « en série » dont nous discuterons plus en détail dans le chapitre 3.

Il faut noter cependant que la formation de H₂O₂ est une préoccupation majeure pour l'application des piles à combustible, car il s'attaque à la membrane électrolytique polymère et aux couches catalytiques, ce qui affecte fortement la durabilité de la PEMFC⁴⁵. Sa formation sur le Pt pendant l'ORR a longtemps été un sujet de controverse.

Certaines études ont suggéré que le mécanisme de l'ORR sur le Pt (cf. Eq. 1.12 à 1.16) se déroule via le mécanisme « direct » dû à (i) une courte distance interatomique Pt-Pt favorisant

l'adsorption de O₂ (facteur géométrique), (ii) l'augmentation des lacunes de couches qui engendre une forte interaction métal-O₂ et ainsi affaiblit la liaison O-O (structure électronique) et (iii) la rugosité de surface ⁴⁶. Antoine et Durand ⁴⁷ ont conclu dans une de leurs études à un mécanisme « direct » prédominant sur des nanoparticules de Pt supporté sur du carbone après avoir détecté de très faible quantité de H₂O₂ par la méthode du disque-anneau tournant (pour un pH = 1) (cf. 2.4.6). Il en est de même pour l'étude sur du Pt monocristallin par Markovic et al ⁴⁸ pour des potentiels > 0 V vs. SCE (pour « Saturated Calomel Electrode ») (pour un pH = 1,3).

Dans la littérature ^{36,41} les mécanismes suivants ont été proposés :



Cependant, d'autres études ont montré l'influence de la taille des particules de Pt liée aux effets de transport de matière sur la production de H₂O₂. En effet, Chen et Kucernak ⁴⁹ en utilisant des électrodes submicroniques de nanoparticules de Pt supportées sur des fibres de carbone, ont montré que pour des potentiels en dehors de la région H_{upd} (pour « underpotential deposition ») et sous des conditions de transport de matière élevé (équivalent à 25 000 rpm), la production de H₂O₂ est négligeable pour des particules de tailles supérieures à 5 µm. Cependant, lorsque la taille des particules diminue, la quantité de H₂O₂ augmente progressivement. Pour des particules de tailles < 50 nm (conditions de transfert de matière très élevé), la production de H₂O₂ devient indépendante de la taille des particules et 25% des molécules d'O₂ sont réduites en H₂O₂. De plus, plus récemment, Schneider et al ⁵⁰ ont montré que la densité de particules de Pt nanostructurées déposées sur un substrat de carbone vitreux (ou GC pour « Glassy Carbon ») influence la production de H₂O₂. En effet, quand la densité de particules de Pt nanostructurées diminue, la quantité de H₂O₂ augmente. Encore plus récemment, une étude menée par Ruvinskiy et al ⁴³ combinant une étude expérimentale de l'ORR sur les couches catalytiques de Pt/VACNFs (« Vertically Aligned Carbon Nanofilaments ») (cf. 1.3.3.4) avec un recouvrement en Pt très variable, avec la modélisation mathématique, a permis de mettre en évidence le passage par une voie «directe», en évitant

l'intermédiaire H_2O_2 au-dessus de 0,8 V vs. ERH (« Electrode Réversible à Hydrogène »), à une voie "en série" avec la formation de l'intermédiaire H_2O_2 en dessous de 0,6 V vs. ERH. Ces études montrent bien que la réduction d' O_2 sur le Pt peut se produire via un mécanisme « en série » avec la formation de H_2O_2 et non uniquement via un mécanisme « direct ». On peut préciser qu'en supplément de ces études, un autre exemple souvent rencontré est la forte augmentation de la production de H_2O_2 pour des potentiels compris entre 0,2-0,3 V vs. ERH qui correspond à la région H_{upd} où se produit l'adsorption de l'hydrogène sur le Pt bloquant sa surface pour l'ORR⁴⁷⁻⁴⁸.

1.3.1.2 Eléments constitutifs d'une PEMFC

Comme précisé précédemment, la PEMFC est composée d'une membrane polymère échangeuse de protons (électrolyte) comprise entre deux électrodes (l'anode et la cathode). Cet ensemble membrane-électrodes (ou AME pour « Assemblage Membrane-Electrode ») constitue le cœur de la pile. La membrane sépare les gaz réactifs et doit être le moins possible perméable aux gaz puis conduit uniquement les protons entre les deux électrodes et doit être imperméable aux électrons. Ces dernières sont constituées de couches catalytiques (ou CL pour « Catalytic layer ») où les réactions se produisent, et de couches de diffusion des gaz (ou GDL pour « Gas Diffusion Layer ») qui permettent la diffusion des gaz réactifs jusqu'aux couches catalytiques. L'AME est comprise entre deux plaques bipolaires dont les fonctions sont multiples au sein de la pile (cf. Figure 1.4, A).

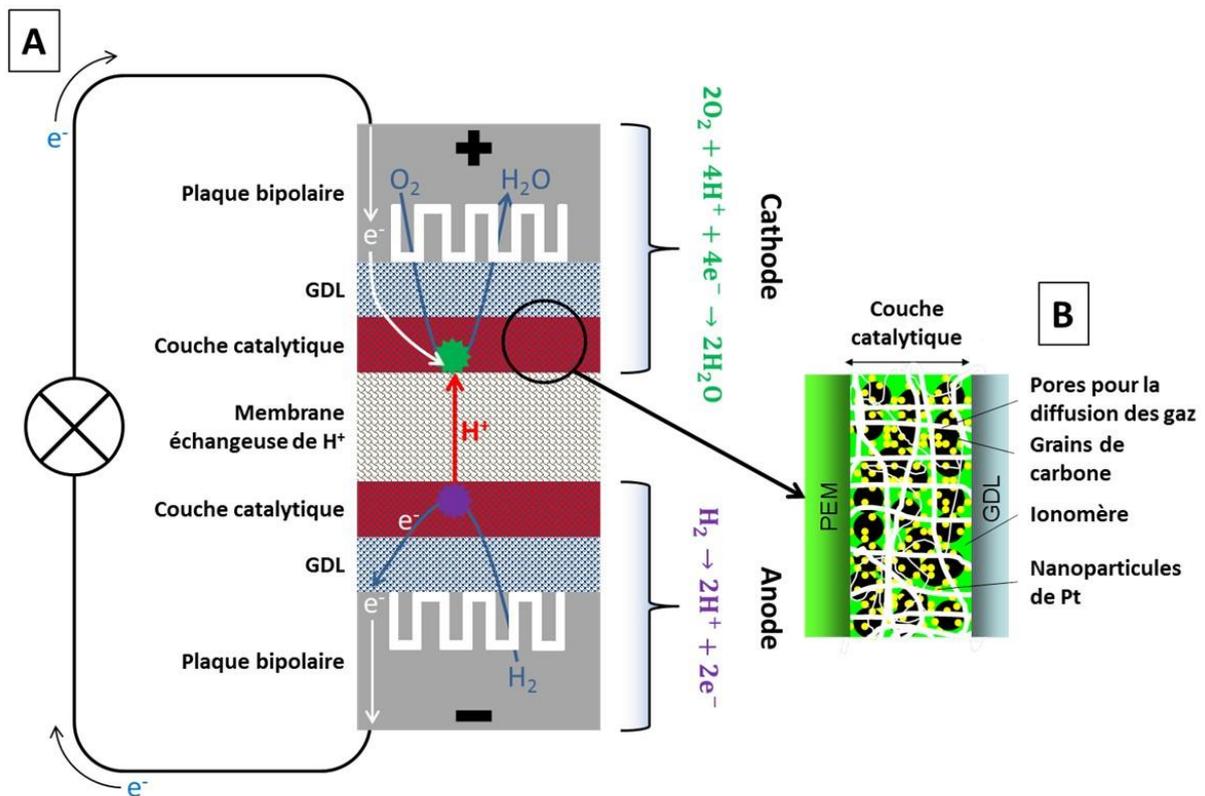


Figure 1.4 : (A) Les différents composants d'une PEMFC ; (B) Couche catalytique conventionnelle de PEMFC basée sur des nanoparticules de Pt sur carbone.

❖ Les plaques bipolaires

Dans les PEMFCs les plaques bipolaires ont plusieurs fonctions. Tout d'abord, elles approvisionnent en gaz réactifs les électrodes de la pile, collectent le courant et assurent une connexion électrique entre différentes piles dans le cas d'un empilement (ou « stack ») de piles en série. Ensuite, elles évacuent l'eau et la chaleur produite. Les matériaux constituant les plaques bipolaires doivent répondre à un certain nombre d'exigences : une bonne conductivité électrique ($\geq 10 \text{ S.cm}^{-1}$) et thermique ($\geq 20 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$), une imperméabilité aux gaz (pour $\text{H}_2 < 10^{-7} \text{ mbar.dm}^3.\text{s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$), être résistants à la corrosion face aux différents fluides présents dans le cœur de la pile (acide, eau, oxygène) ainsi qu'à la chaleur, une stabilité mécanique $\geq 25 \text{ N.mm}^{-2}$ et être les moins coûteux possible en matériaux et en conception⁵¹⁻⁵². Les plaques en graphite possèdent une bonne conductivité électronique et une excellente résistance à la corrosion. Cependant, elles ont une résistance mécanique faible, sont difficiles à usiner et sont chères. De nouveaux concepts de plaques sont donc en développement telles que les plaques en composites organiques qui combinent du graphite avec une résine

polymère et ont l'avantage d'être moins chères et plus faciles à usiner, puis les plaques en métal (acier inoxydable, titane, et alliages)^{51, 53}.

En plus des matériaux, la structure géométrique des canaux constituant les plaques bipolaires est très importante pour les performances des piles à combustible, leur rôle étant de répartir de façon homogène les gaz réactifs sur les électrodes et d'assurer une bonne évacuation de l'eau. Il existe différentes géométries de canaux telles que les canaux en serpents⁵⁴, et stratifiés (« interdigitated »)⁵⁵, chacune possédant ses avantages et ses inconvénients.

❖ **Les couches de diffusion des gaz**

Les couches de diffusion des gaz (ou GDL pour « Gas Diffusion Layer ») permettent principalement la diffusion homogène des gaz réactifs jusqu'à la couche active. Elles possèdent aussi d'autres fonctions : (i) elles évacuent l'eau produite et la transfèrent vers les plaques bipolaires, (ii) elles sont conductrices d'électrons et permettent donc une conductivité électronique des plaques bipolaires aux couches catalytiques, (iii) elles évacuent la chaleur produite par les réactions électrochimiques exothermiques et par effet Joule vers les plaques bipolaires, et (iv) elles servent de support mécanique aux couches catalytiques (si une différence de pression des gaz réactifs existe entre la cathode et l'anode, elles maintiennent une bonne conductivité électrique et thermique avec la couche catalytique)⁵⁶. Les GDLs sont généralement constituées de fibres de carbone assemblées sous forme de tissus (« carbon cloth ») ou de papiers (« carbon paper »). En effet, ceux-ci possèdent une bonne conductivité électrique et une haute porosité ($\geq 70\%$)⁵⁶.

Un liant organique hydrophobe de type PolyTetraFluoroEthylène (PTFE) est ajouté aux couches de diffusion pour faciliter l'évacuation de l'eau produite.

Elles sont aussi parfois composées d'une couche microporeuse (ou MPL pour « MicroPorousLayers ») constituée de particules de carbone mélangées à du PTFE. Celle-ci améliore l'évacuation de l'eau, la conductivité électrique et permet d'empêcher les matériaux constitutifs de la couche active de pénétrer dans les larges pores du support de la GDL (entre 10 et 30 μm de taille de pores pour le papier de carbone contre 100 - 500 nm pour les MPL)⁵⁶.

❖ **Les couches catalytiques**

Les couches catalytiques sont conventionnellement constituées de particules catalytiques finement dispersées sur du carbone poreux, mélangées avec un ionomère (copolymère conducteur de protons) (cf. Figure 1.4, B)⁵⁷. Les réactions électrocatalytiques (HOR et ORR -

cf. 1.3.1.1-) s'effectuent sur les sites catalytiques au point de « contact triple » c'est-à-dire à l'interface ionomère / catalyseur sur carbone / pores où les protons, les électrons et les gaz réactifs se rencontrent.

D'importantes améliorations sur les catalyseurs et les couches catalytiques pour PEMFC ont été réalisées au cours des dernières décennies⁵⁸. Comme précisé précédemment, le Pt (et ses alliages) est le catalyseur ayant la plus haute activité catalytique vis-à-vis de l'ORR et de l'HOR²⁹. Le Laboratoire National de Los Alamos dans les années 80 et début 90 a été pionnier dans l'utilisation de fines couches catalytiques avec une teneur en Pt dans un AME réduite de 4 à 0,4 voire même 0,20 - 0,15 mg.cm⁻²⁵⁹⁻⁶². L'état de l'art des catalyseurs utilisés en PEMFC sont composés de noir de Pt (« Pt blacks ») ou de nanoparticules de Pt de tailles comprises entre 2 et 5 nm dispersées sur de plus grandes particules (grains) de noir de carbone (« carbon black »)⁶³ (cf. Figure 1.4, B). Les nanoparticules permettent d'augmenter la surface catalytique active par unité de masse de platine et le carbone permet de stabiliser les nanoparticules de Pt face aux problèmes d'agglomération des particules et assure une bonne conductivité électronique dans les couches catalytiques.

❖ La membrane polymère échangeuse de protons

Dans une PEMFC, la membrane échangeuse de protons est utilisée comme électrolyte. Par son imperméabilité aux gaz, elle permet de séparer les gaz réactifs et par sa conductivité ionique, elle conduit uniquement les protons entre les deux électrodes. En réalité son imperméabilité aux gaz n'est pas totale et les gaz réactifs peuvent diffuser à travers la membrane (phénomène de perméation ou « crossover »). Il a été montré que ce phénomène était fonction des conditions de température, d'humidification et de pression d'hydrogène⁶⁴⁻⁶⁵ et qu'il pouvait être responsable de la dégradation de la membrane (formation de bulles et petits trous) par la combustion de l'hydrogène à la cathode impliquant une surchauffe⁶⁵. Il a aussi été montré que le crossover de l'oxygène était une des causes de dégradation de la membrane par la formation de H₂O₂⁶⁴.

La composition de la membrane va différer suivant la température de fonctionnement de la PEMFC. En effet, comme précisé précédemment (cf. 1.2.2), en plus des PEMFCs qui peuvent fonctionner à des températures <100°C, il existe des PEMFCs haute température fonctionnant à des températures comprises entre 100 et 200°C. Les caractéristiques de ces dernières (y compris la membrane) seront explicitées un peu plus loin dans ce chapitre (cf. 1.3.4). Dans les PEMFCs basse température, la membrane Nafion® commercialisée à la fin des années 60 par DuPont⁶⁶ est très utilisée. Sa structure basée sur le PTFE sur laquelle des groupements

d'acide sulfonique sont greffés chimiquement est inerte dans un environnement oxydant ou réducteur. En partie à cause de son coût élevé (700 US\$.m⁻²)⁶⁷, de nombreuses études sont réalisées pour remplacer la membrane Nafion[®] telles que des membranes sulfonées SEBS (Styrène-Ethylène-Butylène-Styrène) de Dais Analytic Corporation, les membranes sulfonées PEEK (PolyEther Ether Ketone) et autres (voir réf. 66-71) dont certaines d'entre elles peuvent fonctionner à hautes températures (cf. 1.3.4).

En plus de leurs propriétés citées plus haut, les membranes doivent aussi présenter une bonne résistance mécanique et chimique dans les conditions de fonctionnement de la pile et être bien humidifiées pour présenter une bonne conductivité. En effet, pour les PEMFCs basse température, un manque d'eau dans les membranes peut diminuer de manière importante leur conductivité protonique et augmenter la résistance de la pile⁷². La quantité d'eau dans la membrane peut varier à cause de plusieurs phénomènes : le phénomène d'électro-osmose qui correspond aux molécules d'eau qui traversent la membrane de l'anode vers la cathode en étant entraînées par la migration des protons, et le phénomène de diffusion de l'eau produite à la cathode à travers la membrane vers l'anode⁷²⁻⁷³. La gestion de l'eau (« water management ») dans la membrane est donc un des paramètres importants à prendre en compte dans le développement des PEMFCs. Un des moyens pour contrôler l'eau est d'alimenter la PEMFC en gaz humides²².

Sauf indications contraires, nous allons dans la suite de cet exposé nous concentrer sur les composants et leurs performances en PEMFCs basse température. Les caractéristiques et avantages des PEMFCs haute température seront détaillés dans une section qui leur sera consacrée (cf. 1.3.4).

1.3.2 Problèmes à résoudre pour la commercialisation des PEMFCs

Comme on peut le voir sur le Tableau 1.1 (cf. 1.2.2) les PEMFCs présentent plusieurs avantages : elles ont un rendement électrique élevé, une haute densité d'énergie (jusqu'à 400 Wh.kg⁻¹), elles ne produisent que de l'eau (« zéro » émission), elles couvrent une large gamme de puissance et peuvent donc être utilisées dans différents domaines d'applications telles que le transport et les applications portatives.

Cependant, elles possèdent aussi des inconvénients. Tout d'abord, la gestion de l'eau. Il a été montré qu'une hydratation inadéquate de la pile peut non seulement dégrader la membrane mais aussi les couches catalytiques et les GDLs⁶⁵. Ensuite, leur sensibilité au CO. En effet la molécule de CO (à partir de 10 ppm) est un poison pour le Pt bloquant sa surface active³¹.

Cependant, l'un des principaux inconvénients freinant la commercialisation des PEMFCs est le coût des matériaux qui la composent⁷⁴. En effet, en 2000, la membrane représentait 14% du coût total, les plaques bipolaires 45 % et les électrodes (couches catalytiques à base de Pt) 40%⁷⁵. Actuellement, une PEMFC revient à 51 \$.kW⁻¹. Un objectif concernant le coût de revient d'une PEMFC pour 2015 a été fixé par le Département de l'Energie (ou DOE pour « Department Of Energy ») à 30 \$.kW⁻¹^{29, 76}.

La commercialisation à grande échelle des PEMFCs nécessite encore à ce jour des progrès en ce qui concerne (i) la densité de puissance qui doit dépasser la barrière des 8,0 kW.g_{Pt}⁻¹, (ii) la durabilité, car la concurrence avec le moteur à combustion interne implique que la PEMFC doit durer plus de 5000 heures (pour le transport), incluant des milliers de cycles démarrage/arrêt, et (iii) une diminution significative de la teneur en catalyseur PGM dans la couche catalytique inférieure à 0,1 mg_{Pt}.cm⁻² dans un assemblage membrane-électrode^{63, 76}. Comme le coût et la durabilité sont des préoccupations majeures qui freinent la commercialisation à grande échelle des PEMFCs, diverses stratégies ont été proposées pour améliorer leurs performances. Les problèmes de durabilité sont traités par le remplacement du « carbon black » par des matériaux en carbone plus stables comme les nanotubes ou les nanofibres de carbones, la fonctionnalisation de la surface de carbone ou en remplaçant le carbone par des oxydes métalliques conducteurs considérant que le carbone est thermodynamiquement instable dans les conditions de fonctionnement de la pile à combustible⁷⁷⁻⁸⁰.

De plus, comme précisé précédemment, les catalyseurs PGM prennent une part importante dans le coût de la PEMFC. Par conséquent, beaucoup d'efforts ont été dirigés dans la diminution de la teneur en PGM par (i) le développement de catalyseurs qui ne sont pas basés sur les PGM^{34, 81-85}, (ii) l'utilisation de structures « core-shell » (« cœur-coquille ») et/ou d'alliage de PGM avec des métaux non-nobles pour minimiser la teneur en Pt et améliorer l'activité de l'ORR^{34, 86} ou (iii) l'optimisation de l'efficacité d'utilisation du Pt par l'emploi d'architectures avancées de couches catalytiques avec une teneur en Pt ultra-faible⁷⁷.

1.3.3 Les différentes architectures ordonnées de couches catalytiques

Cette section est basée sur la revue « Advanced catalytic layer architectures for polymer electrolyte membrane fuel cells » par A. Bonnefont, P. Ruvinskiy, M. Rouhet, A. Orfanidi, S. Neophytides and E. Savinova, *WIREs Energy and Environment*, 2014, **3**, 505-521⁷⁷ à laquelle l'auteur de cette thèse a participé activement.

1.3.3.1 Introduction

Il a été prédit^{57, 74} que dans la structure conventionnelle de couches catalytiques composées d'un mélange de composants conducteurs d'électrons, d'ions, et de gaz, une partie importante du Pt n'est pas utilisée entraînant de mauvaises performances dues à la faible efficacité du transport de matière dans la couche, à la gestion de l'eau dans la pile et à la chute ohmique présente dans la couche catalytique mais aussi que des gains significatifs peuvent être obtenus si la couche catalytique présente une structure spatialement organisée^{57, 87-88}. Middelman de « Nedstack Fuel Cell Technology » était l'un des premiers à reconnaître qu'une structure organisée peut être bénéfique pour les performances d'une PEMFC et à appliquer un champ électrique pour obtenir une orientation préférentielle du composé Pt/C / Nafion (cf. Figure 1.5 A)⁸⁹.

On peut voir sur la Figure 1.5 des images de microscopie électronique à balayage (ou MEB) résumant les différentes structures de couches catalytiques basées sur des architectures ordonnées et avec des teneurs en Pt très faibles que nous allons discuter dans la suite de ce manuscrit. Nous commencerons notre étude bibliographique avec les couches minces nanostructurées 3M (ou NSTF pour « Nanostructured Thin Film ») introduites par M.K. Debe et al⁹⁰ de l'entreprise 3M (cf. 1.3.3.2). Celles-ci sont composées de petites aiguilles (ou « whiskers ») organiques, entièrement recouverts de fines couches de Pt ou d'alliages à base de Pt (cf. Figure 1.5 B)⁹⁰. Les couches 3M présentent des performances en PEMFC très prometteuses et ont fait l'objet de nombreuses publications et revues⁹¹⁻⁹³. Inspirés par le succès des NSTFs, plusieurs groupes ont développé d'autres structures. Par exemple, afin de réduire la quantité de PGM, il a été proposé de co-pulvériser du Pt avec du carbone (cf. Figure 1.5 C et section 1.3.3.3)⁹⁴, ou de le déposer sur des nanostructures ordonnées de carbone telles que les nanofibres ou nanotubes de carbone verticalement alignés (cf. Figure 1.5 D, E + section 1.3.3.4)⁹⁵. Dans des conditions définies, le dépôt par pulvérisation plasma du carbone et du Pt engendre la croissance d'une fine couche (c'est-à-dire 200 nm) qui s'organise spontanément en colonne, applicable en PEMFC (cf. Figure 1.5 C). Ces couches seront discutées dans la section 1.3.3.3. Ensuite nous discuterons des couches ordonnées tridimensionnellement plus épaisses comprise entre un et plusieurs dizaines de μm qui sont obtenues par la croissance de nanofibres ou nanotubes de carbone verticalement alignés (ou VACNF / VACNT pour « Vertically Aligned Carbon NanoFiber / Vertically Aligned Carbon Nanotube »)⁹⁶ par un procédé catalytique de dépôt chimique en phase vapeur (ou CCVD pour « Catalytic Chemical Vapor Deposition ») (cf. Figure 1.5 D)⁹⁵ via un processus

d'auto-organisation (« crowding effect »)⁹⁷ ou en utilisant des masques poreux (cf. Figure 1.5 E)⁹⁸. Les couches de Pt/VACNFs et Pt/VACNT permettent une plus grande dispersion du Pt mais sont aussi potentiellement sujettes à la corrosion. La section 1.3.3.5 décrira aussi brièvement les caractéristiques des structures d'oxydes métalliques ordonnées telles que les nanotiges d'oxydes de niobium (Nb) verticalement alignées montrées sur la Figure 1.5 G⁹⁹ qui croissent sur un substrat par la technique de dépôt sous angle oblique (ou « GLAD » pour « Glancing Angle Deposition») et qui sont ensuite revêtues d'une fine couche de Pt.

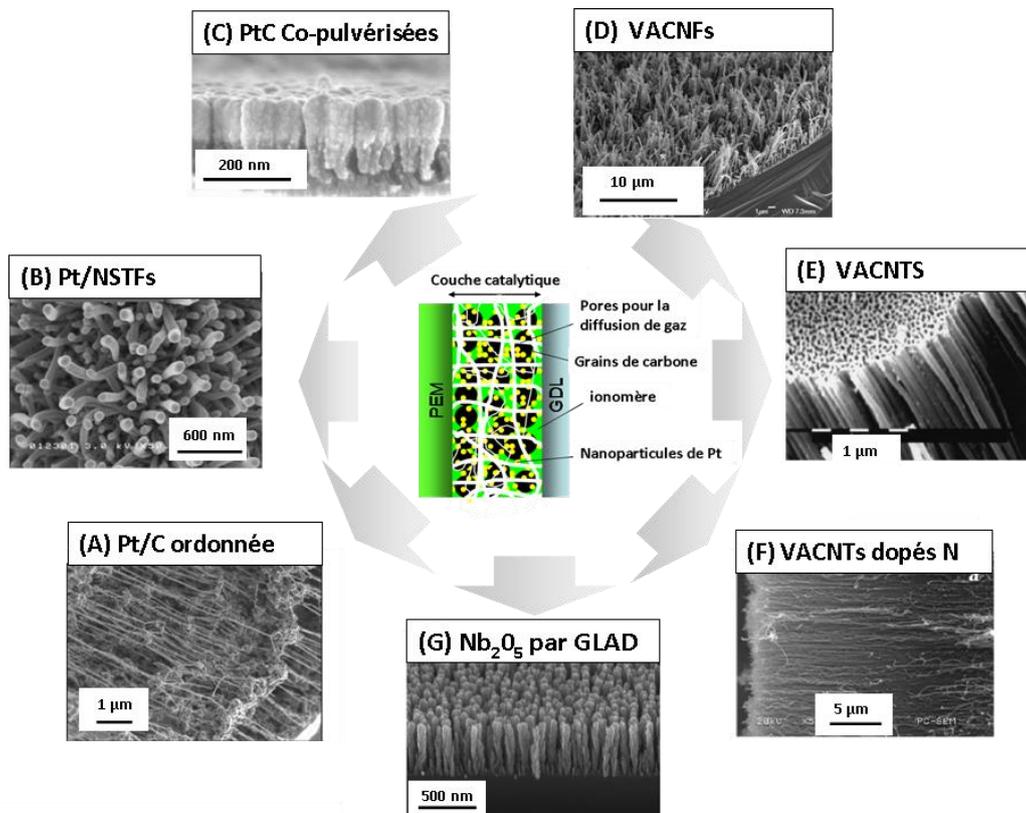


Figure 1.5 : Principaux axes de développement des couches catalytiques nanostructurées ordonnées pour PEMFCs. Images MEB pour (A) Couche catalytique conventionnelle basée sur Pt/C ordonnée sous l'influence d'un fort champ électrique⁸⁹; (B) Couche catalytique de Pt/NSTFs¹⁰⁰; (C) Couches catalytique de Pt/C produites par pulvérisation plasma (« plasma sputtering »)¹⁰¹; (D) Couche catalytique de nanofibres de carbone verticalement alignées sur un substrat de $TiO_x/Ti/Si(100)$ ⁹⁵ (il noter que la partie supérieure de la couche a été retirée pour mieux discerner la structure); (E) Nanotubules de carbone qui ont crû dans une membrane poreuse d'alumine après dissolution de celle-ci⁹⁸; (F) Nanotubes de carbone verticalement alignés et dopés à l'azote¹⁰²; (G) Film d'oxyde de Nb sur un substrat de Si préparé par GLAD⁹⁹. Adapté de la réf. 77.

Dans ce qui suit, les avantages et les inconvénients de différentes couches catalytiques ordonnées seront discutés en mettant l'accent sur les méthodes de préparation, l'architecture spatiale de la couche, et l'utilisation de PGM.

Pour cela les techniques de préparation seront présentées. Puis nous discuterons des résultats en électrolyte liquide pour l'ORR, en considérant que l'ORR se produisant à la cathode d'une PEMFC peut être responsable de 80 % des pertes en termes de rendement énergétique aux fortes densités de courant. Une étude en électrolyte liquide permet d'exclure l'influence du ionomère, de l'humidification des gaz, et de la gestion de l'eau sur l'activité, ce qui par conséquent facilite la comparaison des différents catalyseurs et nanostructures. Ensuite nous montrerons les résultats des couches catalytiques intégrées dans des assemblages membrane-électrode et testées en piles à combustible. Même si la comparaison est moins facile en raison de différentes conditions d'opération utilisées pour différents systèmes, ces tests ont l'avantage d'exposer les matériaux sous de réelles conditions d'opération en piles à combustible. Et pour finir, nous présenterons l'état de la compréhension actuelle théorique des couches tridimensionnelles, en soulignant les résultats obtenus jusqu'à ce jour en modélisation.

1.3.3.2 Couches minces nanostructurées 3M

Les couches catalytiques minces nanostructurées 3M (ou NSTFs pour « NanoStructured Thin Films ») sont produites par dépôt sous vide de films composés de pigments organiques (pérylène rouge) sur un substrat microstructuré, suivi d'une calcination sous vide, et pour finir d'un dépôt sous vide d'une couche fine de Pt (dizaines de nm). Des aiguilles (ou « whiskers ») verticalement alignées avec une épaisseur inférieure au micromètre et recouvertes d'une couche homogène de Pt ou d'alliage de Pt sont obtenues (cf. Figure 1.5 B). Comme celles-ci sont peu conductrices, la conduction des électrons vers et à partir des sites catalytiques actifs est assurée par le film de Pt. Sous certaines conditions, de petites ramifications sont obtenues¹⁰³.

Les électrodes de NSTFs ont montré une importante amélioration de l'activité par rapport aux électrodes conventionnelles de Pt/C, à la fois en électrolyte liquide et en PEMFCs.

L'activité de l'ORR des 3M Pt/NSTFs, mesurée par la technique du disque tournant (ou RDE pour « Rotating Disc Electrode ») dans l'acide perchlorique (HClO₄) (électrolyte), est montrée en Figure 1.6. L'activité spécifique de l'ORR des Pt/NSTFs, définie comme le courant cinétique à un potentiel d'électrode (généralement 0,9 V vs. ERH) par rapport à la surface de

Pt, est trois fois plus élevée que pour des particules conventionnelles de Pt de 3 nm de diamètre supportées sur de la poudre de carbone Vulcan (Pt/C). Il faut noter cependant que, quand le courant de l'ORR est défini par rapport à la masse de Pt, l'activité massique de Pt/NSTFs obtenue est deux fois plus basse que pour du Pt/C, à cause d'une dimension plus importante des cristallites (10-15 nm) et d'une surface spécifique du Pt moins importante dans la couche de NSTF ($5 \text{ à } 17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$) comparé aux catalyseurs de Pt/C reportés dans la littérature (3-4 nm, et $50\text{-}70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$).

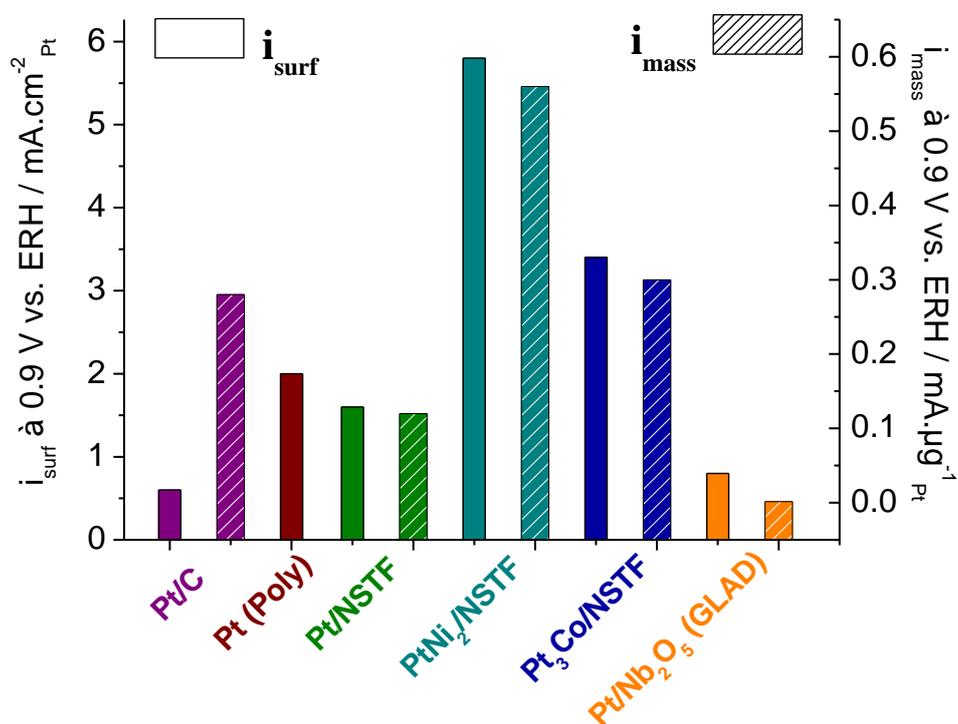


Figure 1.6 : Activités spécifiques (barres pleines) et massiques (barres hachurées) de l'ORR mesurées dans HClO_4 0,1 M à 0,9 V vs. ERH et 293 K pour différentes couches catalytiques ordonnées à base de Pt. Les données pour le Pt/C, Pt polycristallin, Pt/NSTF, PtNi₂/NSTF, et Pt₃Co/NSTF ont été adaptées de la réf. 104. Les données pour le Pt/Nb₂O₅ préparé par GLAD de la réf. 99. Adaptée de la réf. 77.

Des performances encore plus impressionnantes ont été obtenues pour les catalyseurs de Pt/NSTFs dans les piles à combustible PEM. La Figure 1.7 compare l'activité massique des AMEs préparés soit à partir de catalyseurs Pt/NSTFs soit à partir de Pt/C dans les mêmes conditions de fonctionnement en pile à combustible sous atmosphère pressurisée d'H₂/O₂. Cette comparaison révèle que la couche de NSTFs avec une teneur en Pt de $0,026 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ possède de meilleures performances qu'une couche catalytique conventionnelle contenant

environ 5 fois plus de Pt. Ceci se traduit par une activité massique 5 fois supérieure pour les couches catalytiques 3M en pile à combustible⁹⁰. Les performances des couches de NSTFs peuvent être améliorées par un facteur 2 ou 3 si le Pt est remplacé par un alliage de type PtCoMn, PtNi (cf. Figure 1.6)^{91, 104-105}. Dans le cas du PtCoMn/NSTF, la meilleure puissance reportée est de $5,6 \text{ kW} \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ en sortie de pile à combustible à 80°C sous $150 \text{ kPa H}_2/\text{air}$ ⁹¹, ce qui s'approche de l'objectif fixé par l'US DOE 2017 qui est de $8 \text{ kW} \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ ⁷⁶. On peut noter que dans une pile à combustible pressurisée à $3/5 \text{ atm H}_2/\text{O}_2$ à 80°C , la puissance en sortie de pile est encore plus importante et peut atteindre, pour les Pt/NSTFs, environ $24 \text{ kW} \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ (cf. Figure 1.7). Néanmoins, il est important de faire remarquer que si les alliages de Pt avec Ni et Co entraînent une amélioration de l'activité électrocatalytique, la stabilité de ces alliages en pile reste le problème majeur en raison de la dissolution des métaux de transition dans les conditions réelles de fonctionnement d'une PEMFC¹⁰⁶⁻¹⁰⁷.

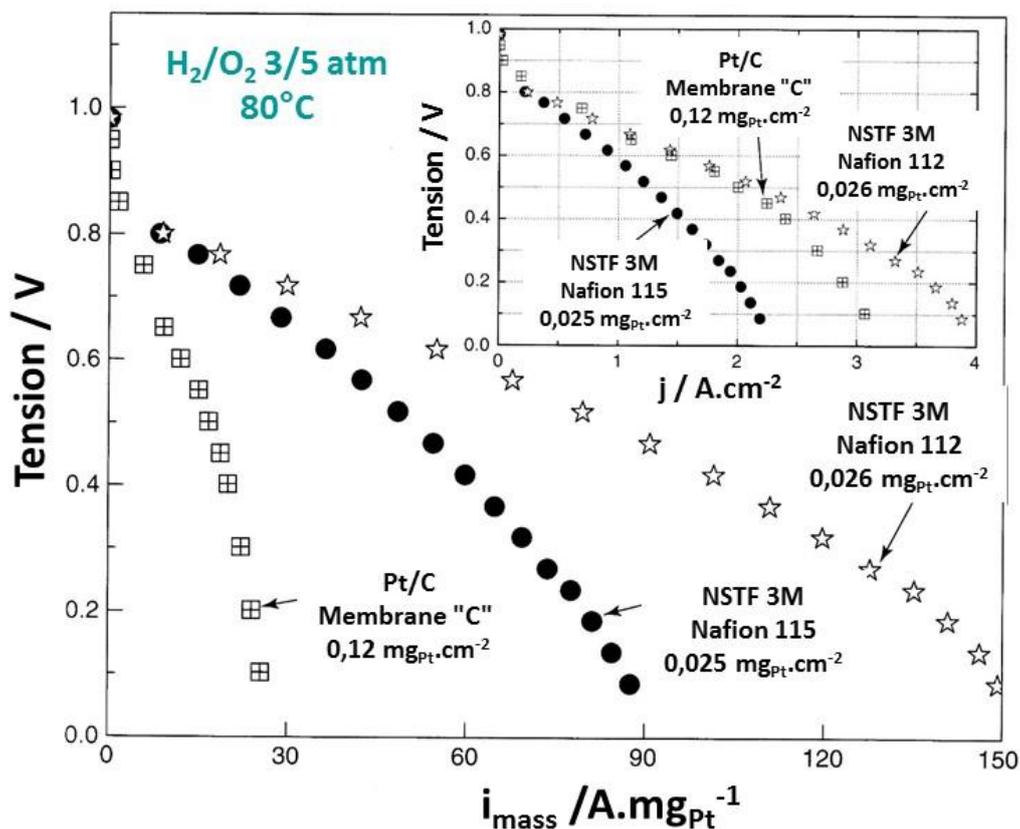


Figure 1.7 : Comparaison de l'activité des NSTFs par rapport aux couches catalytiques conventionnelles de Pt/C par la mesure des courbes de polarisation (Insert) et activités massiques dans une PEMFC pressurisée sous H_2/O_2 à 80°C . Adapté de la réf. 90.

Différents mécanismes contribuent à la perte de performances des couches catalytiques dans une pile à combustible (voir réf. 108 et les références citées dans celle-ci). La dégradation du Pt/C est particulièrement accélérée durant les phases de démarrage/arrêt, dans les zones pauvres en combustible, etc., entraînant des pics de surtension, la dissolution du Pt et la corrosion du carbone. La comparaison de la stabilité du Pt/NSTF avec le Pt/C est le sujet de nombreuses études. Lors du cycle en potentiel entre 0,6 et 1,2 vs. ERH, les couches catalytiques de NSTFs montrent une stabilité remarquable ne perdant que 33 % de leur surface après 5000 cycles, tandis que les catalyseurs Pt/C perdent 90 % de leur surface après 2000 cycles (cf. Figure 1.8) et réf. 92). Sous haute polarisation (1,5 V vs. ERH), le Pt est oxydé, le mécanisme de dégradation des couches catalytiques conventionnelles de Pt/C étant dominé par la corrosion du carbone. Après l'application d'un potentiel constant de 1,5 V vs. ERH aux couches de Pt/NSTF, la surface de Pt n'a que peu diminué⁹², tandis que les couches de Pt/C ont perdu presque tout le Pt après 30 min.

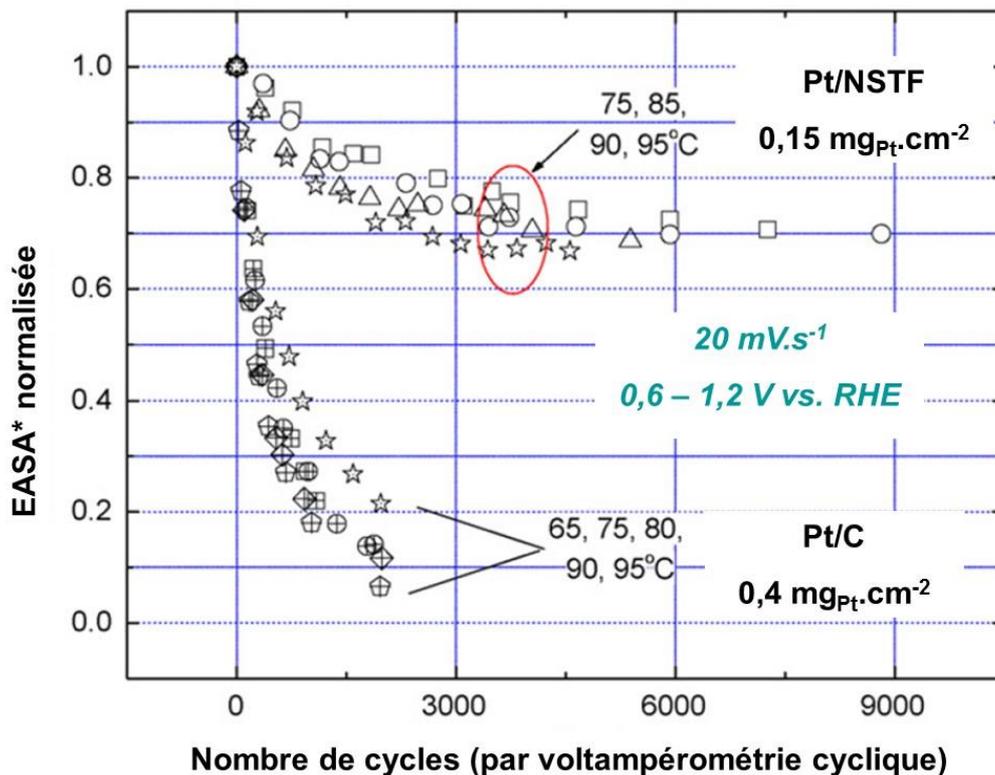


Figure 1.8 : Comparaison de la stabilité des NSTFs par rapport aux couches catalytiques conventionnelles de Pt/C par la mesure de *surface électrochimiquement active (ou EASA pour « Electrochemically Active Surface Area ») du Pt en fonction du nombre de cycles (effectués par voltampérométrie cyclique) entre 0,6 V et 1,2 V vs. ERH à différentes températures. Adapté de la réf. 100.

Les meilleures performances des couches de Pt/NSTFs par rapport aux couches de Pt/C peuvent être attribuées à différents facteurs. Tout d'abord, la structure ordonnée ouverte et la petite épaisseur de couche de NSTFs favorise le transport de matière d'O₂ et l'accessibilité des sites de Pt comparée au carbone Vulcan poreux. De plus, à cause de la structure ultra-fine de la couche catalytique (500 nm, ce qui est environ 20 fois plus fin que les couches catalytiques classiques), le ionomère, dont la présence est requise pour assurer le transport de protons mais qui peut diminuer le transport de matière d'O₂ vers les sites actifs, devient inutile, le transport de protons dans les NSTFs ayant lieu dans l'eau présente dans la couche mince. Ensuite, la meilleure stabilité de Pt/NSTF peut être attribuée à la taille des cristallites de Pt plus importantes (environ 10 nm par rapport au 3 nm du Pt/C), qui demande une énergie d'activation environ deux fois plus grande pour la dissolution du Pt/NSTF⁹¹ par rapport au Pt/C, et à l'absence du support carboné. De plus, une pile à combustible avec des électrodes de Pt/NSTFs possède aussi une membrane plus stable⁹² conduisant à une plus faible libération des ions fluorures provenant d'une dégradation moins importante de la membrane Nafion®. Ceci a été attribué par les auteurs à une plus faible production de peroxyde d'hydrogène à la cathode due à l'absence d'un support carboné. Pour finir, une grande stabilité thermique des couches de NSTFs a été attribuée à la nature plus stable du rouge de pérylène comparé au carbone, ainsi que du fait que les couches NSTFs possèdent une couverture homogène de colonnes, composées de pigments organiques, sur lesquelles sont déposées du Pt qui peut agir comme une barrière de protection contre la corrosion⁹¹.

A cause de leur faible épaisseur et de leur caractère hydrophile, l'inconvénient majeur des couches catalytiques de NSTFs est leur tendance à conduire à un noyage de l'électrode par accumulation d'eau produite par la réaction de réduction de l'oxygène, en particulier lors du démarrage de la PEMFC dans des conditions fraîches et humides⁹¹. Plusieurs stratégies ont été proposées pour éviter une inondation des NSTFs à la cathode et donc une réduction importante du courant de la pile. Ces solutions permettent d'enlever l'eau d'un AME plutôt à l'anode qu'à la cathode, appliquent une surpression en oxygène à la cathode, utilisent des membranes plus fines, et optimisent les couches de diffusion des gaz à l'anode¹⁰⁹. Comme précisé plus haut, une autre préoccupation concernant les NSTFs est leur faible surface spécifique de Pt par rapport aux couches catalytiques conventionnelles de Pt supporté sur du carbone.

1.3.3.3 Couches de Pt/C nanostructurées par pulvérisation

Inspiré par le succès de l'approche 3M, de fines couches catalytiques pour PEMFCs ont été préparées par co-pulvérisation de Pt et carbone. Les couches minces de Pt et carbone nanostructurées ont été préparées directement sur la couche de diffusion des gaz^{94, 110} en utilisant la pulvérisation plasma ou le dépôt par injection directe en phase vapeur d'un liquide composé d'un métal et d'un composant organique¹¹¹. On obtient avec ces techniques des couches minces de Pt avec une teneur en Pt ultra-faible et des nanoparticules de Pt sur C bien dispersées (1 à 5 nm de diamètre). La taille des particules catalytiques peut être contrôlée en ajustant les paramètres du procédé tel que le temps de dépôt. Une autre importante caractéristique de ces couches catalytiques est la profondeur du profil de concentration en Pt dans l'électrode qui peut être contrôlée en ajustant les paramètres de dépôt et de la source de plasma. Par ces techniques, des structures organisées de couches minces composées d'ensembles réguliers de colonnes de carbone de quelques centaines de nm couvertes de Pt peuvent être obtenues (cf. Figure 1.5 C)^{94, 101}. Comme pour les NSTFs, les couches catalytiques obtenues par pulvérisation peuvent être utilisées sans ajout d'ionomère (Nafion®).

Ces dernières ont montré de bien meilleures capacités en termes de puissance spécifique que les systèmes conventionnels. La Figure 1.9 montre des courbes de polarisation courant - tension obtenues en pile à combustible pressurisée sous H₂/O₂ à 80°C pour un AME composé d'une membrane NR 212 (50,8 μm d'épaisseur) et d'électrodes Pt/C obtenues par pulvérisation à la cathode et à l'anode¹¹⁰. Bien que le pic de puissance soit plus bas que les valeurs de la Figure 1.7 à cause d'une teneur en Pt ultra-faible de 0,01 mg_{Pt}.cm⁻², la densité spécifique de puissance du Pt atteint une valeur très haute de 20 kW.g_{Pt}⁻¹. Ceci est à comparer aux objectifs fixés par l'US DOE 2017 qui sont de 8,0 kW.g_{Pt}⁻¹ et 0,125 mg_{Pt}.cm⁻², respectivement⁷⁶.

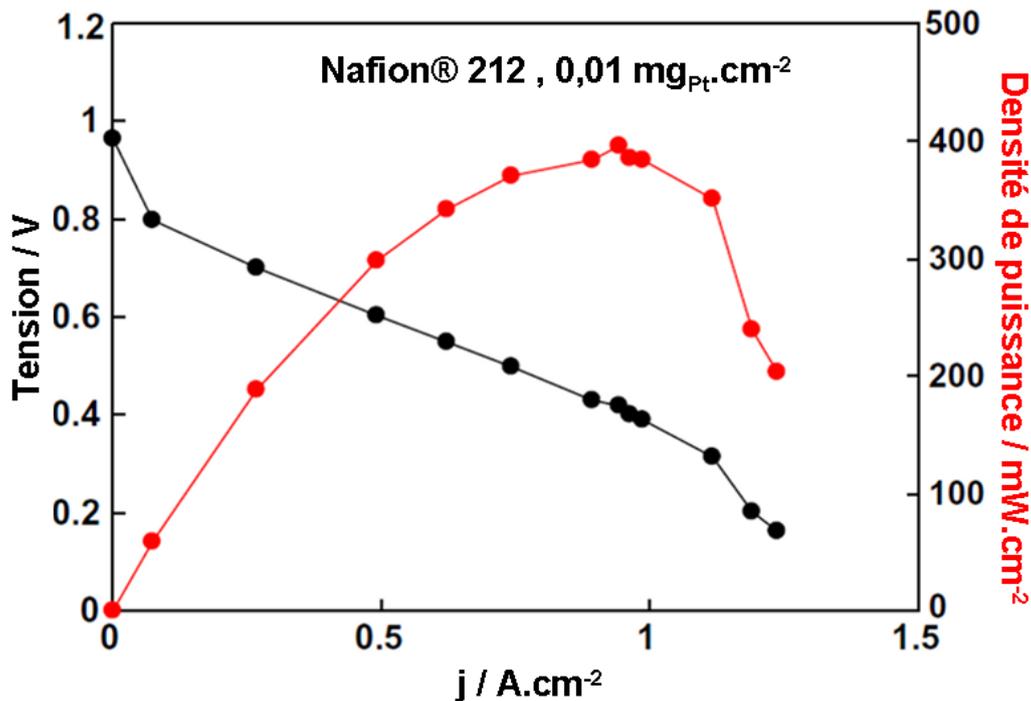


Figure 1.9 : Courbes de polarisation obtenues en PEMFC pour des électrodes de Pt/C copulvérisées avec une teneur en Pt de $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$. Les débits de H_2/O_2 sont respectivement de $0,5$ et $0,35 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$, les pressions H_2/O_2 de 310 et 380 kPa respectivement, les températures de 80 et 40°C respectivement, et la température de pile est fixée à 80°C . La membrane est une membrane en Nafion 212. Adaptée de la réf. 110.

Les couches catalytiques avec une teneur ultra-faible en catalyseur préparées par copulvérisation de Pt et C ont une très grande efficacité d'utilisation du Pt ¹⁰¹ et une haute activité spécifique. Cette dernière a été récemment expliquée par une forte interaction entre le Pt et le carbone ¹¹². Malheureusement, à notre connaissance, aucun résultat sur la durabilité de ces couches n'a été reporté. En fait, contrairement aux couches de Pt/NSTFs 3M, les couches contenant du carbone avec une ultra-faible teneur en Pt peuvent être sujettes à la corrosion. Il est donc important d'obtenir des informations sur la stabilité à long terme de ces couches catalytiques pour leur développement et leur éventuelle commercialisation.

1.3.3.4 Couches tridimensionnellement ordonnées basées sur des nanofilaments verticalement alignés

Une autre méthode visant à la réalisation d'électrodes avec une structure ordonnée et avec une grande dispersion et faible teneur en Pt est la croissance de réseaux de nanotubes ou nanofibres verticalement alignés (ou VACNT/VACNF pour « Vertically Aligned Carbon NanoTube/NanoFiber) comme support de nanoparticules de Pt ^{95, 113-115}. L'utilisation des

nanotubes/nanofibres de carbone a plusieurs avantages : (i) ils ont une surface spécifique suffisamment grande permettant une haute dispersion des nanoparticules de Pt, (ii) l'absence de petits mésopores ou micropores inhibant le transport de matière des réactifs vers les sites actifs, (iii), une conductivité électronique importante, et (iv) une stabilité mécanique élevée¹¹⁶⁻¹¹⁸. De plus, la structure tridimensionnelle des CNTs/CNFs verticalement alignés¹¹⁹⁻¹²¹ permet un transport rapide des réactifs et pour les couches ultra-fines peuvent être utilisées sans ajout d'ionomère (Nafion[®]), comme pour les NSTFs.

Les VACNFs/VACNTs peuvent être obtenus par différentes techniques, comme montré sur la Figure 1.10. La flexibilité de ces techniques permet de faire croître ces couches sur des substrats conducteurs et de les intégrer dans un AME de pile à combustible après la synthèse.

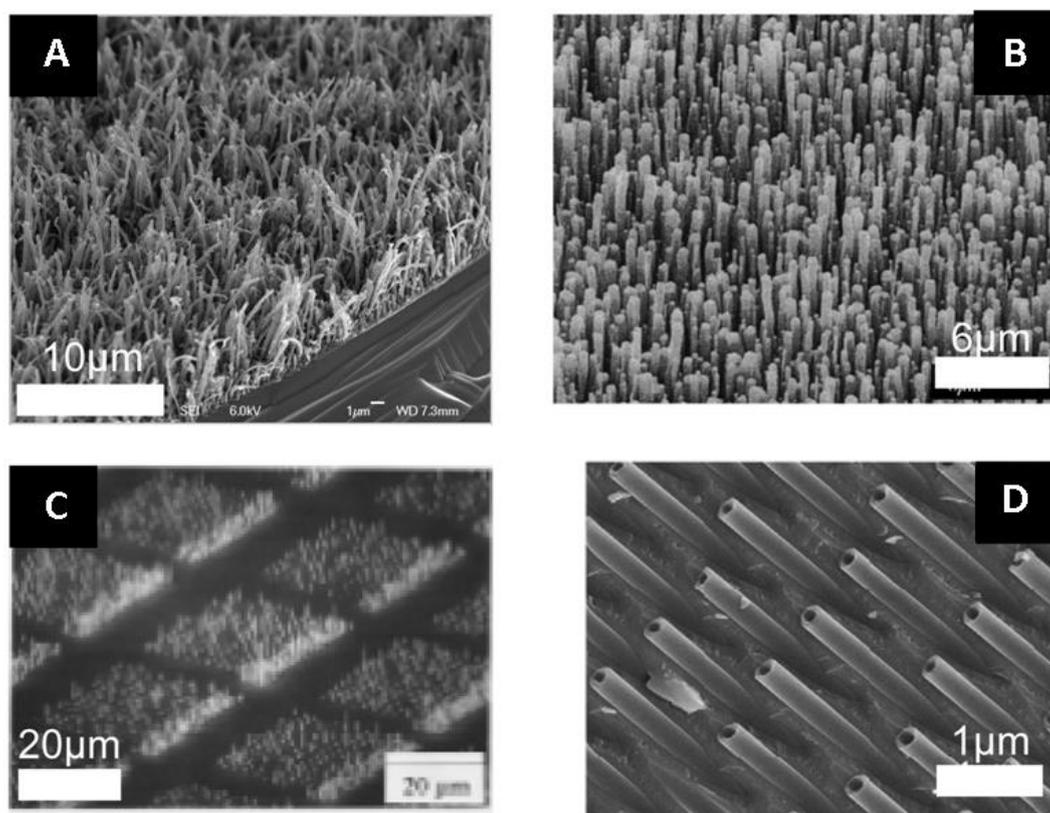


Figure 1.10 : Images MEB de CNTs/CNFs verticalement alignés dont la croissance a été réalisée suivant différentes approches : (A) par CCVD à partir d'une solution de ferrocène-toluène⁹⁵ ; (B) par CCVD assisté par plasma¹²² ; (C) par CCVD sur un substrat avec des micro-motifs (masques)¹²³ ; (D) par CVD dans une membrane poreuse en Alumine¹²⁴.

Adaptée de la réf. 77.

Le dépôt catalytique chimique en phase vapeur (ou CCVD pour « Catalytic Chemical Vapor Deposition ») qui permet la croissance des nanotubes/nanofibres catalysée par des métaux de transition tels que le Fe, Co ou des composés bimétalliques a lieu grâce à l'effet appelé « crowding effect » (enchevêtrement) et est une des méthodes les plus simples et les plus utilisées. Les particules catalytiques catalysant la croissance des VACNTs/VACNFs peuvent être soit déposées sur le substrat avant leur croissance¹²⁵, ou bien, comme le montre la Figure 1.11, formées via la décomposition d'un précurseur adéquat durant la croissance des VACNTs/VACNFs. Cette figure montre également une approche originale, développée par Ruvinskiy et al⁹⁵, pour la croissance des VACNFs directement sur une électrode à disque tournant ou disque anneau tournant (ou RDE pour « Rotating Disc Electrode » et RRDE pour « Rotating Ring Disc Electrode »). Plus de détails sur la méthode CCVD seront explicités plus loin dans la thèse dans la section 2.1.1.1.

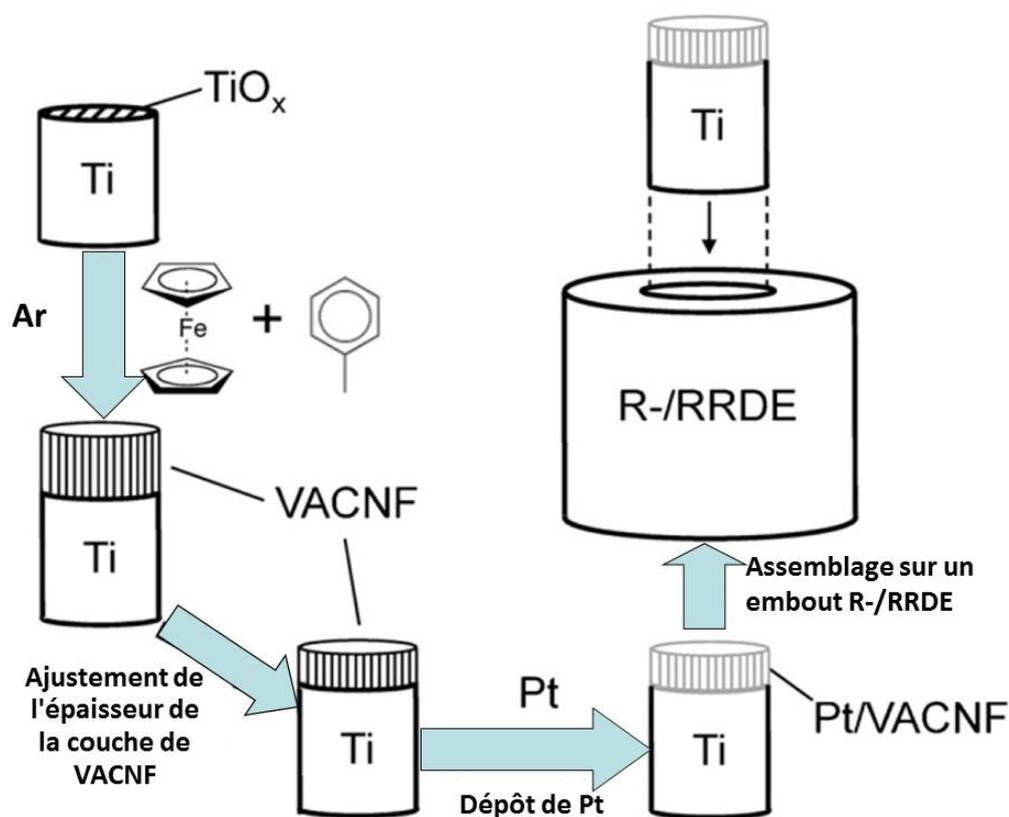


Figure 1.11 : Schéma des différentes étapes de préparation des couches catalytiques de Pt/VACNFs sur un disque de TiO_x/Ti pour des études en RDE. Adaptée de la réf. 126.

L'alignement des couches CNTs/CNFs peut être amélioré grâce à la méthode CVD assistée par plasma^{122, 127}. Il a été montré que plus le champ électrique utilisé lors de la croissance par la méthode CVD assistée par plasma est important, meilleur est l'alignement des CNTs¹²⁸. Il est important de reconnaître qu'un des inconvénients inhérents à toutes les méthodes CCVD employées pour la croissance de couches catalytiques (y compris la méthode CVD assistée par plasma) est la présence de traces du catalyseur de croissance dans la structure finale¹²⁹. Typiquement ces impuretés sont plus ou moins facilement retirées de la surface des VACNFs par un traitement approprié, par exemple un traitement à l'acide, mais une partie reste encapsulée à l'intérieur des filaments. Par conséquent, si les particules de catalyseurs de croissance, par exemple le Fe, sont exposées à l'environnement de la pile à combustible à cause d'une rupture ou d'une corrosion des filaments, la réaction de Fenton mais aussi peut-être une complexation de la membrane échangeuse de protons peut alors se produire et conduire ainsi à une dégradation accélérée de la pile. L'incorporation de Fe (ou autre catalyseur de croissance) à l'intérieur des CNTs/CNFs peut être évitée en utilisant des méthodes de préparation à base de masques dans laquelle la CCVD a lieu à l'intérieur d'un réseau de canaux verticalement alignés d'une membrane appropriée, par exemple l'alumine^{98, 124, 130-131}. Après la procédure CVD, les deux faces de la membrane sont recouvertes d'une fine couche de carbone qui est connectée aux CNTs/CNFs. Ces couches de carbone permettent le maintien de l'alignement des CNFs ainsi que de leur structure une fois la membrane d'alumine dissoute dans de l'acide fluorhydrique. Les structures alignées peuvent être aussi préparées par « electrospinning » permettant la production de couches ordonnées¹³².

Une fois que les VACNTs/VACNFs sont formés, du Pt, ou d'autres catalyseurs pour l'ORR, sont déposés par méthodes physico-chimiques. Par exemple, Ruvinskiy et al⁹⁵ ont réalisé la croissance de VACNFs sur des substrats conducteurs de Ti par CCVD à partir d'un mélange ferrocène/toluène suivi d'un dépôt électrochimique de Pt pour former les couches catalytiques de Pt/VACNFs (cf. 2.1 pour plus de détails) et Tian et al¹³³ ont réussi à déposer du Pt sur des VACNTs alignés sur un substrat d'aluminium par pulvérisation (« sputtering »), mais la distribution de Pt le long des tubes n'est pas homogène. Une approche prometteuse pour améliorer la distribution du Pt le long des CNTs/CNFs est la fonctionnalisation de surface. Par exemple, en accrochant des groupements pyridine à la surface de CNTs non alignés, Orfanidi et al¹³⁴ ont obtenu des nanoparticules de Pt de diamètre compris entre 2 et 4 nm distribuées de manière homogène le long des CNTs. Dameron et al¹³⁵, quant à eux, ont utilisé la fonctionnalisation de CNTs alignés par un traitement en phase gazeuse pour augmenter le

nombre de sites de nucléation ainsi que l'uniformité du revêtement pour le dépôt de la couche atomique de Pt. Leur étude a révélé que la fonctionnalisation par plasma d'O₂ permet un dépôt uniforme de nanoparticules de Pt (diamètre de 6 nm) le long de CNTs de 25 µm. A contrario, la voie de fonctionnalisation chimique par triméthylaluminium augmente de façon importante le taux de Pt déposé entraînant la formation de nanoparticules plus grosses (13 nm de diamètre moyen). Le dopage à l'azote de CNTs alignés a aussi été étudié durant ces dernières années depuis qu'il a été montré qu'il améliore la dispersion du Pt et la stabilité de l'électrode¹³⁶. De plus, la fonctionnalisation de CNTs/CNFs peut être utilisée pour contrôler les propriétés de surface telles que l'hydrophobicité (-phylie) qui sont cruciales pour la gestion de l'eau dans les PEMFCs, et/ou l'interaction avec une phase conductrice d'ions.

L'un des principaux problèmes technologiques avec les VACNFs/VACNTs est leur tendance à se dégrader durant les cycles de mouillage/séchage (par des forces capillaires). Pour éviter cet effet indésirable, Ohta et al¹³⁷ ont développé une méthode basée sur la précipitation du naphthalène par ajout d'un antisolvant (l'eau) et de sa sublimation permettant le dépôt de nanoparticules de Pt sur les CNTs sans perte d'alignement.

De nombreux groupes de recherche ont étudié l'électrocatalyse de l'ORR sur Pt/VACNFs / VACNTs. Ruvinskiy et al^{43, 95, 126, 138} ont récemment reporté une étude détaillée par RRDE de l'influence de l'architecture de la couche Pt/VACNFs sur l'utilisation du Pt en ORR en faisant varier systématiquement l'épaisseur de la couche ainsi que le recouvrement en Pt. Comme prévu, l'activité spécifique et conséquemment l'utilisation du Pt augmentent lorsque la teneur en Pt diminue (cf. Figure 1.12). Pour ce type de couche, l'activité spécifique dans H₂SO₄ est trois à cinq fois supérieure à celle des couches conventionnelle Pt/C¹³⁹ (l'activité de ces couches dans HClO₄ sera discutée un peu plus tard dans le chapitre 3). Cette amélioration a été attribuée à une meilleure diffusion à l'intérieur des pores faiblement tortueux des VACNFs comparée à celle dans les couches Pt/C. Malheureusement, le H₂O₂ étant un intermédiaire stable de l'ORR (cf. 1.3.1.1), la diminution de l'épaisseur de l'électrode ou du recouvrement en Pt entraînent une augmentation de la production de H₂O₂ en accord avec les résultats obtenus précédemment sur le Pt/C¹⁴⁰, Pt/NSTFs¹⁴¹ et sur des 2D Pt/GC⁵⁰. Il a été montré que le courant de production de H₂O₂ atteint un maximum pour les teneurs en Pt correspondant à l'utilisation optimale du Pt en ORR. Ceci peut être facilement expliqué lorsque l'on considère que, plus l'architecture est ouverte, plus elle favorise la réaction et l'arrivée de O₂ vers les sites catalytiques mais plus elle augmente la probabilité pour H₂O₂ de

s'échapper. Pour les Pt/VACNFs, le facteur de rugosité optimal (défini comme le ratio de la surface électrochimiquement active - ou EASA pour « Electrochemically Active Surface Area » - de Pt sur la surface géométrique de l'électrode), permettant à la fois une haute utilisation du Pt et une haute densité de courant en ORR, est d'environ de 2,5 pour un potentiel de 0,77 V vs. ERH (cf. Figure 1.12).

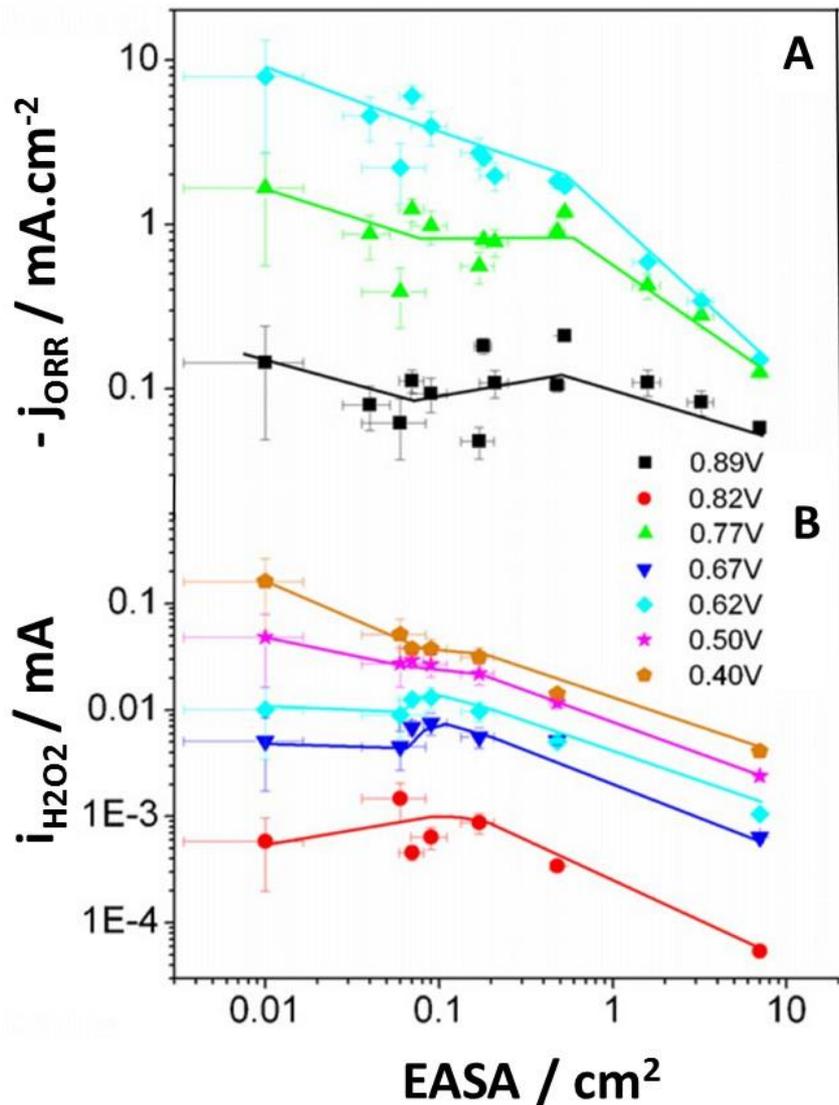


Figure 1.12 : (A) Densité de courants ORR normalisés par la surface de Pt (EASA) et (B) courant correspondant au H_2O_2 qui s'échappe de la couche normalisé par le coefficient de collection, en fonction de l'EASA de Pt, mesurés dans un électrolyte de H_2SO_4 0,1 M saturé en O_2 pour des électrodes de Pt/VACNFs dont la surface géométrique est de $0,2 \text{ cm}^2$ avec différentes teneurs en Pt et à différents potentiels. Il faut noter que les courants ORR n'ont pas été corrigés des pertes par le transport de matière. Adapté de la réf. 126.

La détection de H_2O_2 est une caractéristique commune à toutes les couches catalytiques avec une ultra-faible teneur en catalyseur et peut être une source de préoccupation puisque le H_2O_2 produit à la cathode contribue à la dégradation chimique de la membrane polymère ¹⁴². Une importante production de H_2O_2 est attendue à relativement basse tension, quand le potentiel de la cathode est inférieur à 0,8 V vs. ERH. Dans ces conditions, la voie réactionnelle du mécanisme de l'ORR par laquelle est produit H_2O_2 comme intermédiaire de réaction (voie en « série ») est prédominante par rapport à la voie « directe » (sans l'intermédiaire H_2O_2 de réaction) ⁴³. Il faut noter qu'une des stratégies envisagée pour ralentir la corrosion du carbone dans la couche catalytique est de diminuer la tension d'opération dans la pile à combustible, ce qui risque d'accroître la quantité de H_2O_2 formée.

Plusieurs études ont été réalisées sur l'intégration des VACNFs/VACNTs en AME pour une application en PEMFCs. Typiquement, les couches de Pt/VACNFs sont recouvertes d'une fine couche de Nafion, puis pressées à chaud sur une membrane Nafion[®], après quoi le substrat Si est détaché (cf. Figure 1.13) ^{87-88, 113, 115, 121, 133}.

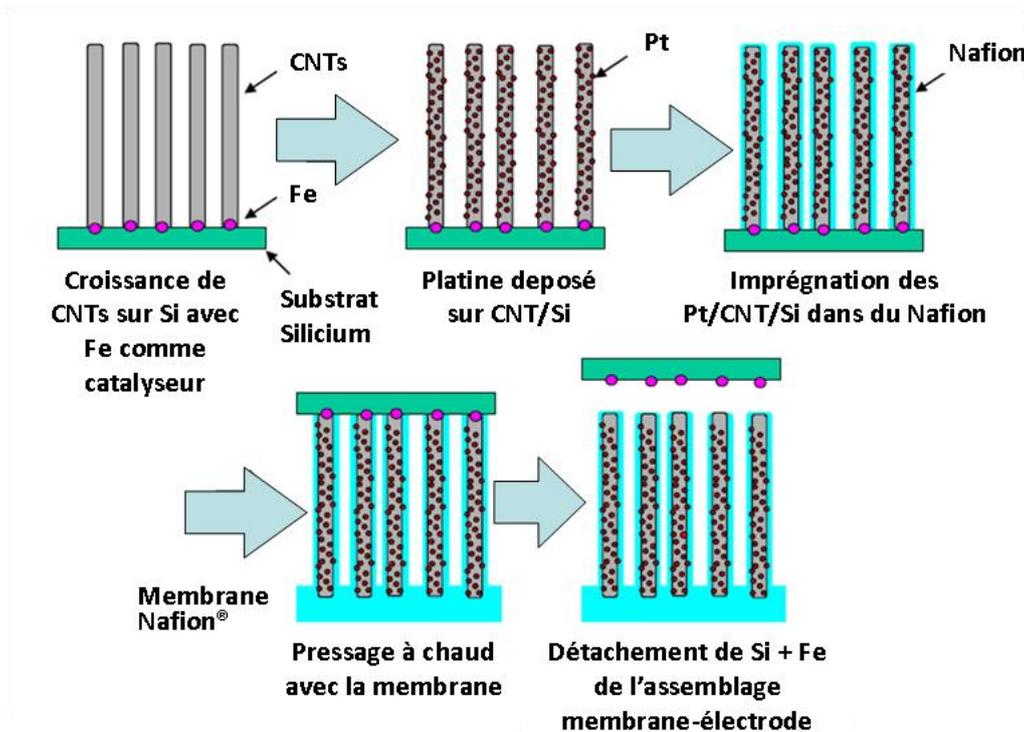


Figure 1.13 : Schéma des étapes de préparation des couches catalytiques de Pt/VACNFs et de leur intégration en AME pour PEMFC. Adaptée de la réf. 113.

Pour éviter une perforation de la membrane par les filaments de carbone lors de l'application d'une pression, Hasegawa et al ¹⁴³ ont proposé d'appliquer plutôt qu'une pression une charge aux CNTs tout en chauffant la membrane puis de dissoudre le substrat dans un milieu approprié (par exemple dans un milieu alcalin).

Plusieurs études ont reporté des résultats sur les tests des AMEs basés sur les Pt/VACNFs en pile à combustible. Yang et al ¹¹⁵ qui ont utilisé une teneur assez faible en Pt d'environ 0,45 mg_{Pt}.cm⁻² à la cathode, ont observé une importante amélioration à haut courant, c'est-à-dire quand la cinétique de la réaction est limitée par le transport de matière, pour les AMEs basés sur Pt/VACNFs par rapport aux couches catalytiques conventionnelles. Une puissance spécifique d'environ 1,1 kW.g_{Pt}⁻¹ a été obtenue en PEMFC comparée aux valeurs de 0,67 ¹⁴⁴ - 1,2 kW.g_{Pt}⁻¹ ³⁴ pour les couches catalytiques conventionnelles Pt/C dans les mêmes conditions de fonctionnement. A contrario, seulement de petites différences entre les couches catalytiques de Pt/VACNFs et les catalyseurs conventionnels de Pt 20wt% / Vulcan XC-72 ont été observées dans la région cinétique à de plus basses densités de courant. Ces résultats sont en accord avec ceux reportés par Hatanaka et al ¹¹³ pour une gamme de teneur en Pt similaire. Plus récemment, Tian et al ¹³³ ont reporté des résultats sur l'influence de plusieurs paramètres inhérents aux Pt/VACNTs, tels que la teneur en Pt à la cathode, la densité de surface en nanotubes dans la couche et la teneur en Nafion, sur les performances de la pile. Un maximum en densité de puissance de 0,73 W.cm⁻² a été obtenu pour une teneur en Pt de 50 µg_{Pt}.cm⁻², ce qui est environ 80 % plus haut que pour les couches conventionnelles de Pt/C avec la même teneur en Pt (cf. Figure 1.14). Quand la teneur en Pt augmente, on observe une perte de performance qui a été attribuée à une distribution inhomogène du Pt déposé par pulvérisation, celui-ci ayant tendance à s'accumuler sur le dessus de la couche. De plus, on peut voir aussi qu'une diminution de la densité des VACNFs de 9,0*10¹⁸ à 3,6*10¹⁸ cm⁻² entraîne une amélioration des performances de la pile dans la région où la cinétique est contrôlée par le transport de matière. Ces données démontrent l'importance de la structure ouverte des VACNFs pour les performances d'une PEMFC. Enfin, Tian et al ¹³³ ont montré que les couches catalytiques imprégnées de Nafion (10 µg.cm⁻²) offrent de meilleures performances que celles qui ne sont pas imprégnées ou qui ont un excès de Nafion (35 µg.cm⁻²) (cf. Figure 1.14). Comme déjà mentionné, l'ajout de Nafion améliore le transport de protons dans la couche, mais une quantité trop importante peut entraver l'accès de l'oxygène aux nanoparticules de Pt. La valeur de 71 kW.g_{Pt}⁻¹ reportée par Tian et al ¹³³ pour une teneur ultra-faible en Pt de 6 µg_{Pt}.cm⁻² est une des meilleures performances reportées à ce jour, confirmant le fort potentiel des couches de Pt/VACNFs.

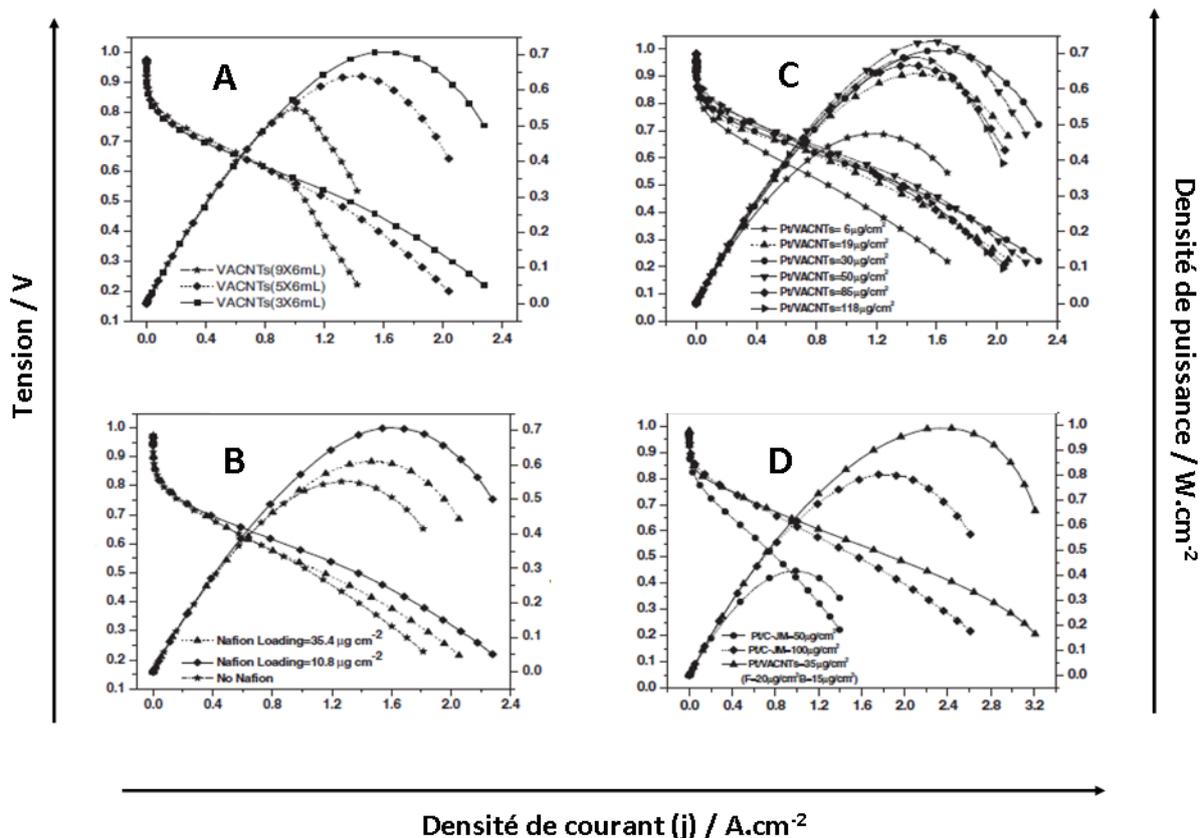


Figure 1.14 : Courbes de polarisation courant-tension et courant-puissance obtenues pour des couches catalytiques de Pt/VACNTs à la cathode : (A) effet de la densité de surface des VACNTs (9x6 -étoiles-, 5x6 -losanges- et 3x6 mL -carrés- correspondent à une densité de $9,0 \cdot 10^{18}$, $4,8 \cdot 10^{18}$ et $3,6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, respectivement); (B) effet de la teneur en Nafion dans la couche de Pt/VACNFs (35,4 -triangles-, 10,8 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ -losanges- et pas de Nafion -étoiles-); (C) effet de la teneur en Pt dans les couches de Pt/VACNFs (6 -étoiles-, 19 -triangles hauts-, 30 -ronds-, 50 -triangles bas-, 85 -losanges- et 118 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ -triangles côté-); (D) comparaison des couches de Pt/VACNTs avec les couches de 40wt% Pt/C de Johnson Matthey (Pt/C 50 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ -ronds-, Pt/C 100 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ -losanges- et Pt/VACNTs 20 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ sur l'avant des VACNTs + 15 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ sur l'arrière après leur transfert sur la membrane Nafion -triangles-). Les tests en pile à combustible ont été réalisés à 80°C sous une pression de 200 kPa et un débit de 400 mL.min⁻¹ en H₂/O₂ humidifiés (température de point de rosée de 80°C et 70°C, respectivement). Adaptée de la réf. 133.

Il est important de noter que des couches catalytiques de VACNFs sans métaux nobles peuvent être préparées en introduisant de l'azote dans la structure des nanofibres de carbone pendant la CVD (cf. Figure 1.5 F)^{102, 145} ou par la formation de sites actifs de FeN_x¹⁴⁶. Celles-ci présentent une haute activité en ORR en milieu acide et alcalin connues pour offrir des

activités en ORR proches de celles obtenues pour les couches catalytiques conventionnelles basées sur le Pt ^{85, 102, 145}.

1.3.3.5 Les oxydes métalliques pour remplacer les supports carbonés

Malgré une plus grande résistance des CNTs à la corrosion par rapport au « carbon black », le carbone est thermodynamiquement sujet à la corrosion dans les conditions de fonctionnement en pile et conduit donc à une dégradation des performances de la PEMFC. Dans ce contexte, le remplacement du carbone par des supports d'oxydes métalliques tels que TiO₂, WO₃ ou autres, est une alternative prometteuse en raison de la forte résistance des oxydes à la corrosion mais aussi à cause des fortes interactions métal-support avec le PGM.

Récemment de nombreux groupes de recherches ont utilisé la méthode de dépôt sous angle oblique (« GLAD ») comme alternative pour la fabrication de couches ordonnées de Pt et pour l'étude de leurs propriétés vis-à-vis de l'ORR. Cette méthode est basée sur le dépôt par CVD de métaux, d'oxydes métalliques ou de carbone en utilisant un flux de vapeur oblique ¹⁴⁷. La combinaison entre le processus d'auto-écrantage à l'échelle atomique durant le dépôt et la rotation du substrat permet la fabrication de couches fines composées de colonnes verticalement alignées. Grâce à cette technique, des réseaux réguliers de nanocolonnes (bâtonnets) d'oxydes de Nb ⁹⁹ (cf. Figure 1.5 G), Cr ¹⁴⁸, Ni ¹⁴⁹, Ti ¹⁵⁰ (voir même des nanodisques de Pt pur ¹⁵¹) avec une morphologie identique à celle des NSTFs 3M peuvent être obtenus. Ces nanocolonnes peuvent être recouvertes avec une fine couche (une dizaine de nm) de Pt par pulvérisation magnétron (« magnetron sputtering »). Cette approche peut aussi être utilisée pour augmenter la conductivité de l'électrode. Les couches nanostructurées obtenues par GLAD ont plusieurs milliards de nanocolonnes par cm² avec un diamètre d'environ 100 nm et une épaisseur de quelques centaines de nm.

La performance vis-à-vis de l'ORR des couches catalytiques nanostructurées obtenues par GLAD et recouvertes de Pt ont été étudiées à température ambiante dans 0,1 M d'HClO₄ par RDE. Les valeurs des densités de courant ORR normalisées par la surface de Pt à 0,9 V vs. ERH varient entre 0,5 mA.cm⁻² pour le Pt supporté sur les nanocolonnes de Ti ¹⁵⁰ à 1,0 mA.cm⁻² pour le Pt supporté sur l'oxide de Nb ⁹⁹, et sont proches de celles de NSTFs (environ 1,5 mA.cm⁻²) (cf. Figure 1.6).

Les supports d'oxydes métalliques tels que les nanocolonnes d'oxydes de Nb ou Ti peuvent opérer à haut potentiel (jusqu'à 1,4 V vs. ERH) et haute température sans dégradation de leur

structure. L'inconvénient général de ces couches est la haute quantité de Pt requise pour former un film uniforme et continu recouvrant le support, ce qui affecte de manière importante l'activité massique en ORR.

Il faut noter aussi que des nanotubes verticalement alignés de TiO_2 peuvent être obtenus par anodisation d'une feuille de Ti en présence d'acide fluorhydrique ¹⁵². Lim et al ¹⁵³ ont pulvérisé une couche de 20 nm de Pt sur ces structures et ont étudié leurs propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de l'ORR. Ils ont observé que le Pt est concentré à l'extrémité supérieure des nanotubes même si des nanoparticules de Pt ont été observées sur la paroi interne des nanotubes.

1.3.3.6 Modélisation mathématique des couches catalytiques ordonnées

Dans les systèmes électrochimiques complexes tels que les couches catalytiques de PEMFC, la modélisation mathématique est essentielle pour l'analyse et l'optimisation des paramètres clés de ces couches, et en particulier l'effet de l'ordre spatial. Des couches catalytiques poreuses conventionnelles ont été auparavant modélisées soit en les considérant comme un milieu homogène et effectif dans lesquels les sites catalytiques actifs et l'électrolyte sont distribués de manière uniforme dans le volume ¹⁵⁴⁻¹⁵⁶, soit en utilisant le modèle d'agrégat ¹⁵⁶⁻¹⁵⁷ dans lequel le catalyseur (par exemple, le Pt/C) forme des agrégats micro/mésoporeux traversés par l'électrolyte et séparés par un réseau de macropores sans électrolyte. Dans la plupart des modèles présentés dans la littérature, la performance de la cathode est simulée par la résolution des équations de transport de l'oxygène, soit en utilisant la loi de Fick, soit en utilisant les équations de Stephan Maxwell. La migration des protons suit la loi d'Ohm, et la cinétique électrochimique est décrite soit à l'aide des équations de Tafel, soit celles de Butler-Volmer. Il est possible d'obtenir de meilleurs affinements en utilisant la théorie de Poisson-Nernst-Planck pour la description du transport de protons et pour la distribution du potentiel à l'intérieur de la couche catalytique ¹⁵⁸. Ces modèles unidimensionnels ont été utilisés pour comprendre l'influence de l'épaisseur et de la fraction volumique d'eau à l'intérieur des pores de couches catalytiques ultra-fines sans ionomère sur l'utilisation du Pt et sur le rendement en tension.

Récemment, de nombreuses approches ont été développées pour incorporer dans le modèle de manière explicite l'ordre spatial de la couche catalytique. Du et al ¹⁵⁹⁻¹⁶⁰ ont utilisé un modèle unidimensionnel cylindrique, dans lequel le catalyseur de Pt est uniformément distribué sur la

surface d'une nanofibre de carbone cylindrique recouverte de l'électrolyte polymère. Le modèle prend en compte la migration des protons dans l'électrolyte, la diffusion d'O₂ dans l'électrolyte et les pores gazeux selon la loi de Fick et la cinétique de l'ORR selon la loi de Tafel. Les courbes de polarisation simulées pour les couches ordonnées sont comparées avec les résultats obtenus avec le modèle d'agrégats pour les couches conventionnelles ¹⁶⁰ dans la Figure 1.15. Les couches ordonnées offrent une performance supérieure aux conventionnelles sur toute la gamme de courant et notamment dans la région où la cinétique est contrôlée par le transport de matière, ce qui est en adéquation avec les résultats expérimentaux présentés précédemment.

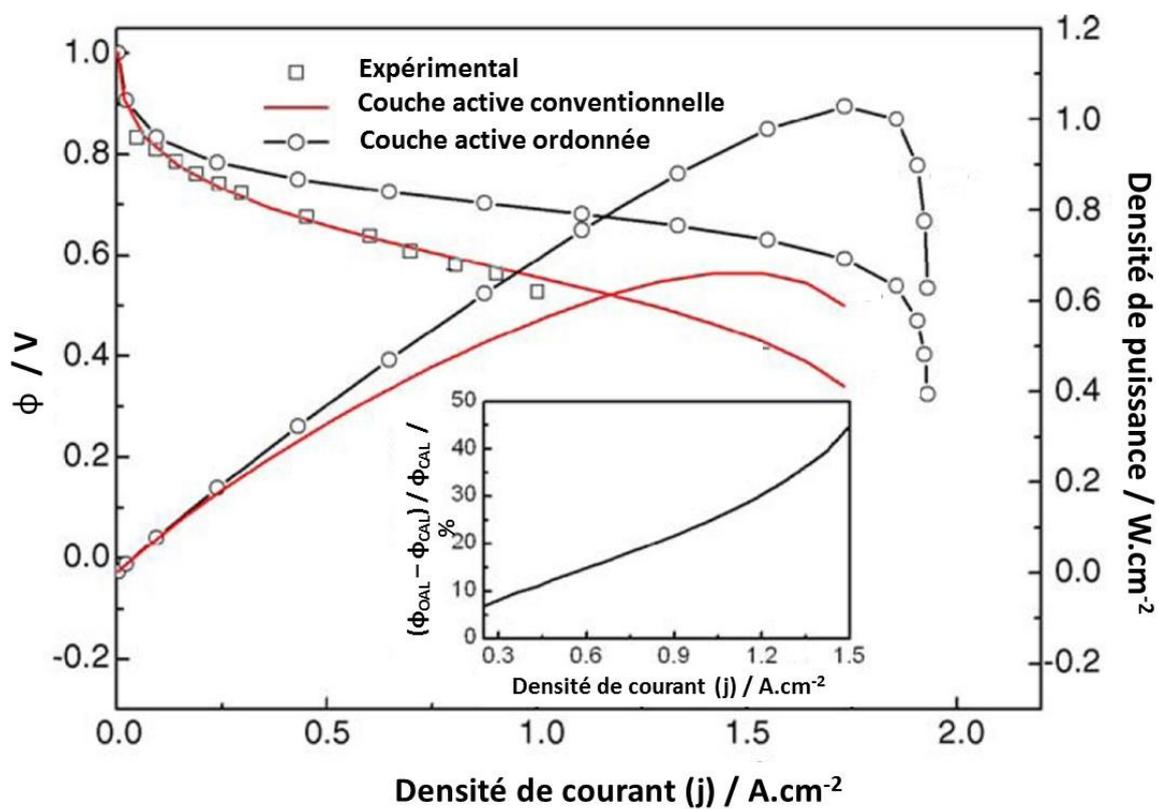


Figure 1.15 : Courbes de polarisation et densités de puissance calculées à l'aide de modèles pour une couche active conventionnelle et une couche active ordonnée et comparaison avec les données expérimentales pour une couche conventionnelle de Pt/C extraites de la réf. 161. Insert : pourcentage de gain de performances pour une couche active ordonnée par rapport à une couche active conventionnelle. Adaptée de la réf. 160.

Hussain et al ¹⁶² et Rao et al ¹⁶³ ont simulé quant à eux l'influence de l'épaisseur et de l'espacement entre les VACNFs sur les performances de la cathode. Ces résultats ont montré l'importance de considérer la diffusion de Knudsen lorsque la distance entre les nanofibres

devient comparable au libre parcours moyen des gaz (< 25 nm). L'espacement optimal entre les nanofibres est situé autour de 400 nm pour des nanofibres de 10 μm de long ¹⁶³ et l'épaisseur optimale du film de Nafion est de 10 nm. Différents modèles prédisent que les couches catalytiques plus fines conduisent toujours à une utilisation du Pt plus importante pour une distribution de Pt égale.

Des simulations plus avancées ont considéré de manière explicite l'influence de la double couche électrique à l'interface métal-électrolyte sur la migration des protons et la distribution du potentiel électrique dans la couche catalytique ¹⁶⁴⁻¹⁶⁵. Chan et Eikerling ¹⁶⁴ ont donc étudié l'ORR dans un nanopore rempli d'eau (sans Nafion) avec les parois recouvertes de Pt. Ils ont pu montrer l'importance de la valeur du potentiel de charge nul de la phase métallique comme paramètre clé de l'efficacité d'utilisation du Pt dans les couches catalytiques ultra-fines, en plus de la capacité d'Helmholtz, la taille des pores et la longueur.

1.3.4 Les piles à combustible échangeuse de protons haute température

1.3.4.1 Introduction

Comme explicité précédemment, les PEMFCs basse température possèdent des avantages mais aussi des inconvénients (cf. Tableau 1.1 section 1.2.2 et sections 1.3.1.2 et 1.3.2). En effet, plusieurs obstacles entravent leur commercialisation. On cite principalement le coût des matériaux qui la composent (cf 1.3.2) mais aussi, la gestion de l'eau, leur sensibilité au CO et le fait de ne pouvoir récupérer la chaleur produite impliquant l'utilisation d'un système de refroidissement qui peut être un parasite pour les performances de la pile (prendre de l'énergie).

Une des solutions pour pallier ces inconvénients est de travailler avec des PEMFCs fonctionnant à haute température, c'est-à-dire entre 100°C et 200°C par rapport au PEMFCs basse température fonctionnant généralement à 80°C. Il convient de noter cependant que les PEMFCs haute température appartiennent toujours à la catégorie des piles « basse température » comparées aux piles MCFCs (600-700°C) et SOFC (700-1000°C) ¹⁶⁶.

1.3.4.2 Caractéristiques des PEMFCs haute température : le cœur de la pile

Les PEMFCs haute température fonctionnant à des températures supérieures à 100°C, de nouvelles membranes possédant une grande stabilité face à un environnement oxydant, une grande stabilité thermique, une haute conductivité protonique et une bonne résistance mécanique ¹⁶⁷ doivent être développées. La membrane Nafion® utilisée dans les PEMFCs

basse température possède une conductivité élevée, une excellente stabilité chimique et mécanique. Cependant, elle ne fonctionne que dans un milieu très hydraté et son utilisation se limite donc à des températures allant jusqu'à 80°C sous pression ambiante pour maintenir une haute teneur en eau dans la membrane ¹⁶⁶. Par conséquent, un des principaux défis dans les PEMFCs haute température est le développement des membranes échangeuses de protons. On compte environ 90 % des études publiées dans le domaine des PEMFCs haute température qui concerne le développement des membranes ⁷². Celles-ci peuvent être classées en trois catégories : (i) les membranes acides perfluorosulfonées (ou PFSA pour « PerFluoroSufonic Acid ») modifiées telle que la membrane Nafion/Phosphate de Zirconium qui d'après l'étude Yang et al ¹⁶⁸ a montré de meilleures performances que la membrane Nafion® à 130°C sous de faibles humidités relatives* (ou RH pour « Relative Humidity ») (* pression partielle de vapeur d'eau dans le flux cathodique ou anodique divisée par la pression de vapeur d'eau saturée à une température T ¹⁶⁹); (ii) les membranes composites organique/inorganique caractérisées par l'incorporation d'une certaine quantité de solide inorganique dans une matrice polymère organique autre que les membranes PFSA modifiées ^{71, 170}; et (iii) les membranes polymères acide-base caractérisées par un polymère basique dopé avec un acide inorganique qui va conduire les protons, ou mélangé avec un polymère acide ^{166, 171-175}. L'une des membranes les plus étudiées est la membrane PBI (pour « PolyBenzImidazole ») dopée avec de l'acide phosphorique (H₃PO₄). Celle-ci a été introduite par Savinell et al ¹⁷⁵⁻¹⁷⁷. Elle présente une bonne conductivité protonique, une haute stabilité thermique et une bonne flexibilité mécanique ¹⁷⁵. Wang et al ¹⁷⁵ ont reporté une performance stable d'une PEMFC avec une membrane PBI à 150°C après 200h de fonctionnement sous H₂/O₂ à pression atmosphérique et humidifié à température ambiante. Cependant, elle peut être sensible à des espèces oxydantes (attaque par H₂O₂ et les radicaux hydroperoxyde HO₂· et/ou hydroxyle HO·). Liu et al ¹⁷³ ont montré que la membrane se dégradait après un test de durabilité de 600h qui pourrait être dû à l'attaque par les radicaux HO· et HO₂·. Une des alternatives à ces membranes sont les membranes développées par Geormezi et al du groupe Advent Technologies S.A. ¹⁷⁸ à base de polymères ou copolymères de polyéthers aromatiques portant des groupements polaires pyridine qui peuvent interagir avec et retenir les molécules d'acide phosphorique. Le polyéther a été choisi pour sa stabilité thermique et chimique face aux espèces oxydantes ^{167,178-184}.

Comme précisé précédemment, les études sur les PEMFCs haute température sont essentiellement focalisées sur le développement des membranes et leurs performances (~

90%)⁷². On trouve donc moins d'études sur les couches catalytiques. Certaines études portent sur la dégradation des couches catalytiques et donc sur le développement de couches catalytiques résistantes à la corrosion, stable en termes de durabilité. Wang et al¹⁸⁵ ont utilisé du diamant dopé au bore comme support de particules de Pt. Ils ont montré qu'après 2h de polarisation dans 85% d'H₃PO₄ à 170°C et 0,1 A.cm⁻², l'électrode de Pt supportée sur un film de diamant dopé au bore était très stable. Liu et al¹⁸⁶ ont quant à eux préparé des couches catalytiques à la cathode de Pt₄ZrO₂ sur du carbone et les ont comparées avec du Pt/C en termes de durabilité lors d'un balayage en potentiel entre 0,6 V et 1,2 V vs. ERH dans une PEMFC haute température à 150°C. Après 3000 cycles, la perte de performances pour l'AME basé sur du Pt₄ZrO₂/C (et une membrane PBI dopée à l'H₃PO₄) est moins importante que pour celle basée sur du Pt/C et présente moins d'agglomération des particules.

Des études ont aussi été réalisées sur l'optimisation de couches catalytiques dont le support est basé sur des nanotubes de carbone non alignés. Des couches catalytiques basées sur des nanoparticules MoO_x - nanoparticules de Pt supportées sur des MWCNTs (pour « MultiWall Carbon NanoTubes ») ont été testées et comparées à des couches catalytiques de Pt/MWCNTs par Vellacheri et al¹⁸⁷. Ils ont montré une meilleure performance des AMEs basés sur du Pt-MoO_x/MWCNT (et une membrane PBI dopée à l'H₃PO₄) dans une PEMFC haute température à 140°C. On cite aussi une approche développée par Orfanidi et al¹³⁴ qui ont accroché des groupements pyridines ou hydroxypyridines à la surface de CNTs non alignés, le but étant d'obtenir une distribution homogène de l'H₃PO₄ provenant de l'électrolyte ou d'un dopage de l'électrode dans la couche catalytique par interaction de celui-ci avec les groupements polaires de pyridine et ainsi avoir une interface électrochimique active de toutes les particules de Pt. Ces couches ont été testées à l'anode en PEMFC haute température¹⁸⁸. Il a été montré que, pour des teneurs en H₃PO₄ supérieures à 3 g_{AP}.g_{Pt}⁻¹, l'utilisation de la surface de Pt est > 80%. Ceci a été attribué à une distribution plus homogène de l'H₃PO₄ à l'interface de la couche catalytique ainsi qu'à une meilleure hydratation de la couche catalytique grâce à l'hydratation de H₃PO₄ dans la membrane et dans la couche catalytique par les vapeurs d'eau produites à la cathode.

1.3.4.3 Les avantages et inconvénients à opérer à haute température

Travailler avec des PEMFCs fonctionnant à haute température, c'est-à-dire entre 100°C et 200°C apporte différents avantages par rapport aux PEMFCs basse température.

Tout d'abord, ceci améliore les performances de la pile. En effet, i_0 (densité de courant d'échange) augmente avec la température^{72, 189-190}. Il a été montré que la pente de Tafel en

ORR augmente avec la température pour de faibles densités de courant, mais est indépendante de la température pour de hautes densités de courant ^{72, 191}. De plus, Qingfeng et al ¹⁹² ont montré dans leur étude une augmentation des performances avec la température pour une PEMFC comprenant un AME basé sur des électrodes de Pt/C et une membrane PBI dopée à l'H₃PO₄.

Ensuite, l'augmentation de la température de fonctionnement permet une plus haute tolérance au CO. Comme précisé précédemment (cf. 1.3.1.1 et 1.3.2) le CO est un poison pour le Pt bloquant sa surface active ^{22, 31}. Li et al ¹⁹³ ont étudié les effets de l'empoisonnement du CO sur Pt/C dans une PEMFC avec pour électrolyte une membrane PBI dopée à l'H₃PO₄ pour des températures allant de 125°C à 200°C. Ils ont montré que l'empoisonnement au CO sur Pt dépend de la température et que la tolérance au CO (définie comme une perte en tension de moins de 10 mV) augmente avec la température. En effet, à 80°C seulement 0,0025% (25 ppm) de CO dans H₂ peut être toléré pour des densités de courant allant jusqu'à 0,2 A.cm⁻². Cependant, à 125°C, 0,1% (1000 ppm) de CO dans H₂ peut être toléré pour des densités de courant < 0,3 A.cm⁻² et à 200°C, 3% (30000 ppm) peut être toléré pour des densités de courant allant jusqu'à 0,8 A.cm⁻². Wainright et al ¹⁷¹ ont montré aussi qu'à 150°C, 1% (10000 ppm) de CO peut être toléré. Cette plus grande tolérance au CO peut permettre aux PEMFCs haute température d'être utilisées comme pompe à hydrogène et ainsi purifier l'hydrogène utilisé comme gaz réactif à l'anode, celui-ci contenant généralement quelques traces de CO ¹⁹⁴.

De plus, travailler avec des PEMFCs haute température réduit les problèmes de gestion de l'eau explicités dans la section 1.3.1.2. En effet, tout d'abord la conductivité des protons est assurée dans un milieu acide (H₃PO₄), puis l'eau étant présente uniquement sous forme de vapeur, les problèmes par exemple d'inondation de la cathode sont réduits et les performances de la pile sont améliorées ^{190, 195}.

Enfin, les PEMFCs fonctionnant à des températures > 100°C rejettent plus facilement la chaleur produite grâce à une plus grande différence de température entre la pile et l'environnement ambiant. En effet, le taux de transfert de chaleur est proportionnel à la différence de température entre la pile à combustible et l'environnement. Par conséquent, le système de refroidissement peut être simplifié et ainsi la densité de puissance volumique et massique de la pile pourra augmenter. La chaleur résiduelle peut être aussi récupérée sous forme de vapeur qui peut être utilisée pour du chauffage ⁷².

Il est important de noter, cependant, que les PEMFCs haute température présentent aussi des inconvénients essentiellement dus à la gestion de l'acide phosphorique au sein de l'AME. En effet, celui-ci va influencer sur les performances de la pile. On peut noter, tout d'abord, l'adsorption des ions phosphate sur la surface du catalyseur réduisant la vitesse de l'ORR. Ensuite, il a été montré, par une étude effectuée par SPEM (« Scanning PhotoElectron Microscopy ») sur une AME modèle, qu'en présence d'hydrogène, l'acide phosphorique peut aussi être réduit en acide phosphoreux et en phosphore à l'interface Pt/électrolyte (réactions catalysées par le Pt) au détriment des performances en pile à combustible (empoisonnement de la surface de Pt)¹⁹⁶. Orfanidi et al¹⁸⁸ ont quant à eux discuté de l'effet de la teneur en acide phosphorique dans des couches catalytiques basées sur du Pt déposé sur des CNTs fonctionnalisés par des groupements pyridine (discuté dans la section précédente) et ont montré que pour des teneurs en acide phosphorique inférieures à $3 \text{ g}_{\text{AP}}.\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$, l'EASA du Pt diminue de manière importante en présence de H_2 et longue opération (utilisation de la surface de Pt < 10 %). Ceci a été attribué au blocage de la surface de Pt par l'acide pyrophosphorique (H_3PO_4 déshydraté) ou polyphosphorique et par des espèces d'acide phosphorique réduites par H_2 (cet empoisonnement est cependant réversible). Ensuite, pour les raisons expliquées précédemment (cf. section précédente), pour des teneurs > $3 \text{ g}_{\text{PA}}.\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$, l'utilisation de la surface de Pt est > 80%. Il faut noter cependant, qu'un excès d'acide peut entraîner une baisse des performances par la présence de petites gouttes sur la GDL¹⁹⁷ mais aussi en recouvrant la surface du catalyseur obstruant la diffusion des gaz. Enfin, on peut aussi citer la lixiviation et l'évaporation de l'acide phosphorique après de longues opérations en pile qui peut par conséquent diminuer la conductivité protonique¹⁷³.

1.4 Conclusion du chapitre 1 et objectifs de la thèse

Comme on a pu le voir au cours de ce chapitre, les PEMFCs alimentées par H_2 issu des sources d'énergies renouvelables sont une alternative non négligeable aux énergies utilisant des combustibles fossiles. Cependant, différentes voies pour diminuer son coût tout en améliorant ses performances sont en cours de développement. De nombreuses études s'attardent sur le développement de l'architecture des couches catalytiques et à leurs performances en ORR, la cinétique lente de celle-ci étant à l'origine de pertes importantes dans le rendement énergétique de la pile^{28,33}. Les études à la fois théoriques et expérimentales suggèrent que l'utilisation de couches catalytiques ordonnées verticalement alignées permet l'amélioration des propriétés du transport de matière et une meilleure utilisation du Pt. En effet, ces couches de Pt/VACNFs permettent d'augmenter l'efficacité du transport d'oxygène

dans la couche catalytique et donc la cinétique de la réduction de l'oxygène par un facteur de trois à cinq⁹⁵ par rapport aux couches conventionnelles de Pt/C¹³⁹.

De plus, on a pu voir que beaucoup d'études sont aussi consacrées à la compréhension du mécanisme de l'ORR. En effet, une compréhension insuffisante du mécanisme de l'ORR impose des contraintes sur l'amélioration des performances des PEMFCs. On cite par exemple la formation de H₂O₂ qui peut s'attaquer à la membrane électrolytique polymère et aux couches catalytiques affectant fortement la durabilité de la PEMFC⁴⁵. Elles ont montré que la réduction d'O₂ sur le Pt peut se produire via un mécanisme « en série » avec la formation de H₂O₂ et non uniquement via un mécanisme « direct ».

Enfin, ce chapitre a exposé les nombreux avantages des PEMFCs haute température par rapport aux PEMFCs basse température. Cependant, les recherches sur les PEMFCs haute température sont essentiellement consacrées au développement des membranes échangeuses de protons et non aux performances en pile à haute température de différentes structures ordonnées de couches catalytiques.

Les principaux objectifs de ce travail ont donc été d'utiliser les couches catalytiques de Pt/VACNFs* et d'étudier leurs performances tout d'abord en électrolyte liquide pour mieux comprendre leurs propriétés fondamentales. Un des objectifs futurs est d'utiliser des couches catalytiques sans ionomère, des quantités excessives de Nafion® étant au détriment d'une utilisation efficace du Pt, celui-ci entravant l'accès d'O₂ à la surface des nanoparticules de Pt¹³³. Cependant, il faut noter qu'en l'absence d'ionomère, le transport de protons peut devenir un facteur limitant les performances de la pile. Notre objectif a donc été tout d'abord de comprendre, par l'utilisation de la voltampérométrie cyclique ainsi que par l'utilisation de la méthode RDE/RRDE combinée à la modélisation mathématique, l'influence du transport en protons au sein des Pt/VACNFs sur les processus de surface red-ox et sur la cinétique de l'ORR dans ces couches catalytiques. Le but a ensuite été d'intégrer ces couches catalytiques dans des AMEs comprenant une membrane échangeuse de protons pour PEMFCs haute température et de tester leurs performances en PEMFCs haute température, les performances de telles couches n'ayant pas encore été, à notre connaissance, reportées dans la littérature. Pour cela nous avons été confrontés à différents défis : la synthèse des couches de Pt/VACNFs* à grande échelle, leur transfert sans perte de leur alignement sur une membrane dopée à l'acide phosphorique et toujours sans intégration d'ionomère dans les couches.

* Dès maintenant, le terme VACNFs signifie « Vertically Aligned Carbon NanoFilaments » et non « NanoFibers », englobant les nanotubes et nanofibres¹⁹⁸.

Chapitre 2.

Approches expérimentales

2.1 Préparation des électrodes Pt/VACNFs/TiO_x/Ti pour des études en électrolyte liquide

2.1.1 Synthèse des VACNFs par procédé catalytique de dépôt chimique en phase vapeur (CCVD : Catalytic Chemical Vapor Deposition)

2.1.1.1 Principe

Le procédé catalytique de dépôt chimique en phase vapeur (CCVD pour « Catalytic Chemical Vapor Deposition ») est la technique la plus prometteuse, simple et très utilisée, par laquelle les nanotubes de carbone sont formés par la décomposition catalytique à partir de 600-700°C d'un précurseur gazeux à base de carbone¹⁻⁵. Plus précisément, la croissance des VACNFs est catalysée par des catalyseurs métalliques de transitions tels que le Fer (Fe), le Cobalt (Co), le nickel (Ni) et leurs alliages⁶, et l'alignement vertical se produit via une auto-organisation durant la croissance due à une haute densité des particules catalytiques sur le substrat («crowding effect»⁷) et en raison des interactions de Van der Waals entre les nano-fibres⁶. Les particules métalliques peuvent soit être déposées sur le substrat avant la croissance⁸, soit formées *in situ* pendant la croissance via la décomposition d'un précurseur adapté tel que le Dicyclopentadiényle de fer (Ferrocène, Fe(C₅H₅)₂) comme catalyseur dans un aromatique tel que le toluène (C₇H₈) comme source de carbone^{5,9}.

Le procédé de CCVD est significativement affecté par différents paramètres influant sur les VACNFs de par leur taille, leur diamètre, leur forme, leurs propriétés chimiques, la conductivité électrique, leur pureté : la concentration du catalyseur, le débit d'injection du mélange, la température de la synthèse, le débit d'écoulement du gaz porteur, la position et l'orientation du substrat par rapport à l'écoulement du gaz vecteur⁹⁻¹¹. En effet, suivant la position du substrat et le débit de gaz, la croissance sera plus ou moins homogène. Par exemple, P.S. Ruvinskiy⁹ a obtenu une croissance plus homogène de VACNFs sur un substrat de Si(100) orienté de face par rapport au flux de gaz vecteur ($\alpha \sim \pi/3$) que sur un substrat parallèle au flux de gaz vecteur ($\alpha = 0$) (cf 2.2.1 Figure 2.5), la concentration de la source de carbone portée par le gaz n'étant pas assez importante au niveau de la surface du substrat. En effet, il a été reporté que la concentration de la source de carbone portée par le gaz au voisinage des particules catalytiques est un paramètre crucial, celui-ci contrôlant non seulement le taux de croissance mais aussi la configuration de croissance (alignés vs. emmêlés).

De plus, le type de substrat est aussi un paramètre important influant sur les caractéristiques des VACNFs ¹²⁻¹⁴. En effet, Zhang et al ¹² ont reporté que l'un des paramètres principaux contrôlant la croissance des VACNFs était l'énergie d'adhésion des particules catalytiques de Fe sur le substrat. Par exemple, Ruvinskiy et al ¹⁴ ont obtenu un diamètre moyen de 150 nm pour des VACNFs réalisés par croissance via la décomposition *in situ* du ferrocène sur un substrat de TiO_x/Ti (en accord avec la croissance de CNFs sur du TiO₂ par la décomposition de Fe₂O₃ dans le méthane ¹⁵), alors que sur des substrats de SiO₂, il est généralement compris entre 30-50 nm ¹² et 60 nm ⁵. De plus, Rodriguez ¹⁶ a noté que le diamètre des nanofibres est gouverné par les particules catalytiques de croissance et Ruvinskiy et al ¹⁴ ont aussi suggéré, pour expliquer la différence de diamètre des VACNFs entre deux substrats (TiO_x et SiO_x), une différence de taille des particules de Fer suivant le substrat, avec des clusters de Fer plus gros sur un substrat de TiO_x que sur un substrat de SiO_x.

Enfin, il faut noter aussi que la présence d'eau durant la synthèse permet d'obtenir des nanofilaments de meilleure qualité : croissance plus homogène, nanofilaments plus purs, meilleur alignement ^{9, 17-18}.

Pour finir, Il est important de signaler que par cette méthode, il est possible que des particules de catalyseurs soient encore présentes au sein de la couche de VACNFs après la croissance. Habituellement, celles présentes sur la surface des VACNFs sont retirées par un traitement avec de l'acide. Cependant certaines restent encapsulées à l'intérieur des filaments.

2.1.1.2 Croissance des VACNFs sur un substrat d'oxyde de titane : VACNFs/TiO_x/Ti

La croissance des VACNFs, exécutée par Sébastien Bozdech ¹⁹ et P.S. Ruvinskiy ⁹ a été réalisée par CCVD avec formation des particules métalliques catalytiques *in situ* pendant la croissance via la décomposition de ferrocène (98%, Sigma-Aldrich) (catalyseur) et de toluène ($\geq 99,5\%$, Rotipuran, Carl Roth ou 99,9%, Chromasolv[®], for HPLC, Sigma-Aldrich) (source de carbone) (solution de 0,3 M injectée à 20 mL.h⁻¹ pendant 15 min) sous argon (200 mL.min⁻¹) à haute température (T = 850°C). Ces paramètres ont été optimisés par P.S. Ruvinskiy ⁹ pour obtenir une couche homogène d'environ 140 μm d'épaisseur (minimum de variation de hauteur de nanofilaments) à la surface de l'électrode. Cette croissance s'est faite directement sur un **substrat d'électrode à disque ou à disque-anneau tournant constitué d'un disque de titane métallique conducteur** de 5 mm de diamètre **recouvert d'une couche mince d'oxyde de titane (TiO_x/Ti)** orienté à $\pi/2$ par rapport aux flux de gaz vecteur dans un réacteur en quartz (méthode développée par P. S. Ruvinskiy et al ¹⁴) pour l'étude et la

compréhension en électrolyte liquide des propriétés électrocatalytiques des nanoparticules de Pt supportées sur les VACNFs (cf. Chapitre 3).

Pour cette étude, le choix du substrat a été fait en tenant compte de plusieurs paramètres: tout d'abord, la méthode utilisée pour la croissance des VACNFs (cf. 2.1.1.1) requiert des substrats avec une haute énergie d'adhésion au fer, qui sont généralement à base d'oxyde¹²; ensuite, le titane possède une haute conductivité électrique; et enfin, TiO_x est stable contre la corrosion (il protège le titane métallique sous-jacent)⁹. Par cette méthode, (i) le degré élevé d'homogénéité et d'ordre structural, ainsi que l'absence d'un ionomère font que les paramètres structuraux de la couche catalytique sont contrôlés et connus à la différence des couches catalytiques classiques sans ordre spécifique, (ii) ce qui permet une comparaison directe entre l'expérience et la modélisation et ainsi l'optimisation de paramètres importants tels que la profondeur de pénétration des réactifs, le facteur d'utilisation du Pt, *etc.*, (iii) le contrôle de l'épaisseur de la couche catalytique et du taux de recouvrement en Pt des nanofilaments de carbone.

Le disque de Ti a été préalablement poli à l'aide d'une polisseuse de la façon suivante : deux passages sont effectués avec un papier P1000 à 200 tours.min⁻¹ pendant une minute, durant laquelle l'échantillon subit une rotation de 90° toutes les 15 secondes afin d'obtenir un polissage homogène. Deux autres passages sont effectués avec de la feutrine recouverte d'alumine (Al_2O_3 en poudre, ESCIL) 1 μ m à 200 tours.min⁻¹ pendant une minute en faisant pivoter l'échantillon de 90° toutes les 15 secondes. Cette opération est réitérée avec de l'alumine 0,3 μ m et 0,05 μ m. À la suite de ces étapes une surface plane et miroir est obtenue¹⁹ (cf. Figure 2.1).

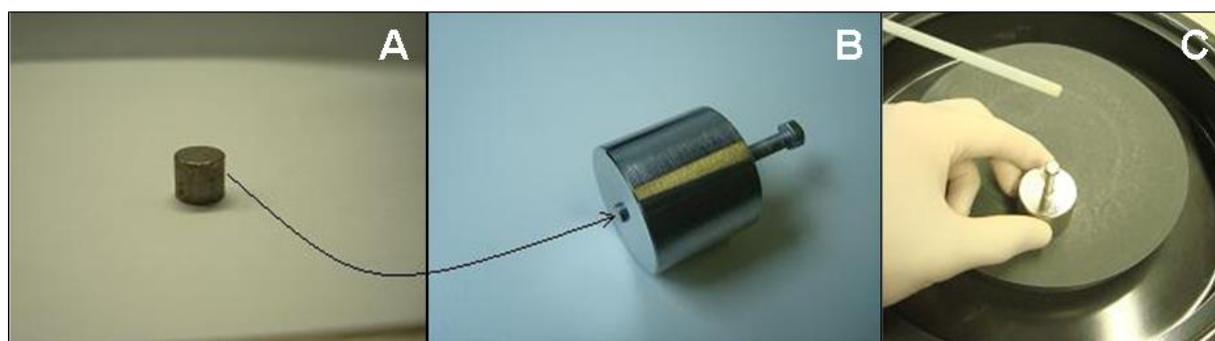


Figure 2.1 : Procédure de polissage sur : (A) un disque de Ti inséré dans (B) un porte échantillon et (C) poli à l'aide d'une polisseuse où est collé un disque de papier en diamant ou un disque de feutrine sur lequel est déposé de la poudre d'alumine¹⁹.

2.1.2 Mise en forme des couches catalytiques VACNFs/TiO_x/Ti

Après la synthèse, une résine de polystyrène est déposée dans la couche de VACNFs afin de les figer pendant l'ajustement de l'épaisseur de la couche de VACNFs par polissage manuel, le but étant d'obtenir une certaine hauteur de nano-filaments et une surface homogène. Le polissage des nanofilaments est délicat car même englués ceux-ci sont fragiles, c'est pourquoi il se fait à la main et non plus à la polisseuse. Il faut tout d'abord percer un trou à l'aide d'une aiguille chauffée au centre de l'échantillon afin d'atteindre le titane, de manière à contrôler la hauteur des nano-filaments à l'aide d'un microscope optique. Pour ce polissage seule l'alumine à 1µm, 0,3µm et 0,05µm est utilisée. Pour polir, des huit sont alors décrits avec le porte échantillon afin de polir de manière homogène. Après ajustement de l'épaisseur de la couche, la résine est dissoute dans l'acétone (C₃H₆O, ≥99,8%, Carlo Erba Reagents) puis les nanofilaments sont traités dans 0,1 M d'acide sulfurique (H₂SO₄, 95%, Sigma-Aldrich) pendant 1h et rincés avec de l'eau ultra-pure (Elga[®], 18,2 MΩ cm, TOC < 3 ppb) pour enlever les traces de fer résiduel et de carbone amorphe provenant de la croissance¹⁹. On peut voir sur la Figure 2.2, une électrode de VACNFs/Ti prête pour un dépôt de Pt.



Figure 2.2 : Electrode de VACNFs/TiO_x/Ti obtenue par CCVD et polie suivant les paramètres décrits ci-dessus.

2.1.3 Dépôt de platine sur VACNFs/TiO_x

Les couches catalytiques de VACNFs ne pouvant être homogénéisées dans des solutions précurseurs de sel de Pt et voulant obtenir une taille de particules constante, deux méthodes de

dépôts de Pt ont été utilisées : le dépôt électrochimique par adsorption de complexes de Pt et le dépôt d'un colloïde de Pt/éthylène glycol. Celles-ci sont brièvement décrites ci-dessous.

Il est important de noter que pour le dépôt de Pt sur nos couches catalytiques de Pt/VACNFs, nous utilisons le taux de recouvrement en Pt ($\Gamma_{Pt \text{ attendu}}$ et $\Gamma_{Pt \text{ exp}}$) calculé comme le rapport entre la surface totale des nanoparticules de Pt (calculée pour $\Gamma_{Pt \text{ attendu}}$ et mesurée par voie électrochimique -EASA pour « Electrochemically Active Surface Area »- pour le $\Gamma_{Pt \text{ exp}}$) et la surface géométrique des nanofilaments de carbone (A_{VACNFs} calculée) :

$$\Gamma_{Pt \text{ attendu}} (\%) = (A_{Pt} / A_{VACNFs}) * 100 \quad [\text{Eq. 2.1}]$$

$$\Gamma_{Pt \text{ exp}} (\%) = (EASA_{Pt} / A_{VACNFs}) * 100 \quad [\text{Eq. 2.2}]$$

Où :

$$A_{Pt} = (6 * m_{Pt}) / (d_{S \text{ particules Pt}} * \rho_{Pt}) \text{ (en cm}^{-2}\text{)}$$

$$A_{VACNFs} = m_{VACNFs} * A_c \text{ (en cm}^{-2}\text{)}$$

$EASA_{Pt}$ est mesuré par CO stripping (cf. 2.4.4.2) (en cm^{-2})

Avec :

m_{Pt} , la masse de Pt déposée (en g),

$d_{S \text{ particules Pt}}$, le diamètre des particules de Pt pondéré de la surface mesurée par MET (cf. 2.3.2) (en cm),

ρ_{Pt} , la masse volumique du Pt ($21,45 \text{ g.cm}^{-3}$),

m_{VACNFs} , la masse des VACNFs sur le support (en g),

A_c , la surface spécifique (en $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$),

2.1.3.1 Dépôt électrochimique de Pt

❖ Principe

Le dépôt électrochimique est une technique selon laquelle une fine couche métallique peut être obtenue sur la surface d'un autre métal par simple réduction galvanique d'un sel métallique²⁰. Une description complète et plus précise du concept de l'électrodépôt a été décrit dans plusieurs tutoriels par Walsh et al²¹⁻²³.

Plus précisément, dans la littérature, le dépôt électrochimique de nanoparticules de Pt sur VACNFs a été effectué soit par réduction électrochimique d'un précurseur de Pt contenu dans un électrolyte²⁴⁻²⁵ soit par une oxydation/réduction électrochimique des complexes de Pt sur la surface de la couche carbonée^{14, 26}.

Cette technique offre plusieurs avantages : les dépôts sont d'une grande pureté (pas de ligand organique) ne nécessitant pas un nettoyage supplémentaire de l'échantillon, la procédure est simple et elle est adaptée pour modifier de façon contrôlée l'état de surface des nanofilaments de carbone et ainsi améliorer l'adhésion des particules de Pt²⁶.

❖ Application aux couches de VACNFs/TiO_x/Ti

La couche de VACNFs/TiO_x/Ti a été tout d'abord plongée dans une solution de 0,1 M de sulfate de sodium (Na₂SO₄ anhydre pour analyse, ≥99,6 %, SDS) puis a été réalisé un balayage de potentiel à 200 mV.s⁻¹ pour une série de cycles dans le but d'activer les VACNFs en créant des groupes fonctionnels d'oxydes sur les parois des VACNFs. Ensuite, l'électrode a été plongée dans une solution de 0,1 mM de tétrachloroplatinate(II) de potassium (K₂PtCl₄, 99,99 %, Sigma Aldrich) et 0,1 M de sulfate de potassium (K₂SO₄, ≥ 99,0 %, Sigma-Aldrich) puis elle a été polarisée à 1,1V vs. ERH et 1,4V vs. ERH pendant le temps désiré (dépendant du chargement en Pt voulu) afin de greffer le Pt sous la forme de complexes à la surface des VACNFs. Enfin, l'électrode a été transférée dans une solution de 0,1 M de H₂SO₄ (95 %, Sigma-Aldrich) puis la réduction du Pt a été réalisée par un balayage de potentiel de 1,0 V à 0,03 V vs. ERH pour une série de cycles à 10 mV.s⁻¹.

Cette méthode de dépôt exécutée par P.S. Ruvinskiy et inspirée de Guo et al²⁶ s'est avérée être une technique efficace pour le dépôt de Pt sous des conditions fixes¹⁴. Une distribution homogène des nanoparticules de Pt avec un diamètre moyen* d'environ 4 nm a été obtenue (cf. Figure 2.3)¹⁴.

* Le calcul du diamètre moyen est précisé dans la partie 2.3.2.1.

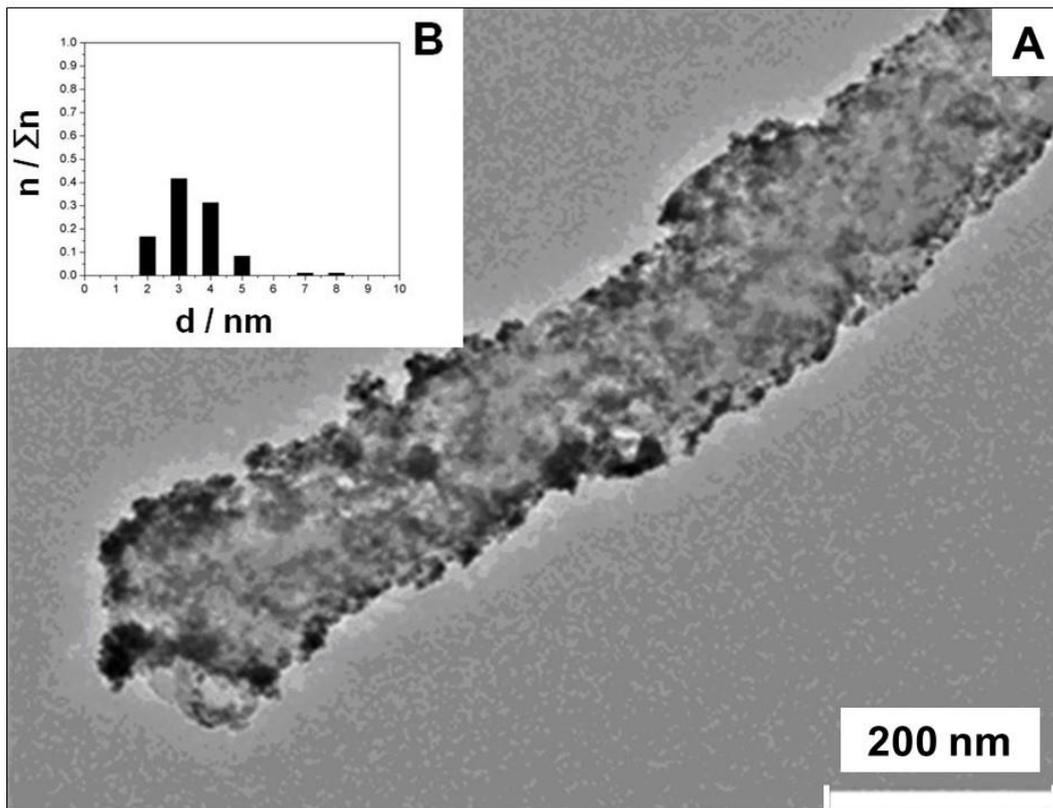


Figure 2.3 : (A) Image MET d'un échantillon de VACNFs/TiO_x/Ti recouverts de Pt par dépôt électrochimique dans les mêmes conditions que décrites plus haut avec $\Gamma_{Pt\text{ exp}} = 20\%$. (B) Diagramme de distribution de taille de ces mêmes nanoparticules de Pt. Adaptée de la réf. 14.

2.1.3.2 Dépôt d'un colloïde de Pt/éthylène glycol synthétisé par méthode polyol assisté par micro-ondes

❖ Principe

Cette méthode est une technique de dépôt chimique. De façon générale, c'est une technique selon laquelle une couche métallique peut être obtenue par réduction chimique (grâce à un agent réducteur) de l'ion métallique désiré ou son complexe de manière contrôlée²⁰.

Le procédé polyol²⁷⁻²⁸ est une approche chimique souple qui utilise des polyols servant de solvant avec un haut point d'ébullition, d'agent réducteur pour réduire le sel métallique en particules métalliques et d'agent stabilisant pour contrôler la croissance des particules. L'avantage de cette approche est la possibilité de contrôler la cinétique de réaction par les conditions expérimentales²⁹. Par exemple, dans le procédé polyol utilisant l'éthylène glycol, les ions métalliques sont réduits pour former un colloïde métallique en recevant des électrons de l'oxydation de l'éthylène glycol en acide glycolique, présent sous sa forme déprotonée en tant qu'anion glycolate dans une solution alcaline. Ces derniers adsorbés à la surface du métal

agissent comme agent stabilisant et donnent lieu à une force électrostatique répulsive entre les particules métalliques. Par conséquent, il y a un lien direct entre la concentration en anions glycolate et la taille des particules métalliques dans la solution : la concentration en anion glycolate augmente avec le pH et un important changement est évident pour un pH compris entre 2 et 6. Ainsi, il est préférable de réaliser le procédé polyol dans une solution alcaline pour diminuer la taille des particules de Pt ³⁰⁻³². L'influence du pH sur la taille et la distribution des nanoparticules de Pt, très étudiée dans la littérature ³³⁻³⁶ est donc un paramètre important du procédé polyol.

Cette technique peut être basée sur le chauffage par micro-ondes d'une solution contenant le sel de métal précurseur et l'agent réducteur. Le chauffage micro-ondes, par des pertes diélectrique, est rapide, simple, uniforme et économe en énergie ³⁷⁻³⁸. Dans la littérature, il a été reporté que des nanoparticules avec une haute pureté et une étroite distribution de taille ont été synthétisées en utilisant le chauffage par micro-ondes. Par exemple, des colloïdes de Pt, Ru, Ag et Pd ont été préparés à partir de chauffage par micro-ondes de solutions contenant un sel du métal désiré et de l'éthylène glycol ^{33-35, 38}. Ce procédé a aussi été utilisé pour synthétiser des nanoparticules de Pt supportées sur des nanotubes de carbone ^{36, 39}. Enfin, cette méthode offre plusieurs avantages : la procédure est rapide à mettre en place et les particules de Pt sont facilement déposées en une quantité désirée sur le substrat.

❖ Application aux couches de VACNFs/TiO_x/Ti

Les couches catalytiques de VACNFs ne pouvant être homogénéisées dans des solutions de précurseur de Pt, un colloïde de nanoparticules de Pt a été tout d'abord synthétisé puis déposé par gouttes en quantité souhaitée sur la couche de VACNFs/TiO_x/Ti.

Une solution aqueuse de précurseur de Pt (K₂PtCl₄, 99,99%, Sigma-Aldrich) a été mélangée avec un excès d'éthylène glycol (C₂H₆O₂, ≥99,5%, Sigma Aldrich) à un pH supérieur à 12 (utilisation d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH, extra pur, 50wt%, Acros organic) pour obtenir le pH désiré) (concentration finale de la solution = 0,3 M). Ensuite, le mélange a été exposé à une irradiation micro-ondes (max 800W, 180°C pendant 20min, rampe de 3min) (micro-ondes : Mars Synthesis - CEM). Des nanoparticules de Pt stabilisées dans un colloïde d'éthylène glycol, bien dispersées, d'un diamètre moyen* de 2,6 nm et d'un diamètre moyen pondéré de la surface* de 2,8 nm ont été obtenues (cf. Figure 2.4).

* Le calcul du diamètre moyen et du diamètre moyen pondéré de la surface est précisé dans la section 2.3.2.1.

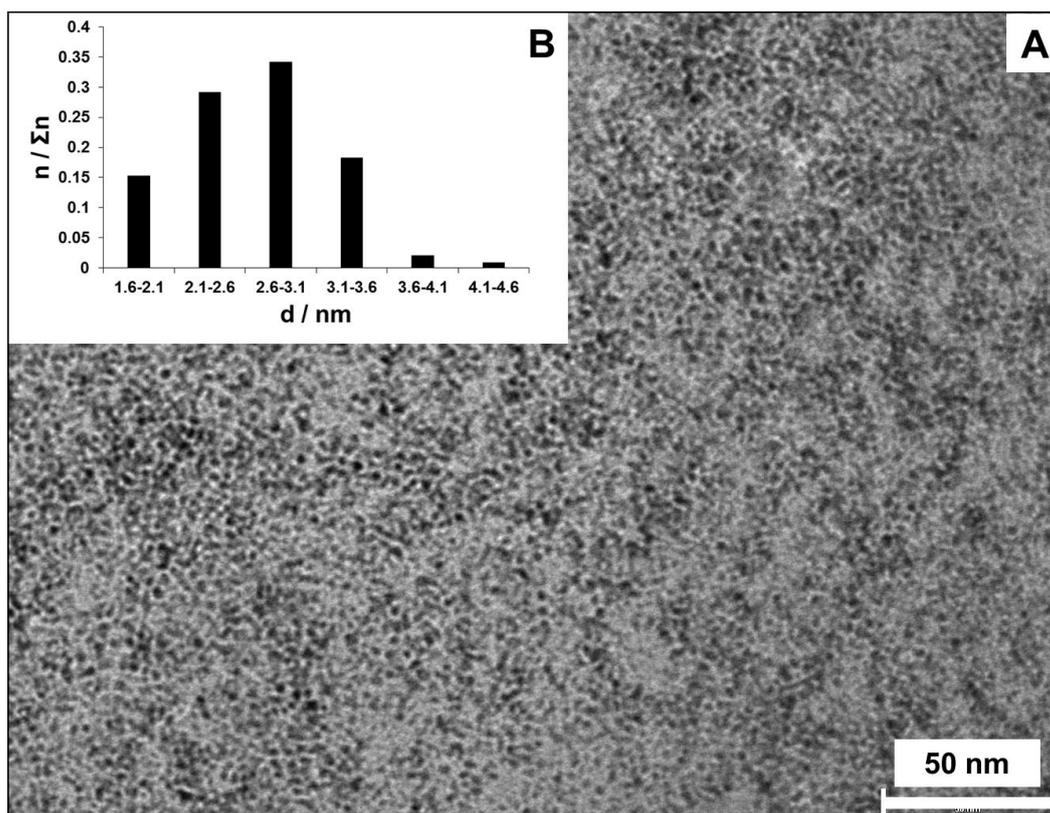


Figure 2.4 : (A) Image MET du colloïde de Pt dans l'éthylène glycol. (B) Diagramme de distribution de taille des nanoparticules de Pt dans ce même colloïde.

Ce colloïde de Pt/éthylène glycol a été déposé (dépôt réalisé par S. Bozdech¹⁹) par goutte de 10 μ L à température ambiante sur la couche de VACNFs/TiO_x/Ti, puis, ce dernier a été placé à l'étuve sous T = 70°C pour évaporer le solvant. Cette opération a été répétée jusqu'à ce que le volume de dépôt souhaité ait été atteint. Enfin, un traitement de 30 min à 300°C a achevé le dépôt pour enlever toutes traces de solvant.

Les caractérisations par MET seront discutées dans le chapitre 3 et chapitre 4.

2.2 Préparation des assemblages membranes-électrodes basés sur des couches de VACNFs pour une application en piles à combustible haute température

Pour développer une procédure pour l'intégration des Pt/VACNFs dans un assemblage membrane-électrode d'une pile à combustible haute température (cf. chapitre 4), nous avons été confrontés à différents défis :

- Réalisation de croissances à grande échelle sur des substrats avec une grande surface géométrique (jusqu'à 25 cm²) (cf. 2.2.1).

- Développement de méthodes de dépôt de nanoparticules de Pt finement dispersées sur les VACNFs greffés sur des substrats de grande surface géométrique (cf. 2.2.2).
- Développement d'une méthode de transfert des Pt/VACNFs en un assemblage membrane-électrode sans perte de l'alignement des VACNFs (cf. 2.2.3).

2.2.1 Synthèse et mise en forme des VACNFs par CCVD sur un substrat de silicium : VACNFs/Si(100)

Comme précisé ci-dessus, notre objectif étant de développer une procédure pour l'intégration des Pt/VACNFs dans un assemblage membrane-électrode d'une pile à combustible haute température (cf. chapitre 4), la croissance des VACNFs a été réalisée par CCVD dans les mêmes conditions que celles citées précédemment (cf. 2.1.1.2) mais sur un **substrat de silicium monocristallin** de grande surface géométrique (25 cm²) poli miroir **recouvert d'une couche mince d'oxyde** SiO_x/Si (dénommé Si(100) : semi-conducteur intrinsèque, épaisseur de 525 ± 25 μm, Synchrotronix). Ce substrat a été choisi pour un meilleur contrôle des propriétés du matériau.

Comme sur le substrat de TiO_x/Ti, les paramètres cruciaux de croissance : la concentration de la solution catalytique ([ferrocène + toluène] = 0,3 M), le débit d'injection de cette solution (20 mL.h⁻¹), le débit du gaz vecteur (argon, 200 mL.min⁻¹) restent les mêmes et constants. Cependant, l'orientation du substrat et la température de synthèse sont différentes. Le substrat a été orienté à $\pi/3$ par rapport au flux de gaz vecteur suivant la procédure développée par P.S. Ruvinskiy⁹. En effet, comme explicité au 2.1.1.1, on obtient une croissance plus homogène de VACNFs sur un substrat de Si(100) orienté de face par rapport au flux de gaz vecteur ($\alpha \sim \pi/3$) par rapport à une orientation parallèle au flux de gaz vecteur ($\alpha = 0$) (cf. Figure 2.5), la concentration de la source de carbone portée par le gaz n'étant pas assez importante au niveau de la surface du substrat pour cette dernière orientation.



Figure 2.5 : Représentation de la synthèse CCVD sur un substrat Si(100).

Pour obtenir des électrodes avec une épaisseur de couche de quelques μm (et non $140\ \mu\text{m}$ obtenu sur TiO_x/Ti), nous avons utilisé la méthode développée par P.S. Ruvinskiy⁹ pour produire des fines couches de VACNFs/Si(100). Pour cela, nous avons fait varier la température de synthèse en suivant la courbe de calibration donnée par P.S. Ruvinskiy⁹ sur la Figure 2.6 et intégré par bullage de l'eau ultra-pure (température ambiante) (Elga®, $18,2\ \text{M}\Omega\ \text{cm}$, $\text{TOC} < 3\ \text{ppb}$) pendant 15 minutes durant la croissance et 25 minutes après la croissance (gaz humidifié). On peut voir sur cette figure qu'en dessous de 830°C le taux de croissance varie « presque » linéairement en fonction de la température suivant l'équation ci-dessous :

$$u = 8.4 \cdot 10^{-3} T - 6.28 \quad [\text{Eq.2.3}]$$

Où :

u , le taux de croissance en $\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$.

T , la température de synthèse en $^\circ\text{C}$.

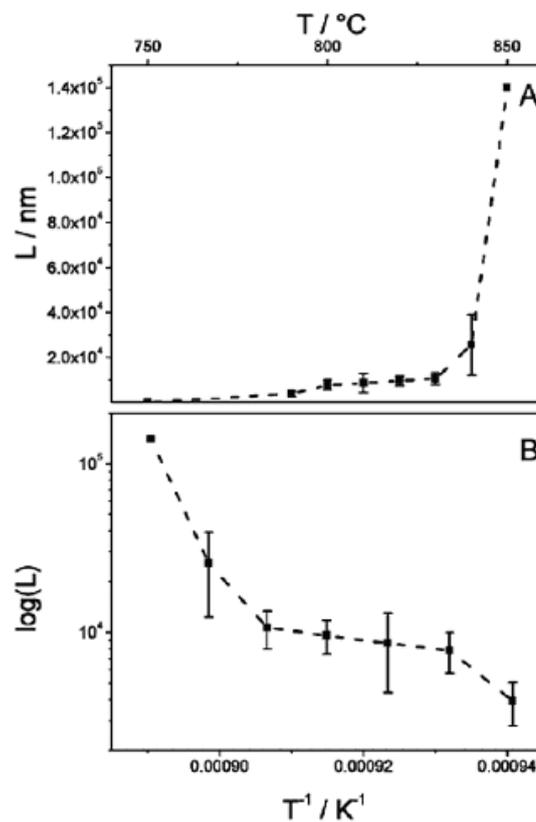


Figure 2.6 : (A) Variation de la hauteur d'une couche de VACNFs obtenue par CCVD avec intégration d'eau durant la synthèse⁹. (B) Courbe d'Arrhenius réalisée à partir des données de la Figure 2.6.A⁹.

Il est important de préciser que certains échantillons discutés par la suite (cf. chapitre 4) ont été réalisés par CCVD sans présence d'eau. Ceci sera précisé au moment adéquat.

Après la synthèse, les échantillons sont traités dans 0,1 M d' H_2SO_4 (95%, Sigma-Aldrich) pendant 1h et rincés avec de l'eau ultra-pure (Elga[®], 18,2 M Ω cm, TOC < 3 ppb) pour enlever les traces de fer résiduel et le carbone amorphe provenant de la croissance. Ils sont ensuite séchés à l'air libre.

La hauteur est ensuite mesurée par profilométrie (cf. 2.3.5 pour la méthode). On peut voir sur la Figure 2.7 un échantillon de VACNFs/Si(100) préparé pour les mesures de profilométrie.

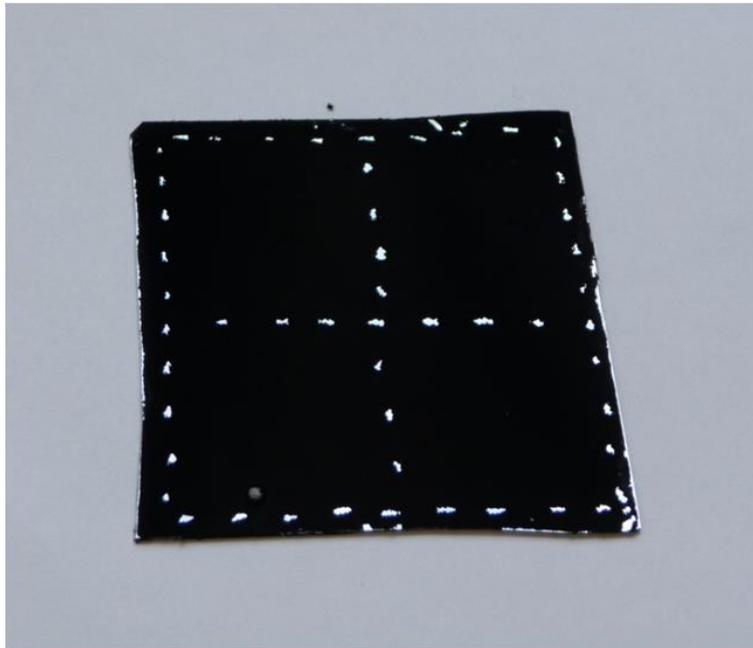


Figure 2.7 : Couche de VACNFs/Si(100) obtenue par CCVD (sans eau) à $T = 800^\circ C$.

2.2.2 Dépôt de platine sur VACNFs/Si(100)

Comme cité précédemment, pour l'intégration des Pt/VACNFs dans un assemblage membrane-électrode d'une pile à combustible haute température (cf. chapitre 4), nous avons été confrontés au défi d'appliquer ou de développer des méthodes de dépôt de nanoparticules de Pt finement dispersées sur les VACNFs greffés sur des substrats de grande surface géométrique. Voulant obtenir des particules finement distribuées et dispersées, sans pouvoir cependant homogénéiser les VACNFs dans des solutions de précurseur pour ne pas rompre leurs alignements, plusieurs méthodes de dépôts ont été testées et développées.

L'influence de ces méthodes de dépôt sur la répartition des nanoparticules de Pt sur les VACNFs/Si(100) sera discutée dans le chapitre 4.

2.2.2.1 Dépôt d'un colloïde de Pt/éthylène glycol synthétisé par méthode polyol assisté par micro-ondes

Cette procédure explicitée au 2.1.3.2 est facilement réalisable sur des VACNFs/Si(100) car elle est rapide à mettre en place et les particules de Pt sont facilement déposées en une quantité désirée sur le substrat.

Un colloïde de nanoparticules de Pt dans l'éthylène glycol (même colloïde dont la synthèse est décrite plus haut au 2.1.3.2) a été déposé en quantité souhaitée par gouttes sur la couche de VACNFs/Si(100). La procédure de dépôt reste presque la même : le colloïde a été déposé par gouttes à température ambiante en une quantité désirée sur la couche de VACNFs/Si(100) puis cette dernière a ensuite été placée à l'étuve sous $T = 130^{\circ}\text{C}$ pour évaporer le solvant. Cette opération a été répétée jusqu'à ce que le volume de dépôt souhaité ait été atteint. Enfin, un traitement de 30 min à 250°C a achevé le dépôt pour enlever toutes traces de solvant.

Il faut noter que des traitements thermiques et chimiques (traitement sous acide nitrique (HNO_3 , 70%, ACS Reagent, Sigma-Aldrich)) sous différentes conditions ont été testés, avant le dépôt, sur les couches de VACNFs/Si(100) pour améliorer l'accroche des nanoparticules de Pt sur les VACNFs. L'influence de ces traitements sera discutée dans le chapitre 4.

2.2.2.2 Dépôt par réduction *in situ* du Pt dans les couches de VACNFs

Le dépôt par réduction *in situ* est basé sur la méthode d'imprégnation, méthode très utilisée, facile à mettre en place à grande échelle (contrairement à la méthode de dépôt par voie électrochimique – cf. 2.1.3.1 – difficile à mettre en place pour des échantillons de grande taille) et permettant d'obtenir une haute dispersion et de hautes teneurs en Pt sur les supports carbonés⁴⁰⁻⁴¹. Généralement, lors de cette méthode, le support carboné est tout d'abord homogénéisé dans la solution de sel précurseur et ensuite la réduction se produit par apport d'un agent réducteur et chauffage (sous forme liquide ou gaz). Cependant, comme précisé plus haut, les VACNFs ne pouvant être homogénéisés dans la solution de précurseur de sel de Pt par mélange physique de par leur configuration, nous avons choisi de faire un dépôt goutte par goutte d'une solution contenant le sel précurseur et l'agent réducteur.

On peut voir sur la Figure 2.8 un schéma explicatif de ce dépôt.

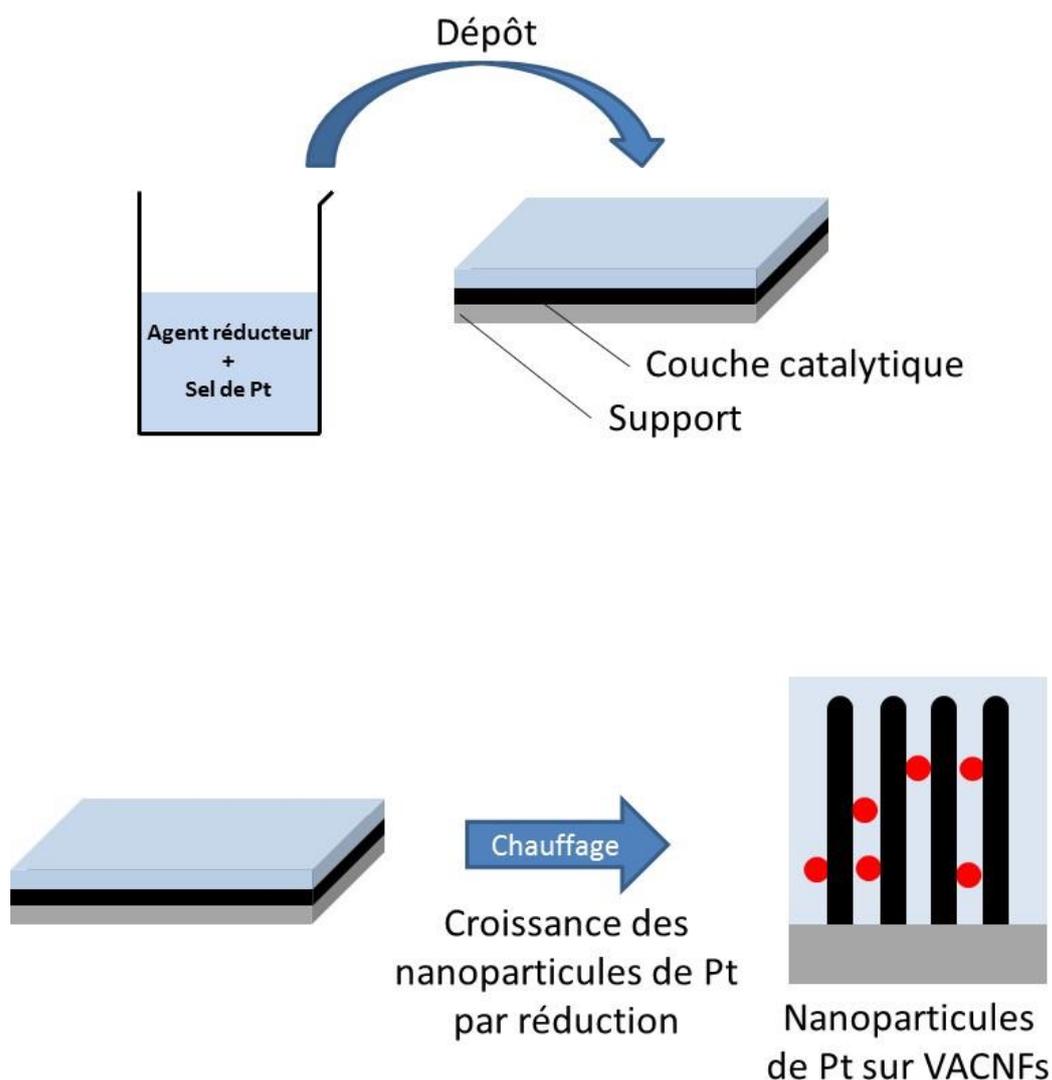


Figure 2.8 : Schéma explicatif du dépôt par réduction *in situ*.

Pour tenter d'obtenir des nanoparticules de Pt avec un petit diamètre et un dépôt complet et homogène de Pt sur la couche de VACNFs, nous avons fait varier plusieurs paramètres afin de trouver le meilleur mode opératoire de dépôt : le rapport (en volume) entre le sel de Pt de concentration 0,0046 M (acide hexachloroplatinique hexahydraté, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,95 %, Alfa Aesar) et l'agent réducteur de concentration 0,2 M (acide ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, $\geq 99,0$ %, Sigma Aldrich)) ainsi que la température de dépôt et de réduction. La méthode optimale obtenue sera discutée dans le Chapitre 4.

2.2.3 Préparation de l'assemblage membrane-électrode (AME)

Comme précisé précédemment au chapitre 1, de façon générale, un assemblage membrane-électrode pour PEMFC haute température est constitué d'une cathode avec une couche de diffusion de gaz (ou GDL pour « Gas Diffusion layer ») et d'une anode avec sa GDL séparées par une membrane échangeuse de protons pour pile haute température. Le tout est assemblé par un pressage à chaud.

Plus précisément et appliqué à notre étude, l'AME, pour tests en PEMFC haute température, de surface géométrique active $4,8 \text{ cm}^2$ est constitué :

- D'une cathode de 5 cm^2 composée de la couche catalytique Pt/VACNFs (dont le substrat Si(100) sur lequel est supporté la couche catalytique est détaché après pressage à chaud de l'assemblage) ou d'une encre comme décrite ci-dessous pour la réalisation d'un AME standard de référence.

- D'une anode de 5 cm^2 composée d'un catalyseur commercial Pt/C. Plus précisément, une quantité souhaitée de Pt/C commercial (20 wt% Pt sur Vulcan XC-72, E-TEK, Inc) est mélangé, avec quelques gouttes d'eau ultra-pure (Elga[®], $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, TOC < 3 ppb) puis d'isopropanol (pur, Acros organics) pour former une encre. Il faut noter que l'isopropanol est ajouté pour améliorer la dispersion du catalyseur. L'encre est ensuite dispersée de façon homogène à l'aide d'une spatule sur la GDL (mélange de PTFE/Carbone sur tissu de carbone, Advent Technologies S.A. ⁴²) puis laissée sécher toute une nuit à température ambiante et enfin 1h à 100°C pour évaporer les dernières traces d'eau et d'isopropanol.

La GDL est pesée avant et après dépôt de l'encre pour connaître la quantité exacte de chargement en Pt à l'anode.

- D'une membrane électrolytique polymère à base de polyéther aromatiques contenant des unités de pyridine de $10,2 \text{ cm}^2$ ($3,2*3,2 \text{ cm}$) et $60 \mu\text{m}$ d'épaisseur (quand elle n'est pas dopée) (cf. 1.3.4.2) (Advent TPS[®] membrane fournie par Advent Technologies S.A. ⁴², un de nos collaborateurs du projet DEMMEA) que l'on dope avec de l'acide phosphorique (H_3PO_4) pour former une membrane conductrice de protons. Ce dopage est réalisé de la façon suivante (procédure explicitée par Advent Technologies S.A. ⁴²) :

- La membrane est pesée avant dopage.
- Puis elle est plongée pendant 15 à 17h dans un bain d'acide phosphorique (H_3PO_4 , 85%, Sigma-Aldrich) dont la température est comprise entre 130 et 140°C .

- On attend ensuite que le bain d'acide contenant la membrane soit redescendu à une température inférieure à 80°C pour en sortir la membrane.
- Cette dernière est essuyée à l'aide d'un papier filtre (Paper Sheet (Qual), Munktell) pour enlever le surplus d'H₃PO₄. Cette opération est répétée 20 min après la première opération.
- Enfin, la membrane dopée à l'H₃PO₄ est pesée. Le pourcentage de dopage est calculé de la façon suivante :

$$\text{Dopage (wt \%)} = [(m_{\text{dopée}} - m_{\text{sèche}})/m_{\text{sèche}}]*100 \quad [\text{Eq. 2.4}]$$

En suivant cette procédure, la membrane est dopée entre 190 et 210 wt%. Il est important de noter que le dopage de la membrane est réalisé la nuit avant son assemblage avec les électrodes.

- De GDL (« Gas Diffusion Layer ») :
 - Une à la cathode composée de tissu de carbone (mélange de PTFE/Carbone sur tissu de carbone, Advent Technologies S.A. ⁴²) de 5 cm².
 - Une à l'anode composée de tissu de carbone (mélange de PTFE/Carbone sur tissu de carbone, Advent Technologies S.A. ⁴²) de 5 cm².

Avant l'assemblage, de l'H₃PO₄ est tout d'abord déposé sur les électrodes à l'aide d'un pulvérisateur dans la quantité souhaitée.

Ensuite, l'ensemble membrane-électrodes est assemblé en « sandwich » où deux joints d'étanchéité d'éthylène-propylène fluoré (ou FEP pour « Fluorinated Ethylene Propylene », 25 µm d'épaisseur, Goodfellow) avec une fenêtre dont la surface est un tout petit peu plus petite que l'électrode (4,8 cm²) ont été intégrés comme montré sur la Figure 2.9. Cet assemblage est réalisé lors d'un pressage à chaud entre deux plaques chauffantes sur une presse automatisée (nommée **presse 1** par la suite) (Lab Tech engineering company LTO) où la température chauffante peut être réglée sur chaque plaque (cf. Figure 2.10), où l'abaissement des plaques est automatisé et où l'on peut régler un programme de pressage (temps de préchauffage, temps de chauffage, temps de refroidissement).

Lors de l'élaboration d'un protocole expérimental pour l'intégration des Pt/VACNFs dans les AME pour pile à combustible haute température, nous avons été confrontés au défi de trouver une méthode permettant le transfert des VACNFs en un assemblage avec la membrane

polymère électrolytique et la couche de diffusion de gaz sans perte de leur alignement. Nous avons testé différents paramètres liés au pressage avec une membrane non dopée puis dopée : la température, la pression et le temps de pressage. Il faut noter que ces paramètres de pressage ont permis le détachement du substrat de silicium sans traitement chimique. Ces tests seront discutés dans le chapitre 4. Il faut noter que pour certains de ces tests, les AMEs ont été pressés sur une presse manuelle construite au laboratoire (nommée **presse 2** par la suite) (cf. Figure 2.11).

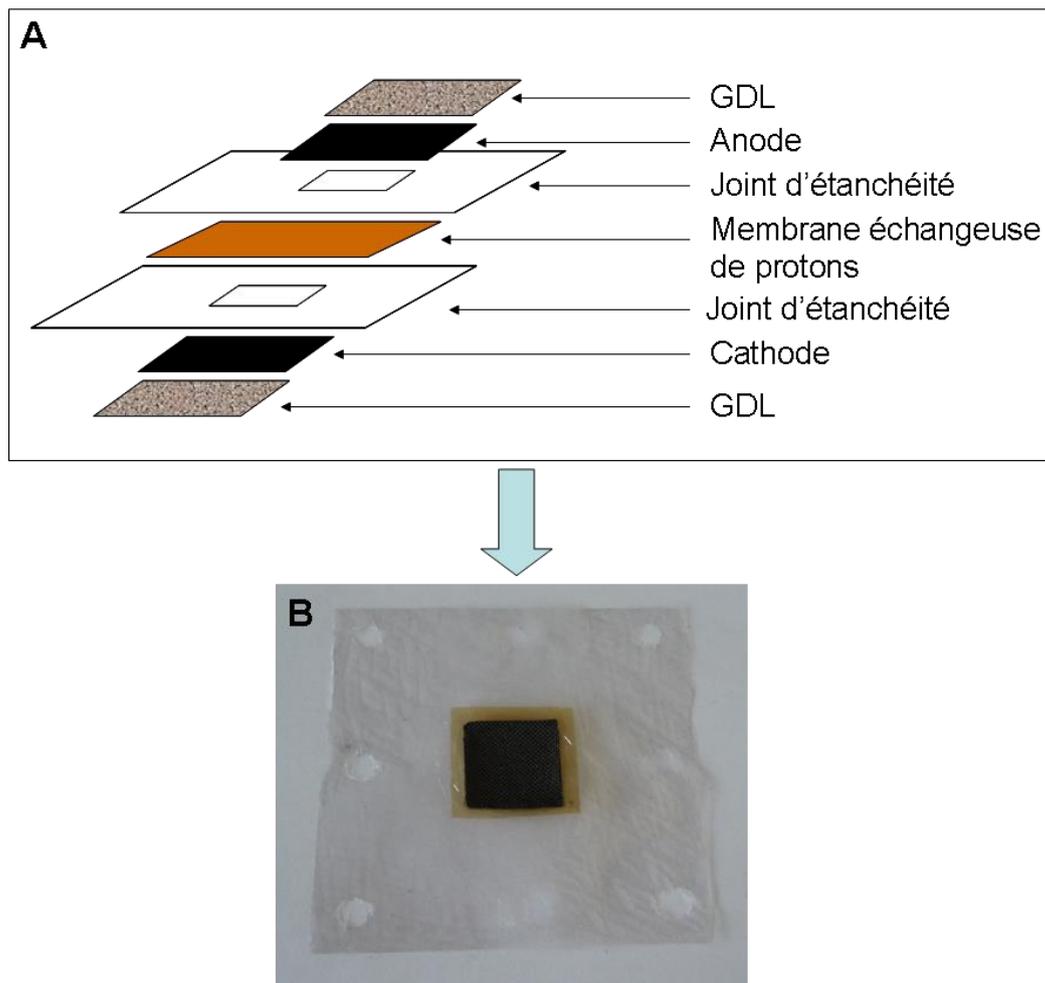


Figure 2.9 : (A) Construction de l'assemblage membrane-électrodes. (B) Assemblage membrane-électrodes pour tests en PEMFC haute température.

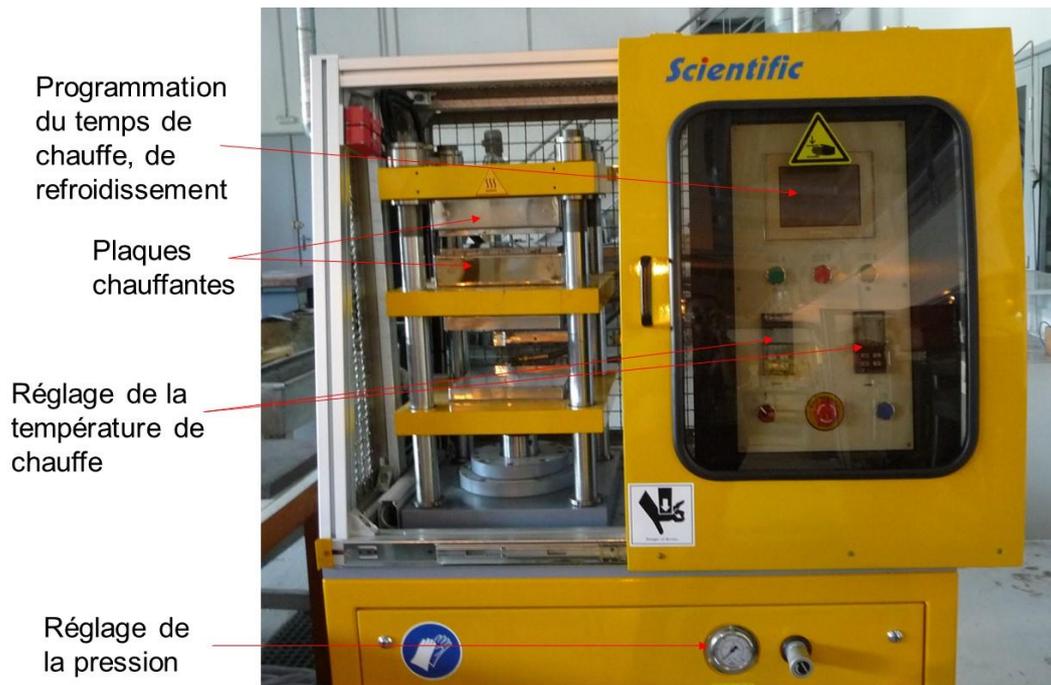


Figure 2.10 : **Presse 1** où sont réalisés les assemblages membrane-électrodes pour essais avant tests en PEMFC et pour tests en PEMFC haute température.

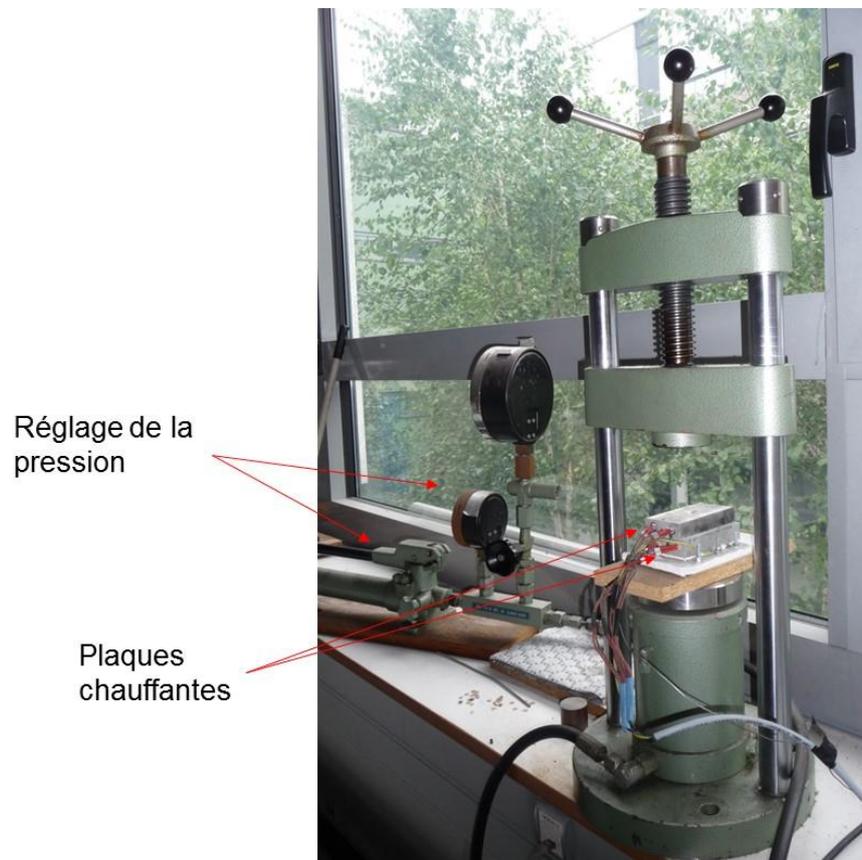


Figure 2.11 : **Presse 2** construite au laboratoire où sont réalisés les assemblages membrane-électrodes pour essais avant les tests en PEMFC haute température.

2.3 Méthode de caractérisation physico-chimiques des couches catalytiques Pt/VACNFs

2.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

2.3.1.1 Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour « Scanning Electron Microscopy ») est une technique de microscopie électronique produisant des images donnant des informations sur la morphologie, la composition, et d'autres propriétés telles que la dimension, la conductivité électrique de l'échantillon.

Cette technique est basée sur les interactions électron-matière. L'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons dits « primaires » (accélérés par une tension allant de 0,1 à 30 kV) et, par interaction, produit différents signaux caractéristiques détectés suivant le mode choisi. On cite principalement le mode SEI (Secondary Electron Imaging) fondé sur la détection des électrons secondaires. Ces électrons résultent de la collision entre les électrons primaires du faisceau incident et les atomes de l'échantillon. L'électron primaire cède une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome. Celui-ci est éjecté et l'on parle d'électron secondaire. Possédant une faible énergie, ils sont émis dans les couches proches de la surface et nous renseignent donc sur la topographie de l'échantillon étant sensibles aux variations de surface de l'échantillon. Ce mode de détection permet d'obtenir des images de haute résolution, avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm ainsi qu'une grande profondeur de champ due à un faisceau d'électrons très fin. Une large gamme de grossissements est possible, de 10 à plus de 500 000 fois, environ 250 fois la limite d'agrandissement des meilleurs microscopes optiques.

Un autre mode utilisé est le mode Composition sous lequel les électrons rétrodiffusés (BSE pour « Back-Scattered Electrons ») sont détectés. Ces derniers sont réémis de façon quasi-élastique avec une faible perte d'énergie suite à la collision entre les électrons primaires du faisceau incident et les atomes de l'échantillon. Ce mode de détection permet une analyse chimique qualitative de l'échantillon donnant des informations sur la composition de l'échantillon. En effet, l'intensité du signal des électrons rétrodiffusés dépend fortement du numéro atomique Z de l'atome. Plus un atome aura un Z grand plus il réémettra d'électrons et plus il apparaîtra brillant sur l'image.

2.3.1.2 Application aux couches catalytiques de Pt/VACNFs

Nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage pour :

- Observer l'alignement des VACNFs/Si(100) après synthèse par la CCVD (cf. Figure 2.12) pour la validation de la synthèse et après traitement chimique (utilisé pour éliminer les particules de croissance résiduelles) pour voir si celui-ci était conservé après ce processus de traitement (cf. 4.2).
- Observer l'alignement des VACNFs après dépôt de Pt par réduction *in situ* (méthode développée pour les couches de VACNFs/Si(100)) et ainsi vérifier si celui-ci était conservé, puis pour observer la stabilité des nanoparticules de Pt déposées (agglomération) (cf. 4.3.2).
- Vérifier si l'alignement de la couche a été préservé après que les Pt/VACNFs aient été intégrés dans un AME (cf. 4.4.2).

Les échantillons ont été préparés de la façon suivante :

- **Pour les VACNFs/Si(100)** : une force a été appliquée sur la plaque de Si(100) à l'aide d'une pointe de diamant pour amorcer et briser la plaque de Si(100) sur laquelle se trouve la couche catalytique.
- **Pour les AMEs** : ils ont été coupés au scalpel ou enduits (**AME 2** dans la section 4.4.2.2) d'une fine couche de résine époxy (Bisphénol A (résine) / imidazole (durcisseur) en proportion 5/1 en volume) puis placés à l'étuve 45 minutes à 150°C suspendus au-dessus d'un bécher (pour qu'une partie de la couche de résine se retire et ainsi obtenir une couche la plus fine possible) et enfin coupés au scalpel (étude réalisée par **Adrien Gola** et **Mathieu Mobert**, stagiaires ingénieurs en 2^{ème} année de l'ECPM).

Les observations ont ensuite été réalisées à l'IPCMS (Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg) sur la tranche de la cassure ou de la coupure à l'aide d'un MEB JEOL JSM-6700F (Japan) avec une résolution « lattice » de 1 nm et une tension de 10 kV.

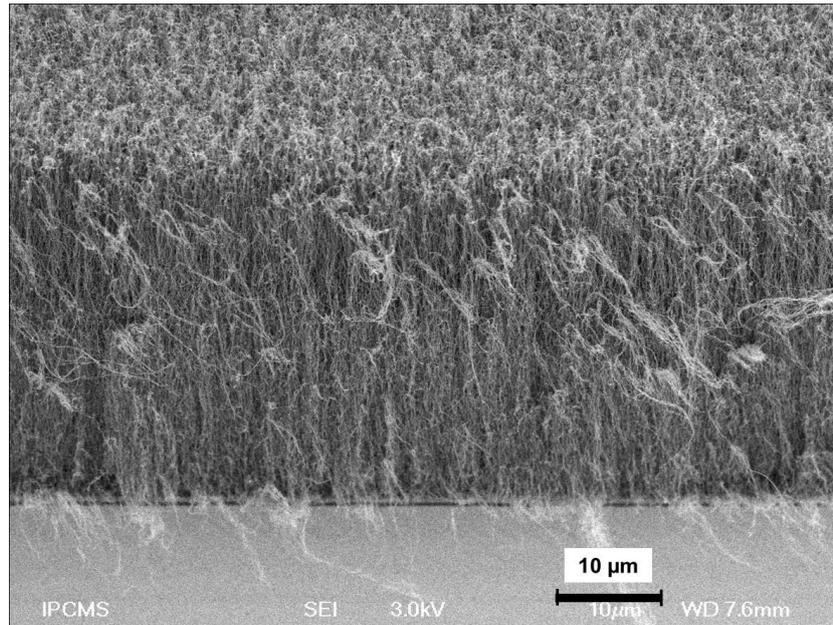


Figure 2.12 : Image MEB d'une couche de VACNFs/Si(100) après synthèse par croissance CCVD (sans eau) à $T = 820^{\circ}\text{C}$.

2.3.2 Microscopie électronique en transmission (MET)

2.3.2.1 Principe

La microscopie électronique en transmission (MET ou TEM pour «Transmission Electron Microscopy») est une technique également basée sur les interactions électron-matière. Le faisceau d'électron accéléré à une tension beaucoup plus élevée que dans un MEB (des centaines de kV) est transmis à travers un échantillon de faible épaisseur. Une image dont la résolution peut être nanométrique ou (sub-)nanométrique est formée grâce à ces interactions entre les électrons et l'échantillon.

C'est une technique permettant de mettre en évidence la morphologie et la structure des matériaux à l'échelle de quelques nanomètres (microscopie basse résolution) à quelques angströms (microscopie haute résolution) ainsi que l'éventuelle présence de défauts cristallins, déformations, phases amorphes, etc. La microscopie électronique à transmission et la diffraction d'électrons peuvent être combinés pour l'étude de matériaux cristallisés.

Elle permet également d'établir une distribution en forme et en taille des nanoparticules métalliques déposées sur un support ainsi que leur degré d'agglomération. Le diamètre moyen des particules, d_N , et le diamètre moyen des particules pondéré par la surface, d_S , peuvent être calculés selon les équations suivantes :

$$d_N = \frac{\sum_i n_i d_i}{\sum_i n_i} \quad [\text{Eq. 2.5}]$$

$$d_S^* = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} \quad [\text{Eq. 2.6}]$$

* Equation pour des particules sphériques

Pour comparer les caractérisations MET et DRX, on utilise le diamètre moyen des nanoparticules d_V pondéré par le volume, donné par l'équation suivante :

$$d_V = \frac{\sum_i n_i d_i^4}{\sum_i n_i d_i^3} \quad [\text{Eq. 2.7}]$$

Il est important de noter que le diamètre moyen et le diamètre moyen pondéré de la surface des CNFs peuvent être aussi évalués par cette technique et calculés, respectivement, suivant les équations données ci-dessous :

$$d_N = \frac{\sum_i n_i d_i}{\sum_i n_i} \quad [\text{Eq. 2.8}]$$

$$d_S^{**} = \frac{\sum_i n_i d_i^2}{\sum_i n_i d_i} \quad [\text{Eq. 2.9}]$$

** Equation pour des CNFs cylindriques

Pour une analyse chimique plus précise et quantitative, on peut utiliser des SEM couplés à des spectromètres tels que l'analyse dispersive en énergie (EDX pour « Energy Dispersive X-Ray »). L'analyse EDX permet d'accéder à la composition élémentaire (qualitative et/ou quantitative) d'un échantillon par la mesure des énergies des photons X émises par

l'échantillon lors de son interaction avec le faisceau incident d'électron, celles-ci étant dépendantes de la nature chimique des atomes excités.

2.3.2.2 Application aux couches catalytiques de Pt/VACNFs

Nous avons utilisé la microscopie électronique en transmission pour :

- Observer la morphologie des CNFs, déterminer leur diamètre, et analyser en complément avec l'EDX, la présence de particules de croissance (Fe) (cf. 3.3.2, 4.2.1 et 4.2.2).
- Déterminer la stabilité des couches de Pt/VACNFs en observant la répartition des nanoparticules de platine déposées sur les nanotubes de carbone (homogénéité, agglomération des nanoparticules de Pt) et en établir une distribution en taille (cf. 3.3.2 et 4.3).
- Déterminer la stabilité de la solution de colloïde de Pt dans l'éthylène glycol en observant la répartition des nanoparticules de platine (homogénéité, agglomération des nanoparticules de Pt) (cf. 2.1.3.2) et en établissant une distribution en taille.

Les échantillons ont été préparés de la façon suivante :

- **Les couches de Pt/VACNFs** ont été grattées de leur substrat (Si(100) ou TiO_x/Ti), mises en suspension dans de l'eau ultra-pure (Elga[®], 18,2 M Ω cm, TOC < 3 ppb) et de l'isopropanol (pure, Acros organics) puis déposées à l'aide d'une goutte sur une grille de cuivre.
- **La solution de colloïde de Pt** a été directement déposée à l'aide d'une goutte sur une grille de cuivre.

Les observations au MET ont été réalisées :

- A l'IPCMS (Institut de Physique et chimie des Matériaux de Strasbourg) sur un microscope Topcon Model EM200B, équipé d'une cathode émettrice en hexaborure de lanthane (LaBa_6), permettant une résolution pointe à pointe de 0,17 nm et d'une fenêtre au béryllium, et opérant à une tension de 200 kV. La longueur de chambre est de 7,8 cm et la taille de la sonde est de 1,2 Å.
- A l'IS2M (Institut de Science des Matériaux de Mulhouse) sur un microscope Philips Model CM200, équipé d'une cathode émettrice en hexaborure de lanthane (LaBa_6), permettant une résolution pointe à pointe de 0,3 nm et opérant à une tension de 200 kV. La longueur de chambre est de 36 cm et la taille de la sonde est de l'ordre de la dizaine de nm.

2.3.3 Diffraction des rayons X

La diffractométrie des rayons X (DRX) est une technique d'analyse non destructive permettant de déterminer la structure cristallographique de l'échantillon, la nature des phases cristallines, leurs proportions relatives ainsi que leurs tailles moyennes.

2.3.3.1 Principe

Un solide cristallin est composé d'atomes formant un réseau constitué d'un empilement de plans cristallins dont la distance est proche de l'angström (Å). Le phénomène de diffraction correspond à l'interaction des rayons X possédant des longueurs d'onde λ de l'ordre de la distance entre les plans cristallins avec le réseau cristallin (cf. Figure 2.13) et se manifeste lorsque la loi de Bragg est vérifiée :

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad [\text{Eq. 2.10}]$$

Où :

n est l'ordre de diffraction (nombre entier >0),

λ est la longueur d'onde du rayonnement X (en Å),

d_{hkl} la distance (en Å) entre 2 plans cristallins d'orientations (hkl) (h, k, et l sont les indices de Miller),

θ l'angle d'incidence du rayonnement X sur la surface de l'échantillon appelé angle de Bragg (en degré).

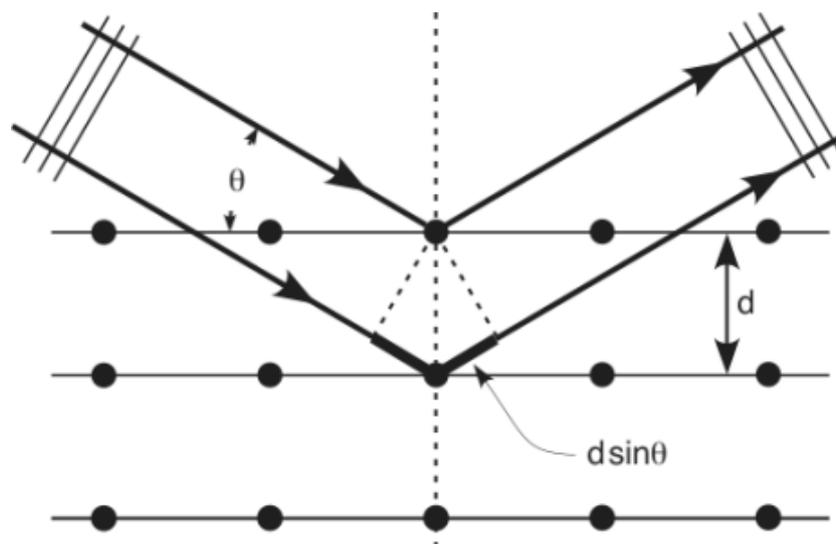


Figure 2.13 : Principe de la diffraction des rayons X.

❖ Détermination de la taille des particules

Cette méthode permet également d'estimer, pour une orientation statistique des cristallites, la taille moyenne des cristallites de 2 nm à 10 µm. Celle-ci est donnée par la relation de Scherrer :

$$\langle L \rangle = \frac{K \lambda}{\beta_i \cos \theta} \quad [\text{Eq. 2.11}]$$

Où :

L est la taille moyenne des particules dans la direction perpendiculaire au plan de diffraction (en Å),

β_i , la largeur du pic de diffraction pour $i = 1$ et la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction pour $i = 1/2$ (en radians),

θ , l'angle de Bragg (en radians),

K, facteur de forme (= 1,0 si β et 0,9 si $\beta_{1/2}$),

λ , la longueur d'onde des rayons X (en Å).

2.3.3.2 Application aux couches catalytiques de Pt/VACNFs

Nous avons utilisé la diffractométrie des rayons X principalement pour déterminer la taille moyenne des particules de platine sur des échantillons de Pt/VACNFs/Si(100) et ainsi évaluer l'efficacité de la méthode de dépôt par réduction *in situ* que nous avons développée sur les couches de VACNFs/Si(100) (cf. 4.3.2).

Pour cela, les mesures ont été effectuées sur un diffractomètre D8 Advance Bruker équipé d'une anticathode en cuivre utilisant la raie $K_{\alpha 1}$ de longueur d'onde $\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$. Les échantillons de Pt/VACNFs/Si(100) ont été placés directement avec le substrat sur un porte-échantillon adapté à l'appareil. L'enregistrement des diffractogrammes des échantillons à température ambiante a été effectué entre 10° et 90° (en 2θ) avec un pas de $0,02^\circ$ et une vitesse de 0,3 seconde par pas. Enfin, par l'utilisation du logiciel « EVA », les positions des raies observées sur les diffractogrammes ont été comparées à celles données par les fiches de référence ICDD (International Centre for Diffraction Data) et le calcul de la taille moyenne des particules de Pt a été réalisé en utilisant la relation de Scherrer (cf. ci-dessus Eq. 2.11), la largeur du pic de diffraction à mi-hauteur du Pt(111) ayant été déterminée au préalable sur le diffractogramme où la ligne de base a été corrigée (cf. Figure 2.14).

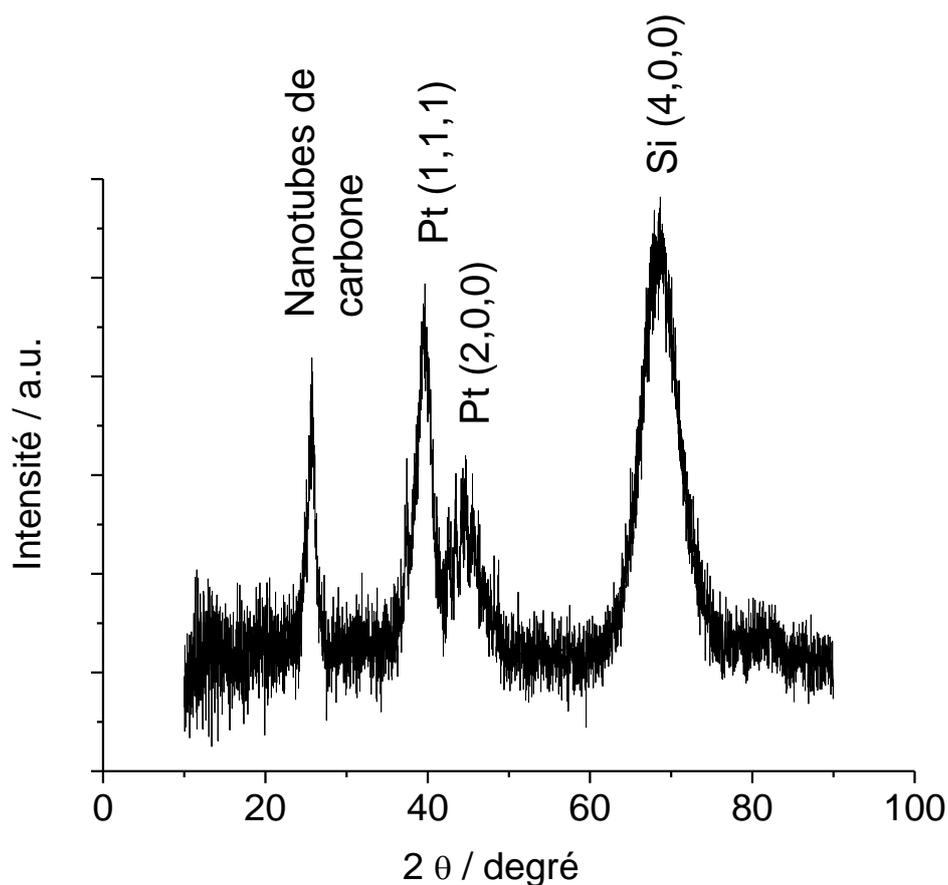


Figure 2.14 : Diffractogramme d'un échantillon de Pt/VACNFs/Si(100) après croissance par CCVD (avec eau à $T = 830^{\circ}\text{C}$) et dépôt de Pt suivant la méthode de réduction *in situ* (cf. 2.2.2.2).

2.3.4 Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS pour « X-Ray Photoelectron Spectroscopy ») est une technique d'analyse de surface non-destructive qui permet d'accéder à la composition chimique et la concentration relative des différents constituants de l'échantillon dans les premières couches superficielles (5-50 Å) ainsi qu'à l'environnement chimique des différents éléments (par exemple, différenciation entre un métal et ses oxydes).

2.3.4.1 Principe

L'XPS consiste à mesurer l'énergie cinétique E_C de photoélectrons émis par un échantillon irradié par un faisceau de rayons X. Chaque photon X possède une énergie $h\nu$ très supérieure à l'énergie de liaison des électrons E_L au sein du matériau. Par conséquent, lorsqu'un de ces photons interagit avec le nuage électronique d'un atome et est absorbé, celui-ci provoque l'éjection d'électrons possédant une énergie cinétique E_C caractéristique de l'atome émetteur

équivalent à la différence entre l'énergie des photons X et l'énergie de liaison E_L , à une constante près :

$$E_C = h\nu - E_L - \Phi \quad [\text{Eq. 2.12}]$$

Où :

E_C est l'énergie cinétique du photoélectron (en J),

E_L , l'énergie de liaison ou d'ionisation (en J),

h , la constante de Planck ($\sim 6,62606957 \cdot 10^{-34}$ J.s)

ν , la fréquence des rayons X (en s^{-1})

Φ , constante de l'appareillage appelé fonction de travail du spectromètre (en J).

2.3.4.2 Profondeur d'analyse

Même si la profondeur de pénétration des photons X incidents est de l'ordre de 1 à 10 μm , la profondeur d'analyse, liée au libre parcours moyen des photoélectrons, est limitée de quelques angströms à quelques nanomètres. En effet, seuls les photoélectrons dont le libre parcours moyen leur permet de conserver une énergie cinétique non nulle correspondant donc aux électrons des couches les plus externes éjectés du matériau seront collectés par l'analyseur.

2.3.4.3 Effet de charge et référence d'énergie

Lors de l'analyse d'échantillons faiblement ou non conducteurs, une accumulation de charges positives à la surface du solide se produit lorsque les photoélectrons sont éjectés. Ces charges positives sont difficilement neutralisées et induisent donc une diminution de l'énergie cinétique apparente des photoélectrons. Cela se traduit par un déplacement des pics vers les énergies de liaisons plus élevées. Il est donc nécessaire de normaliser les analyses par rapport à une référence interne. Pour cela, nous utilisons le pic correspondant à la raie 1s du carbone à 284,6 eV.

2.3.4.4 Quantification des éléments

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X est tout d'abord, comme on l'a expliqué précédemment, une technique de caractérisation de surface qualitative. Cependant, cette technique est également semi-quantitative. Elle permet de déterminer les rapports atomiques de surface, c'est-à-dire les concentrations surfaciques des atomes localisés dans la zone d'analyse. On peut ainsi obtenir la composition atomique superficielle relative des

différents éléments présents en surface de l'échantillon. Le calcul de rapports de concentrations (C) par exemple d'un échantillon contenant deux éléments A et B est donné par :

$$C_A/C_B = (S_A/S_B) * (\sigma_B/\sigma_A) * (\sqrt{E_{cB}/E_{cA}}) * (D_B/D_A) * (n_B/n_A) \quad [\text{Eq. 2.13}]$$

Où :

C_i , concentration atomique,

S, la surface des pics,

σ , la section efficace d'ionisation, tabulée par J.H. Scofield⁴³. Elle détermine le rendement en photoélectrons fourni par chaque niveau électronique et dépend de l'élément et de la nature de l'orbitale,

E_C , l'énergie cinétique des photoélectrons,

D, le facteur de transmission de l'appareil dépendant d' E_C . On considère que D_B/D_A vaut 1 pour des énergies cinétiques E_{cA} et E_{cB} voisines,

n, le nombre de passages d'acquisition en énergie correspondant à l'accumulation.

Un certain nombre de paramètres pouvant perturber l'intensité des raies (présence d'un dépôt carboné, rugosité, etc.), la précision obtenue par cette relation est de l'ordre de 10%.

2.3.4.5 Application aux couches catalytique de VACNFs

Nous avons utilisé la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X pour déterminer la composition relative en Fer présent dans un échantillon de VACNFs en sortie de croissance par CCVD sur Si(100) et après traitement chimique (cf. 4.2.2). La détermination de la concentration atomique de fer par rapport au carbone de l'échantillon a été réalisée par intégration des aires des pics déconvolués du fer 2p et du carbone 1s. Les pics du carbone 1s et du fer 2p ont été identifiés suivant la référence⁴⁴. Le pic correspondant au carbone 1s à 284,6 eV a été utilisé pour calibrer les positions des pics. Le logiciel « CasaXPS® » a été utilisé pour les déconvolutions. Dans celui-ci, le traitement de la ligne de base a été fait en suivant la méthode de Shirley⁴⁵ et l'affinage des courbes a été réalisé en utilisant l'algorithme de Marquardt-Levenberg⁴⁶. La déconvolution consiste à simuler un spectre théorique le plus proche du spectre expérimental en faisant varier un certain nombre de paramètres tels que la position des multiplets et leur largeur à mi-hauteur.

Les mesures ont été réalisées sur un appareil Thermo VG Scientific équipé d'une double source à rayons X (VG Microtech) utilisant les raies $K\alpha$ de l'aluminium ($h\nu = 1486,6$ eV) ou du magnésium ($h\nu = 1253,6$ eV). Pour cela, les VACNFs ont été grattés du substrat puis placés dans une enceinte en acier inoxydable où l'ultravide est atteint par un système de pompage primaire, turbomoléculaire puis ionique ($\sim 10^{-9}$ Torr) et équipé d'un sas d'isolement permettant d'effectuer des bombardements ioniques à l'argon.

2.3.5 Profilométrie

2.3.5.1 Principe

La profilométrie est une technique destructive permettant de déterminer des profils de surface par la mesure, lors d'un balayage, de la variation relative de hauteur d'une pointe (stylet) en contact avec la surface de l'échantillon avec une force verticale constante, tout en déplaçant cet échantillon d'une certaine distance selon un axe. L'analyse de la mesure permet de déterminer la hauteur d'une « marche » (telle qu'une profondeur de gravure ou une épaisseur de couche), la rugosité d'une surface, le rayon de courbure d'un échantillon et éventuellement le stress induit après traitement ou dépôt, la distance entre deux éléments du relief, etc.

2.3.5.2 Application aux couches catalytiques de VACNFs

Nous avons utilisé la profilométrie pour mesurer l'épaisseur de couche de nanotubes de carbone verticalement alignés sur un substrat de Si(100) (cf. Chapitre 4).

Les échantillons ont été préparés de la façon suivante : les mesures étant réalisées en salle blanche, tout d'abord, le verso du substrat (face sur laquelle la croissance n'a pas eu lieu) a été nettoyé à l'aide d'un tissu aspergé d'éthanol (C_2H_5OH , $\geq 99,9\%$, Carlo Erba). Ensuite, à l'aide d'une aiguille préalablement nettoyée à l'acétone ($(CH_3)_2C=O$, $\geq 99,8\%$, Carlo Erba Reagents) puis à l'eau ultra-pure (Elga[®], $18,2$ M Ω cm, TOC < 3 ppb) de petits traits ont été tracés à différents endroits sur la surface de l'échantillon pour obtenir différents points découverts de VACNFs (cf. Figure 2.15) et ainsi établir un profil de marche pour chaque point mesuré entre la couche de VACNFs et le substrat comme montré sur la Figure 2.16. La ligne de base est réalisée à l'aide de deux curseurs (rouge et vert) positionnés sur une mesure de même surface ou même plan (ici le Si(100)) (cf. Figure 2.16 A) et la mesure de la hauteur moyenne (ou ASH pour « Average Step Height ») est ensuite connue en plaçant un curseur sur la tranche de mesure faite sur la surface référencée comme la ligne de base (le Si(100)) et l'autre curseur

sur celle faite sur les VACNFs (cf. Figure 2.16 B). Cette méthode nous permet d'établir une hauteur moyenne des VACNFs sur toute la surface de l'échantillon (25 cm²) (cf. Figure 2.17). Ces mesures ont été réalisées à l'IPCMS (Institut de Physique et chimie des Matériaux de Strasbourg) sur un profilomètre mécanique 3D Dektak 150 (Veeco) équipé d'un stylet avec un rayon de courbure de 12,5 µm et une force de 2,5 mg, d'une caméra permettant de visualiser l'échantillon et le stylet, sur une plage de mesure de 524 000 nm et une résolution horizontale de 0,05 µm/échantillon.

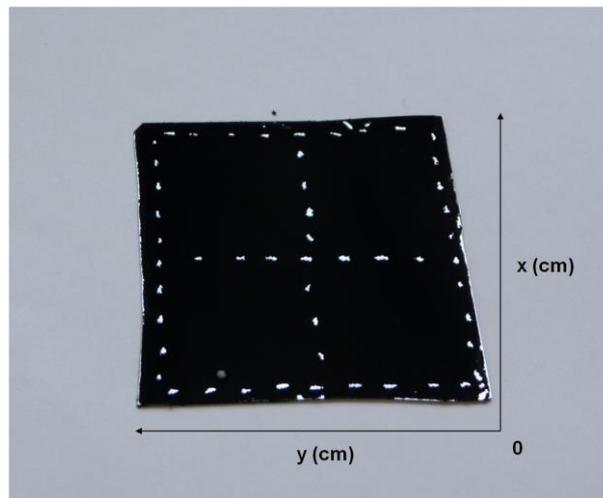


Figure 2.15 : Photo d'un échantillon de VACNFs/Si(100) après croissance par CCVD (sans eau à T= 800°C) et préparation pour les mesures de profilométrie.

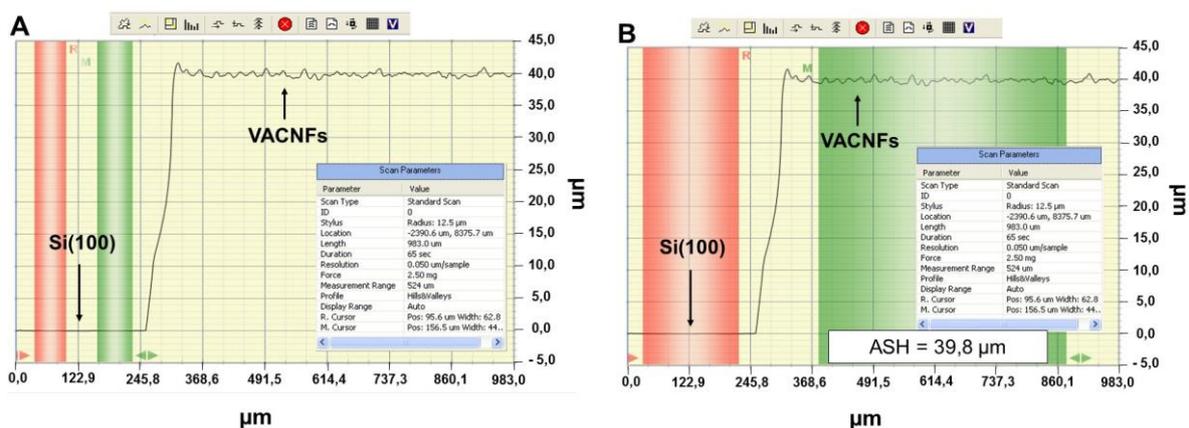


Figure 2.16 : Exemple de profil de marche obtenu pour un échantillon de VACNFs/Si(100).
(A) Correction de la ligne de base. (B) Mesure de la hauteur (ASH).

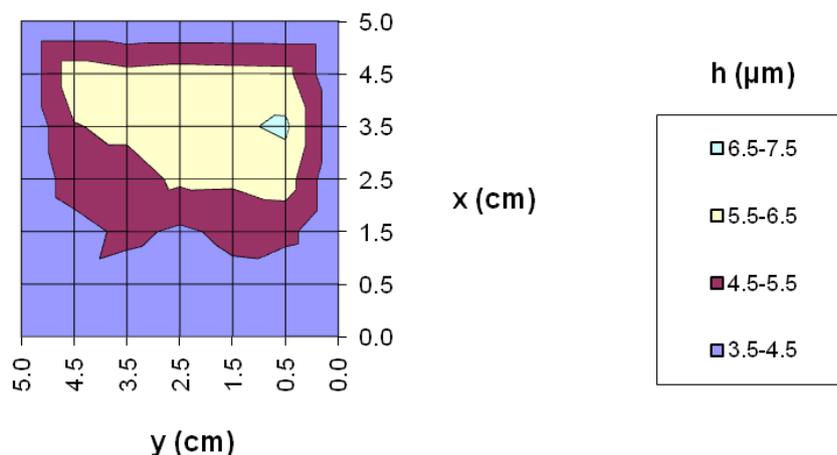


Figure 2.17 : Diagramme de distribution de hauteur établi sur un échantillon de VACNFs/Si(100) avec une hauteur moyenne de $5,2 \text{ nm} \pm 0,9 \text{ nm}$ après croissance par CCVD (avec eau à $T= 820^{\circ}\text{C}$).

2.4 Caractérisations électrochimiques des couches de Pt/VACNFs

2.4.1 Configuration de la cellule électrochimique : montage à trois électrodes

2.4.1.1 Principe

Une cellule à 3 électrodes est composée : d'une électrode de travail (WE pour « Working Electrode »), d'une électrode de référence (RE pour « Reference Electrode ») et d'une troisième électrode correspondant à la contre-électrode (CE pour « Counter Electrode ») (cf. Figure 2.18). Dû à la présence d'une chute ohmique non négligeable entre l'électrode de travail et la contre-électrode dans un montage à deux électrodes, la mesure de la tension à leurs bornes ne sera pas précise pour des courants importants (de l'ordre du mA ou plus). De plus, la contre-électrode sera polarisée (même courant que l'électrode de travail la traversant) et se dégradera ⁴⁷. Il est donc important d'introduire une électrode de référence dans le montage.

2.4.1.2 Application aux couches catalytiques de Pt/VACNFs/TiO_x/Ti

❖ Les électrodes

Pour cette étude (cf. chapitre 3), les cellules utilisées sont étanches et contiennent un électrolyte support dans lequel sont immergées 3 électrodes (cf. Figure 2.18 D, E) :

- Une *électrode de travail (WE)* correspondant à un disque de titane polycristallin sur lequel ont été effectués la croissance des nanofilaments de carbone verticalement alignés et le dépôt de nanoparticules de platine (**Pt/VACNFs/TiO_x/Ti**), inséré dans :

- Un embout en étain (cf. Figure 2.18 B) recouvert de ruban de téflon et relié à un fil de platine pour l'étude de l'influence du transport et de la concentration en protons sur la formation/réduction des oxydes à la surface du Pt et sur la formation de H_{upd} (« upd » pour « underpotential region ») dans les couches de Pt/VACNFs (cf. 3.4) par la **méthode de voltampérométrie cyclique** (cf. 2.4.4.1) et pour la détermination de l'aire active du platine sur les couches de VACNFs par la **méthode de l'électrooxydation du CO adsorbé (ou « CO stripping »)** (cf. 2.4.4.2).
- Un embout d'électrode à disque-anneau tournant équipé d'un anneau en Pt (PINE, USA) isolé du disque par une pièce en téflon (PTFE) (cf. Figure 2.18 C), pour l'étude de la réaction de réduction de l'oxygène (cf. 3.5) par la **méthode de disque et disque-anneau tournant (ou RDE et RRDE, respectivement)** (cf. 2.4.5 et 2.4.6).

- Une *électrode de référence (RE)* correspondant à une électrode au sulfate mercurieux (**MSE** pour « Mercury Sulfate Electrode »). Il est important de noter que celle-ci est mesurée avant chaque expérience versus l'électrode réversible à hydrogène (ERH) dans l'électrolyte de travail pour pouvoir ainsi corriger les potentiels versus ERH et s'affranchir de l'effet du pH sur les potentiels d'équilibre des couples redox. Pour cela, un fil de Pt servant d'électrode de travail est plongé dans l'électrolyte de travail saturé en H₂ et son potentiel à zéro courant est mesuré versus la MSE jusqu'à obtenir une valeur stable (~ 45 min de bullage de H₂ + mesure).

- Une *contre-électrode (CE)* correspondant à **un fil de platine** possédant une grande surface active par rapport à l'électrode de travail.

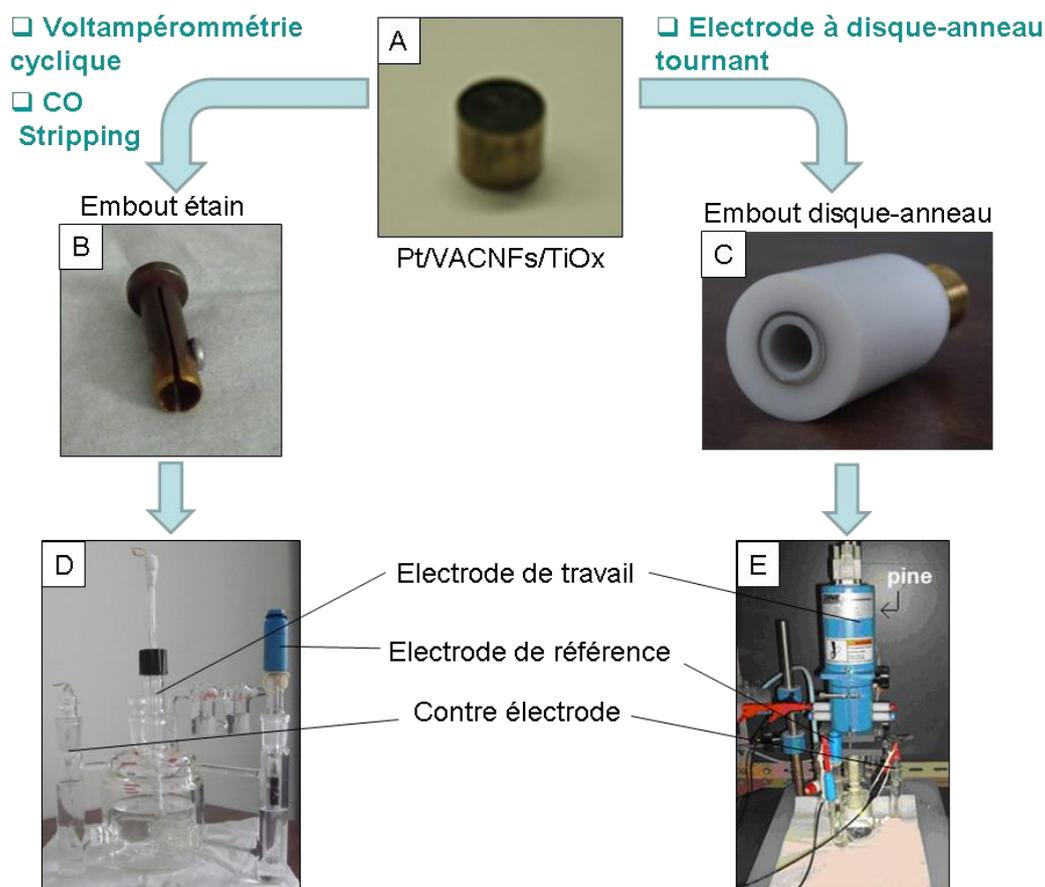


Figure 2.18 : (A) Electrode de Pt/VACNFs/TiO_x/Ti insérée (B) soit dans un embout en étain, (C) soit dans un embout d'électrode à disque-anneau tournant. (D, E) Chacun est inséré dans une cellule électrochimique à 3 électrodes adaptée à leur dimension.

❖ Les électrolytes supports

Différents électrolytes ont été préparés suivant l'étude :

- Pour l'étude de l'influence du transport et de la concentration en protons sur la formation/réduction des oxydes à la surface du Pt et sur la formation de H_{upd} dans les couches de Pt/VACNFs par **voltampérométrie cyclique**, les électrolytes ont été préparés à partir d'acide sulfurique (H₂SO₄, 95%, Sigma Aldrich) et de sulfate de sodium (Na₂SO₄ anhydre pour analyse, ≥99,6 %, SDS), ainsi qu'à partir d'acide perchlorique (HClO₄, 70%, suprapur, Merck) et de perchlorate de sodium monohydrate (NaClO₄.H₂O pour HPLC, ≥99,9 %, Sigma Aldrich).

- Pour l'étude de la réaction de réduction de l'oxygène par la **méthode de disque et disque-anneau tournants (ou RDE et RRDE, respectivement)**, les électrolytes ont été préparés à partir d'acide perchlorique (HClO₄, 70%, suprapur, Merck) et de perchlorate de sodium monohydrate (NaClO₄.H₂O pour HPLC, ≥99,9 %, Sigma Aldrich).

- Pour la détermination de l'aire active du platine sur les couches de VACNFs par la méthode du **CO stripping**, l'électrolyte a été préparé à partir de l'acide perchlorique (HClO₄, 70 %, suprapur, Merck).

- Pour la calibration de l'anneau par la **méthode de l'électrode à disque-anneau tournant**, l'électrolyte a été préparé à partir d'hexacyanoferrate de potassium (III) (K₃[Fe(CN)₆], Merck, ACS, Reag.) et de NaOH (extra pure, 50 wt%, Acros organic).

Tous ces électrolytes ont été préparés à partir d'eau ultra-pure (Elga[®], 18,2 MΩ.cm, TOC < 3 ppb).

2.4.1.3 Application aux couches catalytiques de Pt/VACNFs/Si(100)

❖ Les électrodes

Comme pour l'étude sur les couches de Pt/VACNFs/TiO_x/Ti, la cellule utilisée ici est étanche et contient un électrolyte support dans lequel trempent 3 électrodes :

- *Une électrode de travail (WE)* correspondant à un **disque de carbone vitreux** (considérant que le substrat de Si(100) n'est pas conducteur) **sur lequel a été déposée une suspension de Pt/VACNFs**. Pour cela, la couche de Pt/VACNFs a été grattée du substrat Si(100) puis suspendue dans de l'eau ultra-pure (Elga[®], 18,2 MΩ.cm, TOC < 3 ppb) et de l'isopropanol (pure, Acros organics). Ce mélange a été tout d'abord homogénéisé dans un bain ultrasons puis prélevé dans ce même bain pour être déposé par gouttes de 20 μL dans une quantité souhaitée sur un disque de carbone vitreux préalablement poli miroir sur de la feutrine recouverte de poudre d'alumine 1μm, 0,3μm et 0,05μm et rincé à l'eau ultra-pure (Elga[®], 18,2 MΩ.cm, TOC < 3 ppb). Enfin, l'eau et l'isopropanol ont été évaporés après chaque dépôt de goutte dans une étuve à T = 90°C. Cette électrode a été ensuite insérée dans :

- le même embout en étain cité plus haut (cf. 2.4.1.2) recouvert de ruban de téflon et relié à un fil de platine pour la détermination de l'aire active du platine sur les couches de VACNFs par la méthode du **CO stripping**.

- Les mêmes *électrodes de référence (MSE)* et *contre-électrode (fil de platine)* citées plus haut (cf. 2.4.1.2).

❖ Les électrolytes supports

Pour la détermination de l'aire active du platine sur les couches de VACNFs par la méthode du **CO stripping**, les électrolytes ont été préparés à partir d' H_2SO_4 (95%, Sigma Aldrich) ou à partir d' HClO_4 (70 %, suprapur, Merck).

2.4.2 Nettoyage du matériel de travail : conditions ultra-propres

Pour effectuer les études ci-dessus exposées, nous avons besoin de travailler dans des conditions ultra-propres, c'est-à-dire éliminer toutes traces de contamination organique. Pour cela :

- La cellule électrochimique et tout autre verrerie utilisée sont nettoyées au minimum la nuit entière précédent l'expérience dans de l'acide caroiïque composé d'un mélange 1 : 1 en volume d' H_2SO_4 (95%, Sigma Aldrich, ACS Reagent) et d'eau oxygénée (H_2O_2 , 35wt%, Acros Organics, for analysis). Elles sont ensuite rincées plusieurs fois avec une grande quantité d'eau ultra-pure (Elga[®], 18,2 M Ω .cm, TOC < 3 ppb).
- Les embouts pour les électrodes de travail sont rincés dans de l'eau ultra-pure (Elga[®], 18,2 M Ω .cm, TOC < 3 ppb) puis séchés avec du N_2 gazeux.
- L'électrode de référence et l'électrode auxiliaire sont rincées à l'eau ultra-pure (Elga[®], 18,2 M Ω .cm, TOC < 3 ppb). Cette dernière est en complément « brûlée » à l'aide d'un chalumeau jusqu'à ce que le fil de platine se colore en rouge.
- Les électrodes de travail sont trempées dans l'eau ultra-pure (Elga[®], 18,2 M Ω .cm, TOC < 3 ppb) puis dans l'électrolyte de travail et si besoin, les échantillons ont été nettoyés électrochimiquement par voltampérométrie cyclique dans un même électrolyte (même réactifs, même concentration que l'étude) entre les mêmes bornes en potentiel que l'étude à 50 mV .s⁻¹ pour une série de cycles (~ 50 cycles). L'électrolyte a ensuite été changé pour l'étude.

2.4.3 Appareillage

Les caractérisations électrochimiques selon les méthodes exposées plus bas ont été réalisées sur un potentiostat Autolab PGSTAT30 (Eco Chemie, The Netherlands) équipé d'un générateur de balayage linéaire analogique.

2.4.4 Méthodes à balayage linéaire en potentiel

Les méthodes à balayage linéaire en potentiel sont des techniques courantes en électrochimie permettant de mesurer la surface spécifique de nanoparticules métalliques déposées sur un support par exemple carboné, de donner des informations sur leur structure cristallographique, leur composition, leur pureté⁴⁸ et d'identifier des mécanismes de réactions électrochimiques dans lesquels elles entrent en jeu⁴⁹.

2.4.4.1 Principe

Elle consiste en l'application d'une variation de potentiel (rampe linéaire de potentiel) avec le temps sur l'électrode de travail, la vitesse de balayage ($v = dE/dt$) pouvant être comprise entre $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et $1000 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ pour des électrodes conventionnelles et plus que $10^6 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ pour des ultra microélectrodes⁵⁰. Le balayage en potentiel peut être appliqué soit dans une seule direction s'arrêtant à une valeur : cette méthode est appelée chronoampérométrie à balayage linéaire / voltampérométrie à balayage linéaire ; soit dans une direction alternée entre deux bornes de potentiel définies (comme le montre la Figure 2.19, à $t = t_1$, la direction de balayage est inversée et balayée jusqu'à E_{\min} , puis inversée et balayée jusqu'à E_{\max} : méthode appelée voltampérométrie cyclique ou « cyclic voltammetry (CV) »⁴⁹.

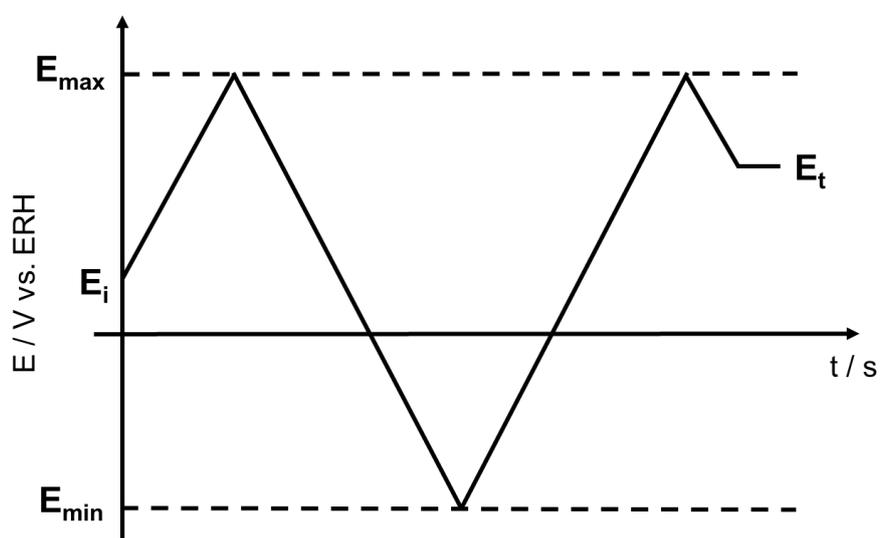


Figure 2.19 : Rampe linéaire de potentiel en fonction du temps en voltampérométrie cyclique.

Adaptée de la réf. 49.

Les données résultantes sont représentées par une courbe représentant le courant en fonction du potentiel ($i = f(E)$). Celui-ci est la somme d'un courant Faradique (i_f) issu des transferts

électroniques ayant lieu lors de la (ou les) réaction(s) électrochimique(s) se déroulant à l'électrode de travail, et d'un courant capacitif ou de double couche (i_{dc}) issu du mouvement d'espèces chargées dans l'électrolyte au niveau de l'interface électrode-électrolyte sous l'effet de la variation de potentiel (cf. Eq. 2.14). Du point de vue électrique cette interface se comporte comme un condensateur plan de surface S possédant une capacité de valeur C_{dc} par unité de surface⁵⁰. Cette dernière contribution augmente avec la vitesse de balayage (v) (cf. Eq. 2.15).

$$i = i_f + i_{dc} \quad [\text{Eq. 2.14}]$$

Avec :

$$i_{dc} = C_{dc} \cdot S \cdot v \quad [\text{Eq.2.15}]$$

D'importantes informations peuvent être déduites d'un voltampérogramme cyclique (CV pour « Cyclic Voltammogram »). Considérons, par exemple, le voltampérogramme cyclique d'une électrode de Pt polycristallin dans 0,5 M d'acide sulfurique (H_2SO_4) à $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ présenté ci-dessous (cf. Figure 2.20)⁵¹ :

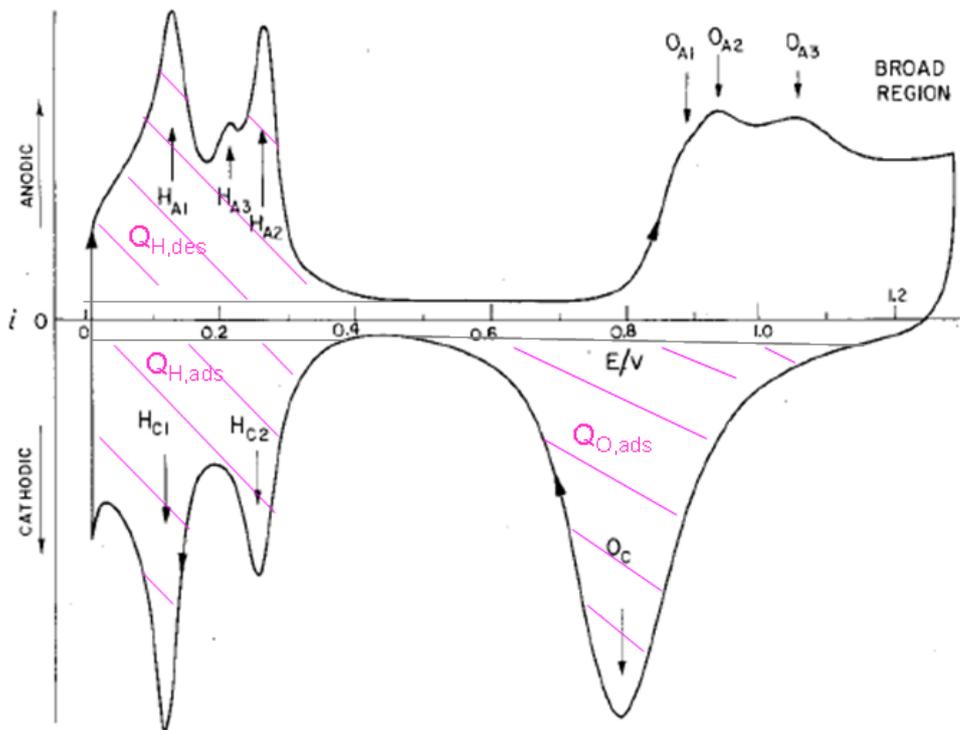


Figure 2.20 : Voltampéromme cyclique du Pt polycristallin dans 0,5 M d' H₂SO₄ à 0,1V.s⁻¹. Adaptée de la réf. 51.

Trois zones de potentiel correspondant à des processus électrochimiques distincts peuvent être observées sur cette figure :

- **Entre 0,05 V et 0,35 V vs. ERH**, les pics dénotés H_{C2} et H_{C1} et H_{A1}, H_{A2} et H_{A3} correspondent respectivement à l'adsorption et à la désorption réversible d'hydrogène sur le Pt suivant l'équation⁵² :



L'hydrogène adsorbé est souvent noté H_{upd} (pour « underpotential deposition »).

- **Entre 0,35 V et 0,75 V vs. ERH**, le courant observé correspond à la charge de la double couche électrochimique, aucun processus Faradique n'est présent.

- **Entre 0,75 V et 1,1 V vs. ERH**, il y a formation d'(hydr)oxydes (O_{A1}, O_{A2} et O_{A3}) de Pt en surface lors du balayage anodique et leur réduction (O_C) lors du balayage cathodique suivant l'équation⁵² :



Ces processus impliquant l'oxygène sont irréversibles. La désorption d'espèces oxygénées lors du balayage cathodique se produit à des potentiels beaucoup plus négatifs que lors de leur formation lors du balayage anodique⁵³.

- **Au-dessus de 1,23 V** : correspondant à la « broad region » où O₂ est généré à plus haut potentiel.

Les différents pics de désorption sur le voltampérogramme du Pt polycristallin sont caractéristiques des différentes structures cristallographiques (plans cristallins) et de la pureté de l'électrode de Pt. Les pics H_{A1} et H_{A2} correspondent à H_{upd} adsorbé sur le Pt (110) et le Pt(100) respectivement. Le pic H_{A3} est caractéristique de la propreté de la surface du Pt polycristallin^{51-52, 54}. Enfin, les pics O_{A1}, O_{A2} et O_{A3} ont été attribués par Angerstein-Kozłowska et al⁵¹ à la formation de différents composés de surface Pt-OH avec une augmentation de l'oxygénation selon la séquence suivante : O_{A1} (Pt : OH = 4 : 1), O_{A2} (Pt : OH = 2 : 1) et O_{A3} (Pt : OH = 1 : 1)⁵². Cette approche a cependant été remise en question dans d'autres travaux⁵⁵.

Un empoisonnement des nanoparticules de Pt par des impuretés se traduit par une déformation et/ou une atténuation des pics caractéristiques et implique une perte de l'activité catalytique⁴⁸.

2.4.4.2 Détermination de l'aire électrochimiquement active (ou EASA pour « Electrochemically Active Surface Area »)

En électrochimie, le terme “surface réelle” (ou “real surface area”) correspond à l'aire électrochimiquement active (ou EASA pour « Electrochemically Active Surface Area ») sous des conditions de travail définies. Dans une pile à combustible, pour une électrode poreuse, il fait référence à l'aire des particules métalliques qui sont en même temps en contact avec l'électrolyte et le collecteur de courant (généralement un support carboné)⁵⁶. La détermination de l'EASA de particules métalliques peut être utilisée pour comparer les activités électrocatalytiques de différents échantillons⁴⁸ et pour contrôler la durée de vie du catalyseur par la mesure de la perte de surface active⁵⁶.

L'EASA du Pt peut être déterminée par deux méthodes basées sur la voltampérométrie cyclique :

- **la coulométrie d'adsorption ou désorption de l'hydrogène** : l'EASA (en cm²) est calculée en intégrant la charge des pics d'adsorption ou désorption de l'hydrogène (Q_H en C)

(cf. Figure 2.20) corrigée de la charge provenant du courant de double couche, divisée par la charge d'une monocouche de H_{upd} adsorbée par unité de surface (Q_H^S connue en $C.cm^{-2}$) :

$$A_{H_{\text{upd}}} = Q_H / Q_H^S \quad [\text{Eq. 2.18}]$$

Pour le Pt polycristallin, il est admis⁵⁷ que Q_H^S est égal à $210 \mu C.cm^{-2}$ de Pt en admettant que la densité d'atomes sur ce type de surface est de $1,31 \cdot 10^{15}$ atome. cm^{-2} .

Il faut noter que pour éviter les incertitudes liées à l'évolution de l'hydrogène, on utilise généralement le Q_H associé à la désorption de l'hydrogène. Enfin il est aussi possible d'utiliser la coulométrie d'adsorption d'espèces oxygénées sur Pt avec :

$$A_O = Q_O / Q_O^S \quad [\text{Eq. 2.19}]$$

Où :

$Q_O^S = 420 \mu C.cm^{-2}$ pour le Pt polycristallin⁵⁷.

- **la coulométrie d'oxydation d'une monocouche de CO adsorbé ou « CO stripping »** : il s'agit d'oxyder une monocouche de CO préalablement adsorbé sur les nanoparticules de Pt lors d'un balayage en potentiel anodique. L'EASA est calculée en intégrant la charge d'oxydation d'une monocouche de CO adsorbée (Q_{CO} en C) (corrigée de la charge provenant du courant de double couche) (cf. Figure 2.21 A), divisée par la charge d'une monocouche de CO adsorbée par unité de surface (Q_{CO}^S en $C.cm^{-2}$) connue :

$$A_{CO} = Q_{CO} / Q_{CO}^S \quad [\text{Eq. 2.20}]$$

Où⁵⁶ :

$$Q_{CO}^S = \theta^{\text{sat}_{CO}} \cdot 420 \cdot 10^{-6} C.cm^{-2} \quad [\text{Eq. 2.21}]$$

$$\text{et, } \theta^{\text{sat}_{CO}} = Q_{CO} / Q_H \text{ dépendant du type d'électrode.} \quad [\text{Eq. 2.22}]$$

En effet, l'adsorption du CO diffère en fonction de la structure de couche adsorbée, qui définit une couverture de monocouche maximale adsorbée ($\theta^{\text{sat}_{CO}}$). Par exemple, sur le Pt monocristallin, il varie en fonction de son orientation cristallographique⁵⁸ : $\sim 0,65$ pour le Pt (111) avec une densité d'atomes sur la surface de $1,50 \cdot 10^{15}$ atome. cm^{-2} , $\sim 0,82$ pour le Pt

(100) avec $1,30 \cdot 10^{15}$ atome. cm^{-2} et $\sim 0,98$ pour le Pt (110) avec $0,92 \cdot 10^{15}$ atome. cm^{-2} . Puis, pour le Pt polycristallin, il est égal à $0,68$ ^{56,59}. Enfin, pour des nanoparticules de Pt de tailles comprises entre 2 et 6 nm une valeur de Q_{CO}^{S} de $420 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ est prise⁶⁰.

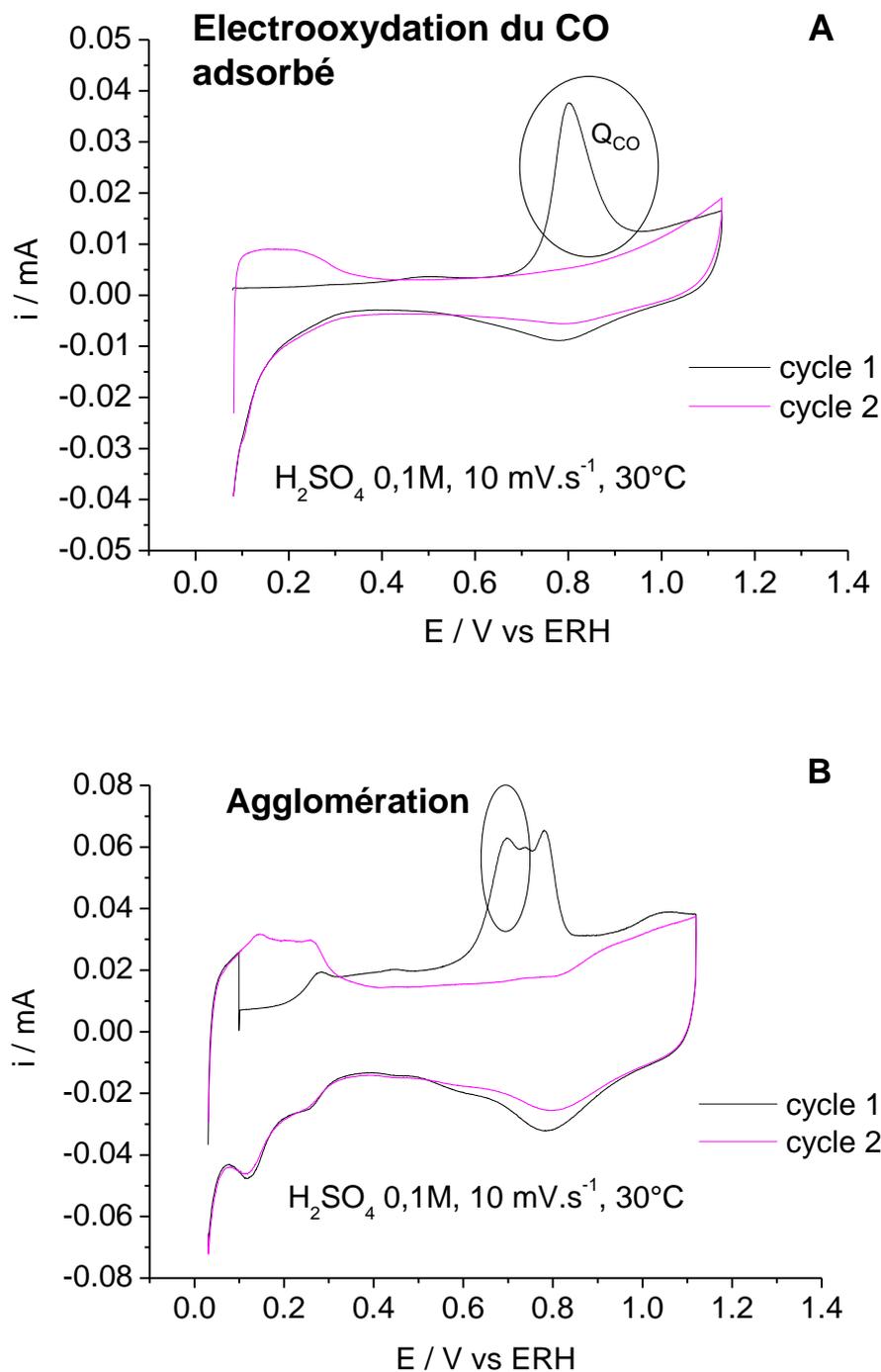


Figure 2.21 : Voltampérogrammes de CO stripping dans 0,1 M d' H_2SO_4 à $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ et $T = 30^\circ\text{C}$ pour (A) un échantillon de Pt/VACNFs avec $L = 11 \mu\text{m}$ et $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 1,2 \%$; (B) un échantillon de Pt/VACNFs avec $L = 4 \mu\text{m}$ et $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 3,6 \%$. Le cycle 1 (en noir) correspond au courant de désorption du CO et le cycle 2 (en rose), au courant sous N_2 .

Le CO stripping est une méthode très utile pour caractériser les nanoparticules de Pt déposées sur des couches carbonées. En effet, il a été montré que cette méthode est plus précise pour l'estimation de l'EASA des nanoparticules de Pt comparée à la coulométrie d'adsorption et désorption de l'hydrogène, cette dernière sous-estimant l'EASA pour des nanoparticules avec une taille inférieure à 3 nm⁶¹. De plus, la position et la forme du pic d'(électro)oxydation du CO adsorbé nous donne des informations sur la taille et le degré d'agglomération des nanoparticules de Pt^{60, 62-63} (cf. Figure 2.21 B). En effet, la présence d'agglomérats de nanoparticules de platine se manifeste par l'apparition d'un pic supplémentaire sur le voltampérogramme de CO stripping. Par exemple, celui-ci est décalé de 100 mV vers les potentiels négatifs par rapport à l'oxydation du CO sur des particules de 3,3 nm^{60, 64}.

2.4.4.3 Application aux couches de Pt/VACNFs

Nous avons utilisé la voltampérométrie cyclique pour :

- Etudier l'influence du transport et de la concentration en protons sur la formation/réduction des oxydes à la surface du Pt et sur la formation de H_{upd} dans les couches de Pt/VACNFs/TiO_x/Ti (cf. 3.4) et ainsi identifier de nouveaux mécanismes.

Pour cela, avant toute mesure, l'électrolyte a été purgé avec du diazote (N₂) pour enlever toute trace d'O₂. Ensuite, les mesures ont été réalisées à différentes vitesses de balayage (de 1V.s⁻¹ à 0,002 V.s⁻¹) entre -0,02 V vs. ERH et 1,3 V vs. ERH. Si besoin, les échantillons ont été au préalable nettoyés électrochimiquement dans un même électrolyte (même réactifs, même concentration que l'étude) par CV entre les mêmes bornes à 50 mV .s⁻¹ pour un grand nombre de cycles (~ 50 cycles). L'électrolyte a ensuite été changé pour l'étude.

- La détermination de l'EASA et la stabilité (agglomération) des nanoparticules de platine sur les couches de VACNFs par la méthode du CO stripping. Cette méthode nous a permis d'accéder à l'EASA des nanoparticules de Pt pour des échantillons avec une faible quantité de matière (cf. Figure 2.21 A).

Pour cela, l'électrolyte a été tout d'abord saturé en CO (les traces d'O₂ ont été au préalable enlevées par une purge au N₂) pendant 4 min à 1,12 V vs. ERH puis 2 min à 0,07 (Pt/VACNFs/TiO_x/Ti : cf. Chapitre 3) ou 0,1 V (Pt/VACNFs/Si(100) cf. Chapitre 4) vs. ERH (adsorption du CO), puis, il a été purgé avec N₂ pendant 35 min pour enlever toutes les traces de CO présente (désorption du CO) au même potentiel. Enfin, la voltampérométrie cyclique a été réalisée à une vitesse de 10 mV.s⁻¹ à partir de 0,07 V vs. ERH entre 0,07 et 1,03 V vs. ERH pour les échantillons de Pt/VACNFs/TiO_x/Ti (cf. Chapitre 3) et à partir de 0,1 V vs.

ERH entre 0,03 V et 1,12 V vs. ERH pour les échantillons de Pt/VACNFs/Si(100) (cf. Chapitre 4).

Pour déterminer l'EASA, le pic de désorption électrochimique du CO (en noir sur la Figure 2.21 A) a été intégré nous donnant la charge en Coulomb d'une monocouche de CO adsorbée sur la surface des nanoparticules de platine. Celle-ci est ensuite divisée par $420 \cdot 10^{-6} \text{ C.cm}^{-2}$ pour nous donner l'EASA. Au préalable, le cycle 2 correspondant au courant sous N_2 (en rose sur la Figure 2.21 A) a été soustrait au cycle 1 correspondant au courant de désorption du CO (en noir sur la Figure 2.21 A) pour la soustraction de la charge de double couche et formation des oxydes.

Dans les deux cas, un dégazage au N_2 a été effectué pendant 35 min dans la solution avant les mesures puis un léger flux a ensuite été conservé en surface pendant les mesures.

2.4.5 Méthode de l'électrode à disque tournant (ou RDE pour « Rotating Disc Electrode »)

L'électrode à disque tournant (ou RDE pour « Rotating Disc Electrode ») est une des électrodes hydrodynamiques les plus couramment employées⁶⁵. En électrocatalyse, cette méthode est utilisée pour déterminer l'activité électrocatalytique d'un système sous des conditions de transport de matière rapide, définies et indépendantes du temps (état stationnaire atteint plutôt rapidement) permettant de distinguer les limitations de transfert de charge⁶⁶. Différents matériaux d'électrode sont ainsi comparés en utilisant leur activité électrocatalytique.

2.4.5.1 Principe

Comme précisé plus haut, la méthode de RDE est une méthode hydrodynamique. Celle-ci, caractérisée par une convection forcée de la solution vers la surface de l'électrode a été établie en 1942 par les recherches de V.G. Levich, qui en considérant les problèmes de convection/diffusion, a montré qu'une électrode en forme de disque tournant permettait de calculer précisément le courant limité par la diffusion⁶⁷.

Ce régime de diffusion-convection forcée est imposé par la vitesse de rotation fixée à l'électrode de travail. Sous l'effet de la force centrifuge, un flux d'électrolyte normal au plan de l'électrode se forme et il s'éloigne ensuite de manière radiale (cf. Figure 2.22).

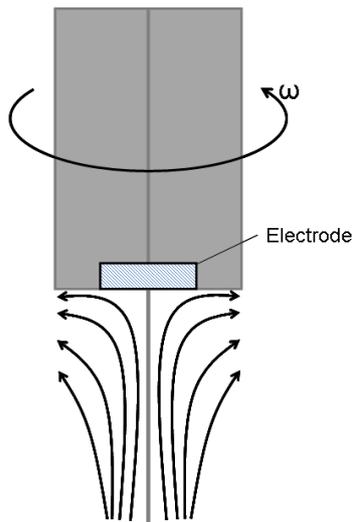


Figure 2.22 : Représentation de la méthode d'électrode à disque tournant.

La vitesse de rotation permet de fixer l'épaisseur de la couche de diffusion δ de manière connue et constante, épaisseur au sein de laquelle seul le phénomène de diffusion intervient⁵⁰. L'épaisseur de la couche de diffusion δ pour une électrode à disque tournant est donnée par l'équation suivante⁵⁰ :

$$\delta = 1,61D^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2} \quad [\text{Eq. 2.23}]$$

Où :

D est le coefficient de diffusion,
 ν , la viscosité cinématique de l'électrolyte,
 ω , la vitesse de rotation angulaire du disque.

A partir de cette équation, Levich a développé une équation (équation de Levich) reliant le courant limité par la diffusion ($I_{d,l}$) et la vitesse de rotation angulaire ⁵⁰ :

$$I_{d,l} = B \omega^{1/2} \quad [\text{Eq. 2.24}]$$

Avec :

$$B = 0,62 nFA D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C^* \quad [\text{Eq. 2.25}]$$

Où :

n est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction,
 F , la constante de Faraday,
 A , la surface géométrique de l'électrode,
 D est le coefficient de diffusion de l'espèce considérée,
 ω , la vitesse de rotation angulaire du disque,
 ν , la viscosité cinématique de l'électrolyte,
 C^* , la concentration des réactifs participant à la réaction.

Pour pouvoir accéder à l'activité electrocatalytique du matériau de l'électrode, il est nécessaire de déterminer la valeur du courant cinétique I_k en fonction du potentiel E . Il existe pour cela l'équation de Koutecky-Levich ⁵⁰ :

$$1/I(E) = 1/I_k(E) + 1/I_{d,l} = 1/I_k(E) + 1/(B \omega^{1/2}) \quad [\text{Eq. 2.26}]$$

Où :

I est le courant mesuré,
 I_k , le courant cinétique en l'absence de toute limitation par le transfert de matière
 $I_{d,l}$, le courant limité par la diffusion.

En traçant $1/I$ en fonction de $1/\omega^{1/2}$ (« Koutecky-Levich plot ») à un potentiel donné, une droite linéaire doit être obtenue avec une l'ordonnée à l'origine correspondant à $1/I_k$ et une pente $1/B$ nous permettant d'accéder au nombre d'électrons échangés lors de la réaction.

Il faut noter que pour des hautes valeurs de potentiel (par exemple à $E = 0,95 \text{ V vs. ERH}$), une approche plus simple est utilisée. Le courant mesuré I ne variant très peu en fonction de la rotation (presque constant), I_k est donc déterminé pour un potentiel donné, à une rotation donnée en utilisant l'équation 2.26 à partir d'une courbe.

2.4.5.2 Application à notre étude

Nous avons utilisé la méthode RDE pour l'étude de la réaction de réduction de l'oxygène, plus précisément l'influence de la concentration en protons sur la cinétique de réduction de l'oxygène dans les couches catalytiques de Pt/VACNFs/TiO_x/Ti. Elle nous a permis d'obtenir des informations sur les réactions se produisant à l'interface électrode-électrolyte lors d'un changement de pH de l'électrolyte (cf. 3.5.2).

Pour cela, le courant de réduction de l'oxygène a été mesuré à 10 mV.s⁻¹ pour différentes rotations (400 rpm, 900 rpm, 1600 rpm et 2500 rpm) dans des électrolytes saturées en O₂ à différentes concentrations en HClO₄ entre 0,05 V vs. ERH et 1,03 V vs. ERH. Au préalable, une série de cycles sous N₂ a également été réalisée (~5 cycles) à la même vitesse de balayage et entre les mêmes bornes en potentiel. Le courant obtenu sous N₂ est soustrait à celui obtenu sous O₂. Ceci nous permet de déterminer la part de courant mesuré correspondant uniquement à la réaction de réduction de l'oxygène en supprimant par exemple les contributions liées aux phénomènes capacitifs.

Il faut noter qu'un dégazage au diazote a été effectué pendant 35 min avant les mesures dans la solution puis un léger flux a été conservé en surface pendant les mesures et, O₂ a été bullé 1h avant les mesures, puis conservé en surface pendant les mesures et remis 10 min entre chaque changement de rotation dans la solution.

2.4.6 Méthode de l'électrode à disque-anneau tournant (ou RRDE pour « Rotating Ring Disc Electrode »)

L'électrode à disque-anneau tournant (ou RRDE pour « Rotating Ring Disc Electrode ») a été conçue par Frumkin et al en 1959 ⁶⁸. Cette méthode permet d'étudier les mécanismes réactionnels se produisant sur la surface du disque et de détecter et identifier des espèces intermédiaires stables de réaction. C'est donc principalement une méthode quantitative.

2.4.6.1 Principe

L'électrode est constituée d'un disque situé au centre d'un anneau concentrique avec un plus large diamètre (dans notre cas en Pt), séparé par un anneau isolant en téflon (cf. Figure 2.23). Cette configuration permet au potentiel d'être indépendamment contrôlé sur le disque et l'anneau et par conséquent on peut obtenir des informations sur les réactions se produisant sur

le disque à partir des mesures de courants faites à l'anneau à un potentiel fixé⁵⁰. Considérons les réactions suivantes :



Avec :

O et R les réactifs et produits de la réaction, respectivement.

Lorsque l'on fixe une vitesse de rotation à l'électrode, un régime de diffusion-convection forcée est imposé à l'électrode de travail comme pour la RDE mais l'avantage de la RRDE par rapport à la RDE est que les espèces intermédiaires de réaction formées à l'interface du disque (R), peuvent être détectées à la surface de l'anneau en fixant un potentiel d'oxydation de ces espèces. Cependant, une partie des espèces formées sur le disque (R) peuvent s'échapper dans la solution durant leur transport entre le disque et l'anneau (cf. Figure 2.23).

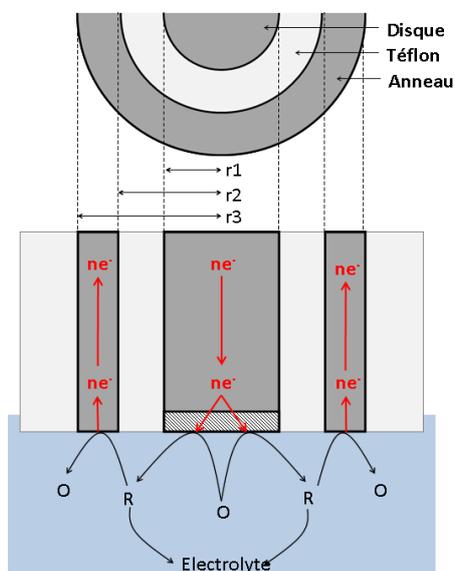


Figure 2.23 : Représentation de la méthode d'électrode à disque-anneau tournant.

Seulement une fraction des espèces produites sur le disque est donc détectée sur l'anneau. Cette fraction est nommée « coefficient de collection », noté N. Celui-ci est défini de la façon suivante⁵⁰:

$$N = - i_R / i_D \quad [\text{Eq. 2.29}]$$

Où :

i_R est le courant à l'anneau,
 i_D , le courant du disque.

Le signe négatif dans l'équation 2.29 correspond aux réactions inversées se produisant sur le disque et sur l'anneau.

Le coefficient de collection est une constante dépendante uniquement de la configuration et de la taille de l'électrode. Il peut être calculé théoriquement (pour une électrode plane) suivant l'équation décrite ci-dessous⁵⁰ :

$$N = 1 - F(\alpha/\beta) + \beta^{2/3}[1 - F(\alpha)] - (1 + \alpha + \beta)^{2/3} \{1 - F[(\alpha/\beta)(1 + \alpha + \beta)]\} \quad [\text{Eq. 2.30}]$$

Avec :

$$\alpha = (r_2/r_1)^3 - 1 \quad [\text{Eq. 2.31}]$$

$$\beta = (r_3/r_1)^3 - (r_2/r_1)^3 \quad [\text{Eq. 2.32}]$$

$$F(\theta) = [\sqrt{3}/(4\pi)]\ln[(1 + \theta^{1/3})^3/(1 + \theta)] + [3/(2\pi)]\arctan[(2\theta^{1/3} - 1)/3^{1/2}] + 1/4 \quad [\text{Eq. 2.33}]$$

Où (cf. Figure 2.23) :

r_1 est le rayon du disque,
 r_2 , le rayon interne de l'anneau,
 r_3 , le rayon externe de l'anneau.

En pratique, on peut utiliser des valeurs de $F(\theta)$ et N référencées dans des tables de données pour les rapports de r_2/r_1 et r_3/r_2 ⁶⁹⁻⁷⁰ ou obtenir la valeur N expérimentalement en mesurant $N = - i_R / i_D$ pour un système où R est stable. En général, les systèmes utilisés pour la calibration sont : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ⁷¹, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, Br_2/Br^- , Ag^+/Ag ⁷⁰.

2.4.6.2 Application à notre étude

Nous avons utilisé la méthode RRDE pour étudier la dépendance de la cinétique de l'ORR et particulièrement la formation de H₂O₂ par le pH (cf. Figure 2.23 où O = O₂ et R = H₂O₂) sur les couches de Pt/VACNFs/TiO_x/Ti. Cela nous a permis d'améliorer notre compréhension sur les mécanismes réactionnels avec intermédiaire de réaction (H₂O₂) se produisant lors de la réaction de réduction de l'oxygène (cf. 3.5.3), la formation de H₂O₂ étant une préoccupation majeure pour l'application des piles à combustible, celui-ci s'attaquant à la membrane électrolytique polymère et aux couches catalytiques, affectant fortement la durabilité de la PEMFC⁷².

Comme précisé précédemment, l'ORR a fait l'objet de nombreux articles et chapitres de revue^{52, 73-77}. Il a été admis que, selon le matériau constituant l'électrode et suivant les conditions expérimentales, l'oxygène se réduit en plusieurs étapes, soit en eau sans formation de H₂O₂ comme intermédiaire (cf. Eq. 2.34), soit par la formation de H₂O₂ (cf. Eq. 2.35). Ce dernier peut être soit réduit en eau par deux électrons (cf. Eq. 2.36) ou décomposé en H₂O et O₂ (cf. Eq.2.37). Les mécanismes correspondants seront rediscutés et étudiés plus en détail dans la suite de ce travail (cf. 3.5.4).



Les mesures ont été réalisées en parallèle des mesures faites sur le disque (cf. 2.4.5.2). Le potentiel à l'anneau a été fixé à 1,13 V vs. ERH.

L'**anneau a été calibré** de la façon suivante : théoriquement, le coefficient de collection N est égal à 0,255 pour $r_1 = 2,5$ mm, $r_2 = 3,25$ mm et $r_3 = 3,75$ mm. Pour déterminer expérimentalement le coefficient de collection, un disque de Pt polycristallin a été inséré dans l'embout de disque-anneau (anneau en Pt). Celui-ci a été plongé dans 10 mM de K₃[Fe(CN)₆] et 1M de NaOH puis tourné à différentes vitesses de rotation (400 rpm, 600 rpm, 900 rpm, 1200 rpm, 1600 rpm, 2000 rpm et 2500 rpm). Le potentiel du disque a été balayé de 0,6 V à 0,005 V vs. Hg/HgO (Mercure/ Oxyde de mercure) à une vitesse de balayage de 10 mV.s⁻¹ et

le potentiel de l'anneau a été fixé à 0,55 V vs. Hg/HgO pour oxyder $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, espèce produite sur le disque. La Figure 2.24 montre le voltampérogramme obtenu pour les mesures de i_D (courant au disque) et i_R (courant à l'anneau) et la Figure 2.25, le ratio $|i_R/i_D|$, c'est-à-dire le coefficient de collection N , à un potentiel de 0,05 V vs. Hg/HgO correspondant à des courants du disque et de l'anneau limités par la diffusion à différentes vitesses de rotation. La Figure 2.25 montre que le N expérimental est à peu près constant avec une valeur moyenne de $0,23 \pm 0,005$ pour le Pt polycristallin proche de la valeur calculée de 0,255.

Il est important de noter que le coefficient de collection doit normalement être déterminé pour chaque échantillon de Pt/VACNFs/TiO_x/Ti étudié, celui-ci pouvant être différent du disque de Pt polycristallin, ces électrodes n'étant pas planes. Cependant, cela n'a pas été effectué dans notre cas mais il a été montré dans la littérature ⁷⁸ que pour des couches de Pt/VACNFs/TiO_x/Ti avec différentes hauteurs de VACNFs et taux de couverture en platine (Γ_{Pt}), le coefficient de collection est en moyenne égal à $0,247 \pm 0,0255$ proche de la valeur de N mesuré ici pour le Pt polycristallin.

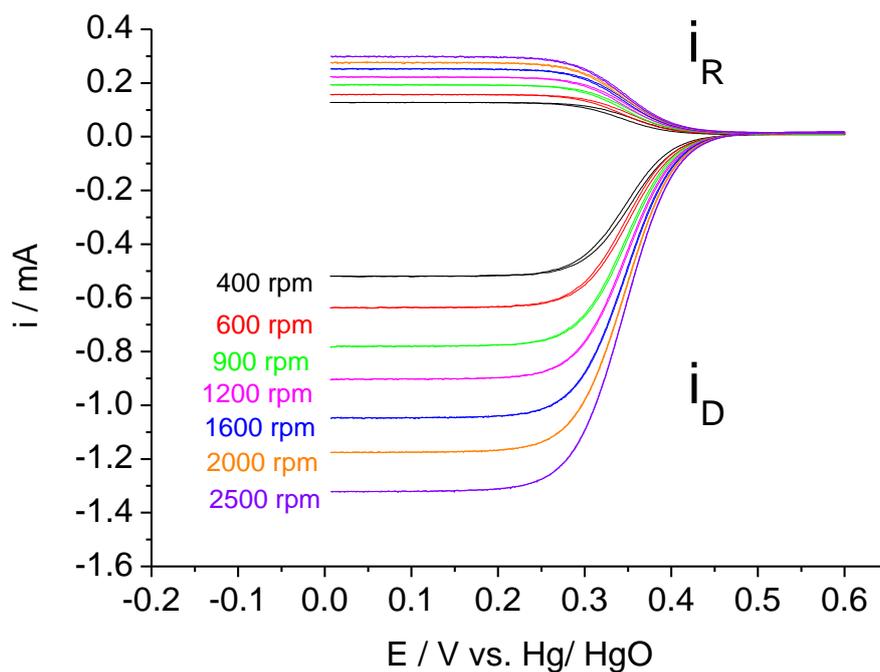


Figure 2.24 : Voltampérogramme représentant le courant du disque i_D et de l'anneau i_R de l'électrode de disque-anneau Pt_{po}/Pt_{pc} dans 10 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ et 1M NaOH à différentes vitesses de rotation (en noir 400 rpm, en rouge 600 rpm, en vert 900 rpm, en rose 1200 rpm, en bleu 1600 rpm, en orange 2000 rpm et en violet 2500 rpm), avec une vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et un potentiel à l'anneau de 0,55 V vs. Hg/HgO.

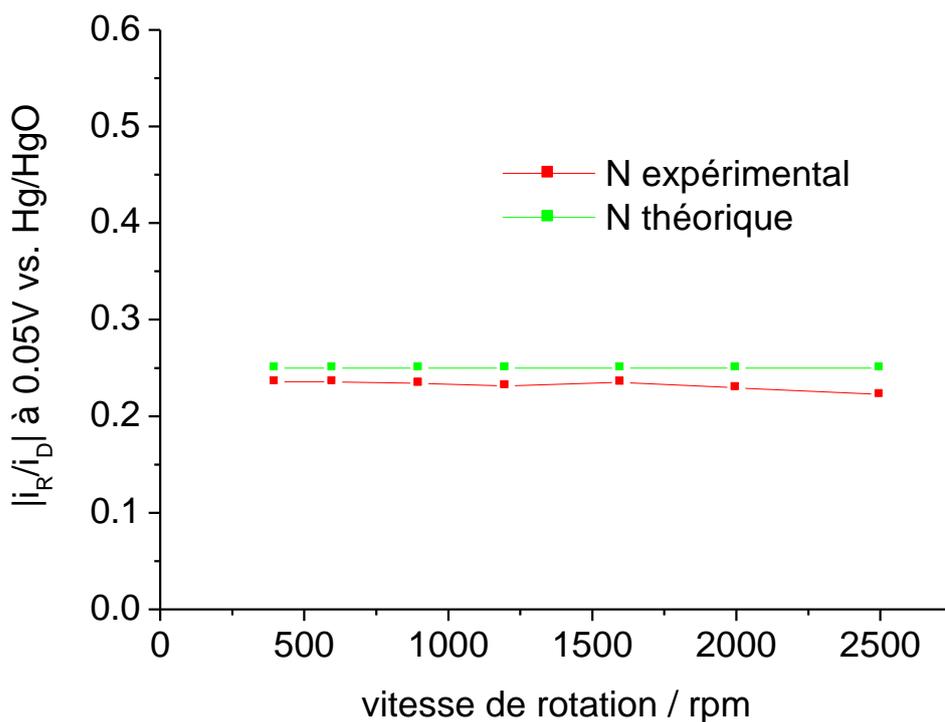


Figure 2.25 : Comparaison entre le coefficient de collection N mesuré (expérimental) (en rouge) à un potentiel de 0,05 V vs. Hg/HgO où le courant est limité par la diffusion et le coefficient de collection N calculé (théorique) (en vert).

Le **calcul du pourcentage de H₂O₂** détecté à l’anneau a été réalisé de la façon suivante : en tenant compte que le courant total du disque (i_D) est la somme des courants de réduction d’une molécule d’O₂ en eau (i_{H_2O}) (voie « directe ») et en H₂O₂, ($i_{H_2O_2}$) (voie « en série ») (cf. Eq. 2.38), et en utilisant le coefficient de collection N comme défini plus haut dans l’équation 2.29⁷⁹ :

$$i_D = i_{H_2O} + i_{H_2O_2} \quad [\text{Eq. 2.38}]$$

Avec :

$$i_{H_2O_2} = i_R N^{-1} \quad [\text{Eq. 2.39}]$$

le pourcentage de H₂O₂ (x_{H₂O₂}) détecté à l'anneau, peut être calculé à partir des flux molaires de O₂ (ñ_{O₂(4e⁻)}) et H₂O₂ (ñ_{O₂(2e⁻)}) selon l'équation :

$$x_{\text{H}_2\text{O}_2} = 100 \frac{\dot{n}_{\text{O}_2(2e^-)}}{\dot{n}_{\text{O}_2(2e^-)} + \dot{n}_{\text{O}_2(4e^-)}} = 100 \left(\frac{\frac{2 i_R}{N}}{i_D + \frac{i_R}{N}} \right) \quad [\text{Eq. 2.40}]$$

Où :

$$\dot{n}_{\text{O}_2(4e^-)} = i_{\text{H}_2\text{O}} / 4F \quad [\text{Eq. 2.41}]$$

$$\dot{n}_{\text{O}_2(2e^-)} = i_{\text{H}_2\text{O}_2} / 2F \quad [\text{Eq. 2.42}]$$

2.5 Caractérisation des couches catalytiques de Pt/VACNFs en pile à combustible haute température

2.5.1 Montage de l'AME dans la cellule test

Quand l'assemblage membrane-électrode (AME) a été réalisé (cf. 2.2.3), celui-ci est introduit dans une cellule test de 5 cm² de surface active de distribution des gaz (PEM EFC-05-02, ElectroChem, Inc). La Figure 2.26 A, B, C, D nous montre les différents composants de la cellule test utilisée :

- Deux plaques bipolaires avec une surface active de distribution des gaz de 5 cm² séparant et distribuant l'O₂ et l'H₂. Celles-ci sont en graphite avec une géométrie en serpentins pour les canaux de distribution des gaz. Elles possèdent aussi chacune un orifice où l'on peut introduire les thermocouples pour contrôler la température de la cellule des côtés anodique et cathodique ainsi que des entrées et sorties de gaz (cf. Figure 2.26 A, D).
- Deux plaques en plaqué or contre les plaques de graphites collectant le courant (cf. Figure 2.26 D).
- Deux résistances sur les plaques en plaqué or pour chauffer le côté anodique et le côté cathodique (cf. Figure 2.26 D).
- Des boulons de serrages. Ceux-ci sont isolés des différentes plaques par des pièces en Ketron® PEEK.

L'AME est inséré dans la cellule test entre deux joints d'étanchéité en téflon d'une épaisseur de 300 μm (polytétrafluoroéthylène ou « PTFE », Goodfellow) dans lesquels une fenêtre avec 1 mm de plus de largeur que l'AME a été découpée (cf. Figure 2.26 B, C).

La cellule est ensuite serrée en « étoile » suivant les numéros 1 à 8 (cf. Figure 2.26 E) en appliquant un couple de serrage de 4 à 5 N.m.

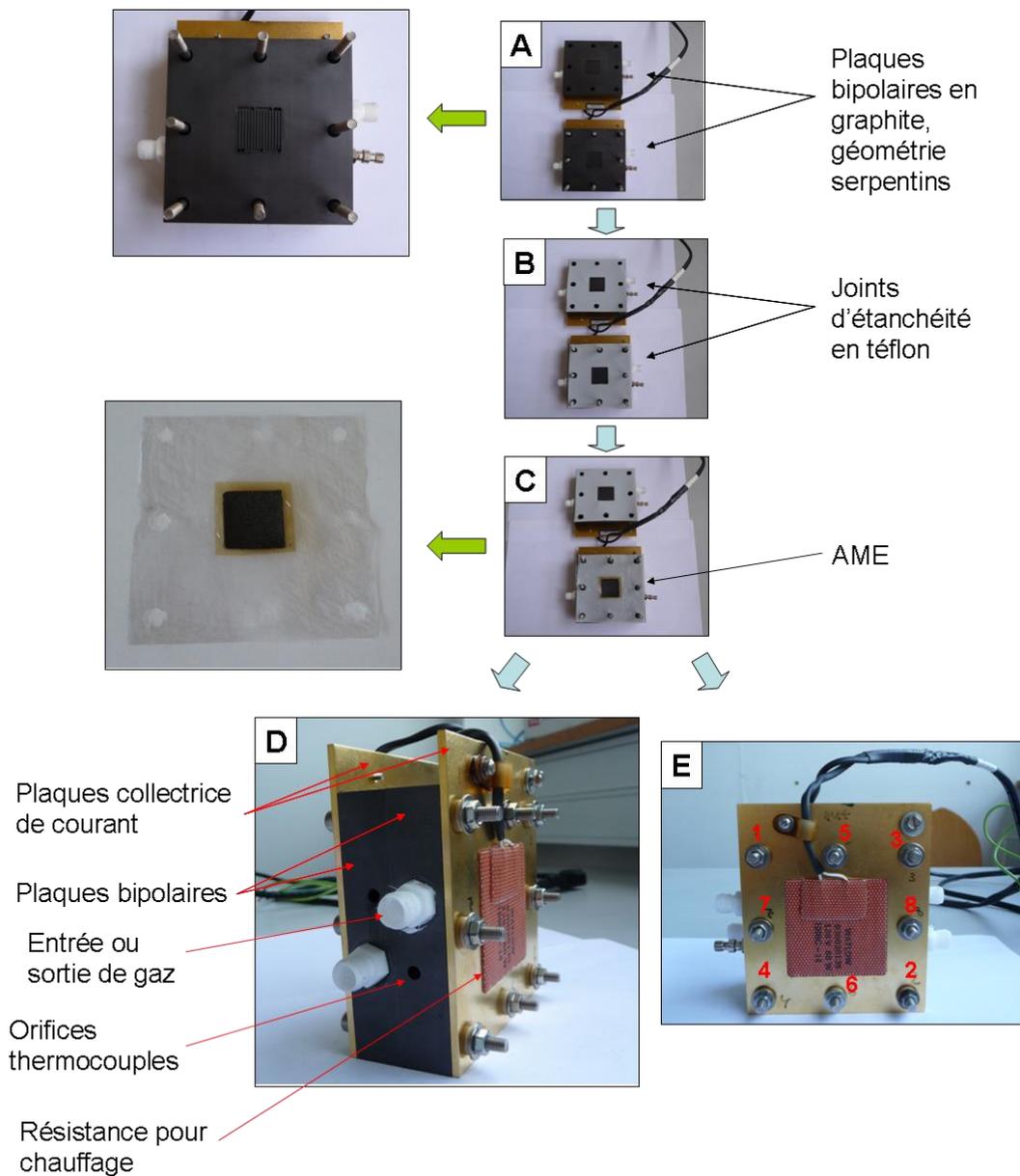


Figure 2.26 : Assemblage de la pile à combustible haute température : (A, B, C, D) Les différents constituants de la pile. (E) Le serrage en « étoile ».

2.5.2 Montage de la cellule sur le banc de test

La pile ainsi assemblée est installée sur un banc de test (FC-Mini-Mobile Test bench for HT-MiniFuelCells, Magnum) comme montré en Figure 2.27 et Figure 2.28. Elle est reliée aux entrées de gaz : H₂ à l'anode et O₂ ou O₂+N₂ (en proportion semblable à l'air 21% O₂ + 79% N₂) à la cathode, aux sorties de gaz, aux thermocouples et aux collecteurs de courant pour chaque côté de la cellule (cathode et anode).

Ce banc de test est constitué de différents éléments (cf. Figure 2.28) :

- Une entrée et une sortie des gaz pour la cathode et pour l'anode.
- Un système de purge automatique si un problème existe au sein de la cellule et/ou du banc de test (entrée de N₂ à la cathode et à l'anode).
- Une pompe à injection d'eau pour la cathode et une pour l'anode permettant la régulation de l'humidité relative (pas utilisé dans ce travail).
- Un humidificateur à la cathode et un à l'anode (pas utilisés dans ce travail).
- Un potentiostat (Zahner[®] Zennium) pour caractériser la pile par voltampérométrie cyclique et impédance.
- Une charge électronique programmable (Höcherl et Hackl GmbH) permettant d'appliquer et de contrôler la tension et le courant de la pile.

Un logiciel (Milan measurement data) (cf. Figure 2.29) nous permet de contrôler les différents paramètres de fonctionnement de la pile indépendamment pour la cathode et pour l'anode tels que le débit de gaz, la température et l'humidité relative. Il nous permet aussi de gérer l'application du courant au sein de la cellule et d'en contrôler la tension.

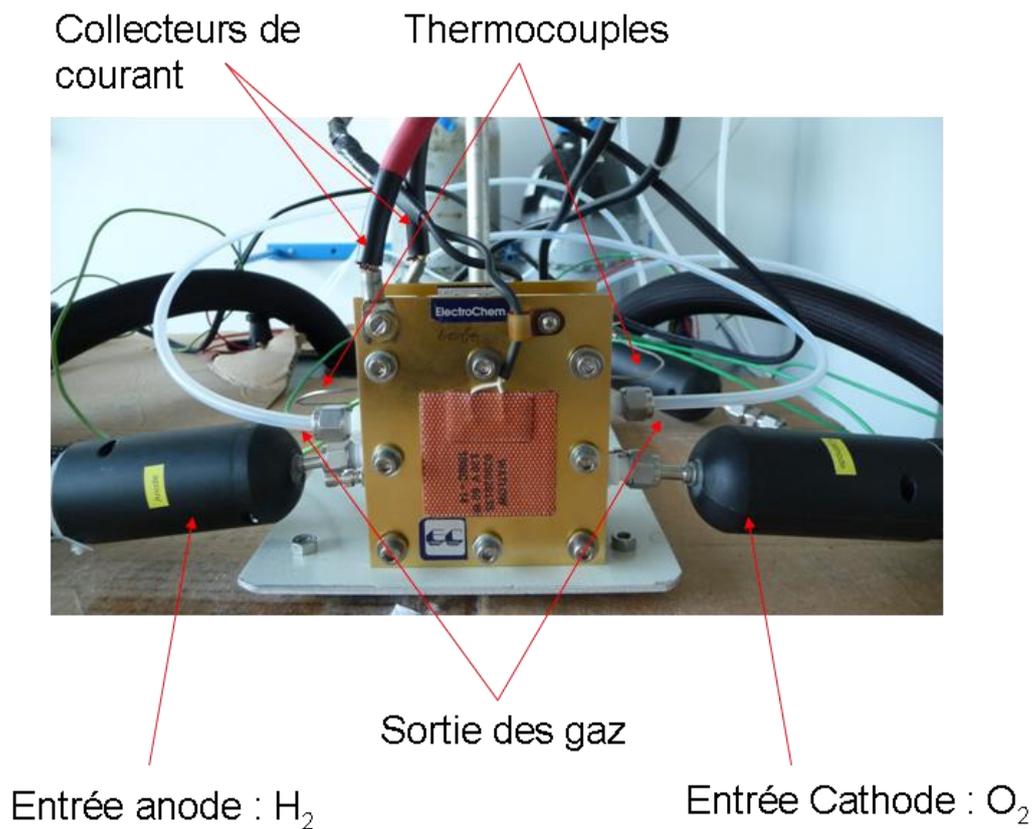


Figure 2.27 : Montage de la pile sur le banc de test.

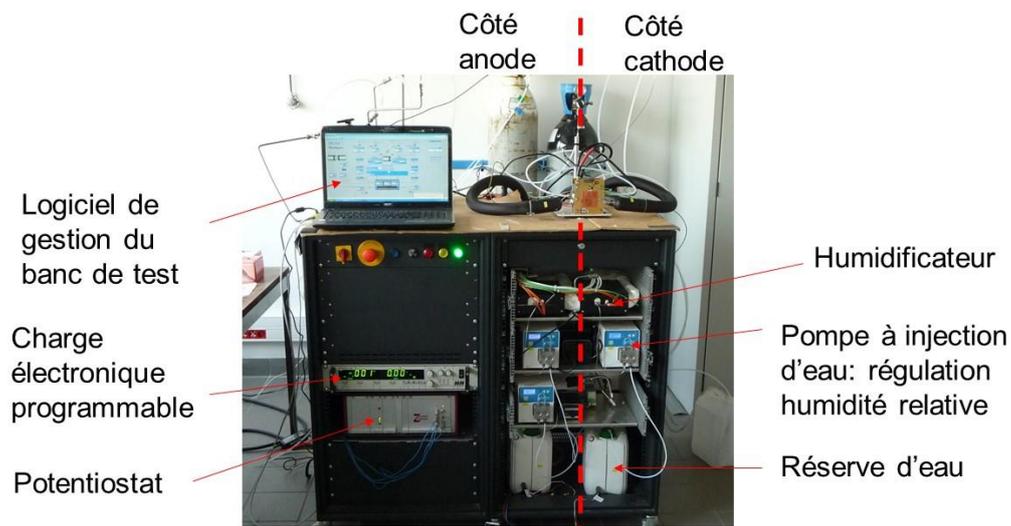


Figure 2.28 : Vision d'ensemble du banc de test et ses différents constituants.

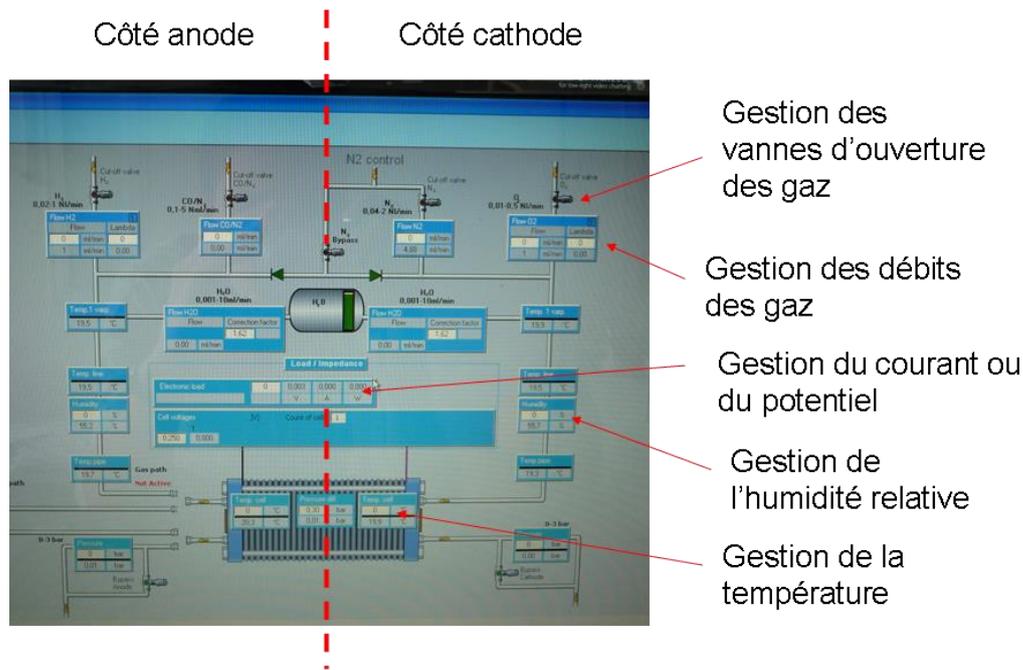


Figure 2.29 : Logiciel de gestion du banc de test.

2.5.3 Caractérisation de la pile : test en pile

Le test en pile à combustible est la seule mesure nous permettant de tester en conditions réelles les performances de nos couches catalytiques de Pt/VACNFs.

Une fois installée sur le banc de test, la pile est mise en pression (2 bars) sous gaz inerte (N_2) à température ambiante pour une purge du système puis elle est alimentée par de l' O_2 à la cathode et de l' H_2 à l'anode à un débit de $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. On procède ensuite à une activation de la pile selon la procédure suivante : quand la cellule a atteint la température de 140°C , on applique 1 A à la pile. Puis, quand la température finale demandée est atteinte (180°C), on mesure la tension de circuit ouvert (ou OCV pour « Open Circuit Voltage ») et on réapplique 1 A pour la nuit.

Les jours suivants la pile est ensuite caractérisée en effectuant des courbes de polarisation, c'est-à-dire une mesure de la tension de la pile lors d'un balayage de courant. Elle est représentée par la tension de la pile en fonction de la densité de courant la traversant (cf. Figure 2.30 A). On peut noter que la densité de puissance en fonction de la densité de courant peut aussi être tracée à partir de la courbe de polarisation (cf. Figure 2.30 B).

La tension d'une pile à combustible est la différence entre les deux potentiels des deux demi-piles comme montré sur la Figure 2.30 A ⁸⁰. Lorsqu'un courant parcourt la pile, la tension s'éloigne de l'équilibre dû à des pertes irréversibles se produisant dans les deux réactions de

demi-pile (cependant plus grandes à la cathode dues à une cinétique plus lente de la réaction de réduction de l'oxygène). Ces pertes proviennent de trois sources : la surtension d'activation due au catalyseur (η_{act}) (cinétique de transfert de charge), la surtension ohmique due aux résistances électriques dans le système (η_{ohm}) et la surtension de concentration (η_{conc}) due au transport de matières (diffusion des gaz dans la couche active) (cf. Figure 2.30 A).

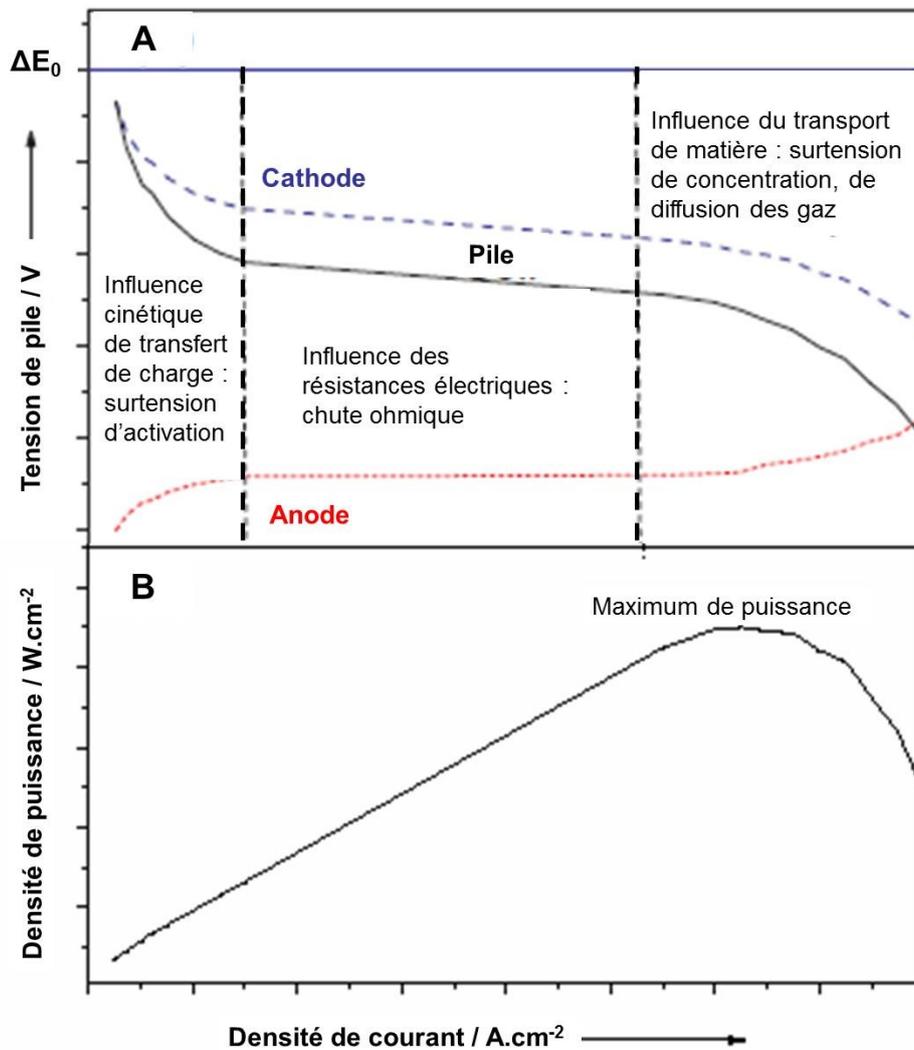


Figure 2.30 : Courbe de polarisation caractéristique d'une pile à combustible : (A) Tension de la pile vs. la densité de courant. (B) Densité de puissance vs. la densité de courant. Adaptée de la réf. 80.

Les courbes de polarisation ont été effectuées suivant différentes conditions de fonctionnement telles que les débits de gaz ($200 mL \cdot min^{-1} / 200 mL \cdot min^{-1}$; $100 mL \cdot min^{-1} / 100 mL \cdot min^{-1}$; $20 mL \cdot min^{-1} / 20 mL \cdot min^{-1}$)*, le type de gaz (H_2/O_2 ou $H_2 / Air - 21\% O_2 + 79\%$

N₂)* et la température de fonctionnement (T = 180 °C, T = 160°C et T = 140 °C). Elles sont effectuées entre 0 A.cm⁻² et 1,04 A.cm⁻² pour l'AME standard et entre 0 A.cm⁻² et au maximum de la pile pour les AMEs où la cathode est constituée des couches catalytiques Pt/VACNFs.

* En premier est toujours indiqué la valeur à l'anode et en second celle à la cathode.

Chapitre 3.
Etude en électrolyte liquide des couches catalytiques
ordonnées de Pt/VACNFs

3.1 Introduction

En raison de la nouveauté du système, nous avons besoin en premier lieu de comprendre leurs propriétés fondamentales avant de les utiliser en pile à combustible. Pour cela, nous avons réalisé des études en électrolyte liquide avec les couches catalytiques Pt/VACNFs directement greffées sur embout à un disque tournant (cf. 2.4.1.2). Cette approche présente deux avantages. Tout d'abord, elle peut être utilisée pour augmenter la compréhension des propriétés electrocatalytiques des Pt/VACNFs et des mécanismes des réactions electrocatalytiques. En effet, l'utilisation de couches Pt/VACNFs offre un certain nombre d'avantages pour l'étude de la cinétique et des mécanismes des réactions electrocatalytiques sur les nanomatériaux : Par cette méthode, (i) le degré élevé d'homogénéité et d'ordre structural, ainsi que l'absence d'un ionomère font que les paramètres structuraux de la couche catalytique sont contrôlés et connus à la différence des couches catalytiques classiques sans ordre spécifique, (ii) ce qui permet une comparaison directe entre l'expérience et la modélisation et ainsi l'optimisation de paramètres importants tels que la profondeur de pénétration des réactifs, le facteur d'utilisation du Pt, *etc.*, (iii) le contrôle de l'épaisseur de la couche catalytique et du taux de recouvrement en Pt des nano-filaments de carbone. De plus, l'étude des propriétés des VACNFs en électrolyte liquide peut être considérée comme une première étape dans un travail plus complexe pour optimiser les propriétés des couches catalytiques ordonnées dans les piles à combustible, cette approche permettant d'exclure l'influence d'un ionomère.

Dans ce chapitre, des exemples de caractérisations par des méthodes physiques (MET) et électrochimiques (électrooxydation du CO adsorbé ou « CO stripping ») des échantillons étudiés seront tout d'abord reportées pour définir leur propriétés intrinsèques telles que l'EASA et le taux de recouvrement ($\Gamma_{\text{Pt exp}}$) ainsi que la dispersion des nanoparticules de Pt déposées (degré d'agglomération). Ensuite, différentes études en électrolytes liquides seront reportées : tout d'abord, l'étude de l'influence du transport et de la concentration en protons sur l'adsorption/désorption de l'hydrogène (noté H_{upd} pour « underpotential deposition ») et la formation/réduction d'oxyde à la surface du Pt par voltampérométrie cyclique puis l'étude de l'influence de la concentration en protons sur la réaction de réduction de l'oxygène par la méthode de disque et disque-anneau tournant. Cette dernière sera appuyée par des résultats obtenus par modélisation. Le choix de ces études ainsi que leurs résultats seront explicités par la suite.

3.2 Caractéristiques des échantillons de Pt/VACNFs/TiO_x/Ti étudiés

Les échantillons de Pt/VACNFs/TiO_x/Ti utilisés pour cette étude sont caractérisés par les paramètres suivants : la hauteur des nanofilaments, la surface électrochimiquement active du Pt, le taux de recouvrement en Pt ($\Gamma_{Pt\ exp}^*$) et le facteur de rugosité, donnés dans le tableau ci-dessous (cf. Tableau 3.1). Les échantillons ont été préparés suivant le protocole décrit dans le chapitre 2 (dépôt électrochimique de Pt pour **Pt/VACNFs 1** et dépôt d'un colloïde de Pt pour les trois autres échantillons) et l'EASA a été mesurée par électrooxydation du CO adsorbé (ou « CO stripping ») (cf. 2.4.4.2 et 2.4.4.3).

	Pt/VACNFs 1	Pt/VACNFs 2	Pt/VACNFs 3	Pt/VACNFs 4
<i>Hauteur des nanofilaments (L) (μm)</i>	~ 20	~ 8	~ 8	~ 8
<i>Surface électrochimiquement active de Pt (EASA) (cm²)</i>	1,4	1,0	0,67	0,03
<i>Recouvrement en Pt ($\Gamma_{Pt\ exp}^*$) (%)</i>	~ 2,1	~ 3,7	~ 2,4	~ 0,11
<i>Facteur de rugosité (EASA / S_{géo})</i>	7,3	5,3	3,4	0,16

* voir section 2.1.3 pour le calcul de $\Gamma_{Pt\ exp}$ (avec une surface spécifique des VACNFs de 39,2 m².g⁻¹ pour un diamètre pondéré de la surface** des CNFs de 51 nm mesuré par MET, et une densité des VACNFs de 0,45 g.cm⁻³ mesurée par pesée avant et après croissance du substrat et par mesure de la hauteur des VACNFs par profilométrie⁸).

** voir section 2.3.2.1 pour le calcul.

Tableau 3.1 : Caractéristiques des échantillons de Pt/VACNFs/TiO_x/Ti utilisés pour l'étude en électrolyte liquide.

3.3 Caractérisation des couches Pt/VACNFs/TiO_x/Ti

3.3.1 Caractérisation par électrooxydation de CO adsorbé ou « CO stripping »

La figure 3.1 présente les voltampérogrammes de « CO stripping » (méthode expliquée précédemment dans les sections 2.4.4.2 et 2.4.4.3) obtenus pour les échantillons **Pt/VACNFs 1** et **Pt/VACNFs 4**.

Tout d'abord, on peut voir sur le cycle 1 (trait plein), pour les deux échantillons, l'absence des pics de désorption de H_{upd} durant le balayage vers les potentiels positifs entre 0,07 V et 0,4 V vs. ERH confirmant qu'une monocouche de CO empoisonne complètement les sites catalytiques de Pt. Ensuite, on observe pour les deux échantillons, un pic d'électrooxydation du CO à ~ 0,78 V vs. ERH similaire à ceux observés dans la littérature¹⁻⁴. Comme expliqué dans ces études¹⁻⁴, la forme et la position du pic dépendent de la taille des nanoparticules de Pt (une augmentation de la taille des nanoparticules résulte en un déplacement vers les potentiels négatifs) mais aussi de la vitesse de balayage (une augmentation de la vitesse de balayage résulte en un déplacement vers les potentiels positifs).

On remarque que l'amplitude et la largeur du pic est beaucoup moins importante pour **Pt/VACNFs 4** (cf. Figure 1 B) que pour **Pt/VACNFs 1** (cf. Figure 1 A), ce qui confirme que la quantité de Pt pour **Pt/VACNFs 4** est beaucoup moins importante.

Ce qui est intéressant est l'apparition d'un deuxième pic pour **Pt/VACNFs 1** décalé d'environ 100 mV vers les potentiels négatifs par rapport au pic d'électrooxydation du CO à ~ 0,78 V vs. ERH. Ce pic, en accord avec la littérature^{1, 3} est attribué à l'électrooxydation du CO sur des nanoparticules de Pt agglomérées. Il est important de noter que les voltampérogrammes de « CO stripping » des échantillons **Pt/VACNFs 2** et **Pt/VACNFs 3** (cf. Annexe 1 Figure A1.1) présentent aussi un pic supplémentaire attribué à la présence des agglomérats de nanoparticules de Pt.

Une remarque importante est à souligner. Comme précisé au chapitre 2 (cf. 2.4.4.3), avant d'intégrer le pic de désorption électrochimique du CO, le cycle 2 correspondant au courant sous N₂ a été au préalable soustrait au cycle correspondant au courant de désorption du CO (cycle 1) pour la soustraction de la charge de double couche et formation des oxydes. Cependant, comme on peut le voir, essentiellement sur la Figure 3.1 B correspondant à un échantillon avec une très faible quantité de Pt, il faut préciser qu'une possible surestimation de l'EASA a pu être obtenue par cette méthode à cause de la contribution de plus hauts courants correspondant à l'oxydation des groupements à la surface du carbone lors du 1^{er}

balayage^{5, 6}. On peut noter que des méthodes plus adaptées pour la correction de la ligne de base peuvent être utilisées telles que réaliser l'électrooxydation du CO adsorbé dans une solution saturée en H₂⁷ ou effectuer un « blanc de CO stripping » où l'on répète le protocole utilisé lors du « CO stripping » avec H₂ et non CO et où la ligne de base est ensuite corrigée par soustraction du 1^{er} cycle du « blanc de CO stripping » au 1^{er} cycle obtenu lors de l'électrooxydation du CO adsorbé⁸.

Cette méthode de caractérisation électrochimique nous a permis de mesurer l'EASA des différents échantillons utilisés pour cette étude et de supposer, d'après la littérature, la présence ou non de nanoparticules de Pt agglomérées. Pour confirmer cette dernière, nous avons par la suite (cf. ci-dessous section 3.3.2) caractérisé ces échantillons par MET.

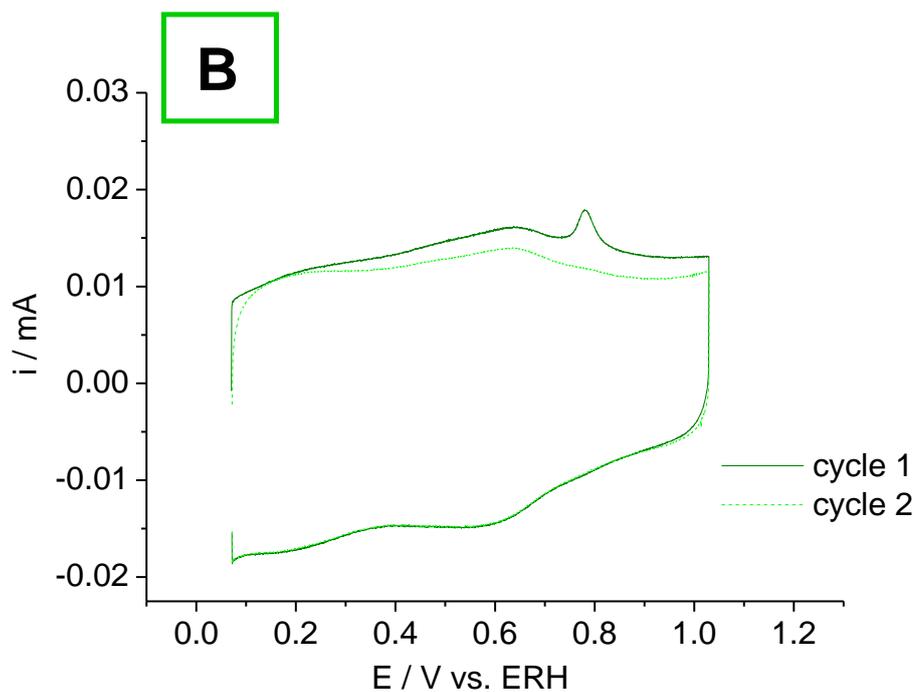
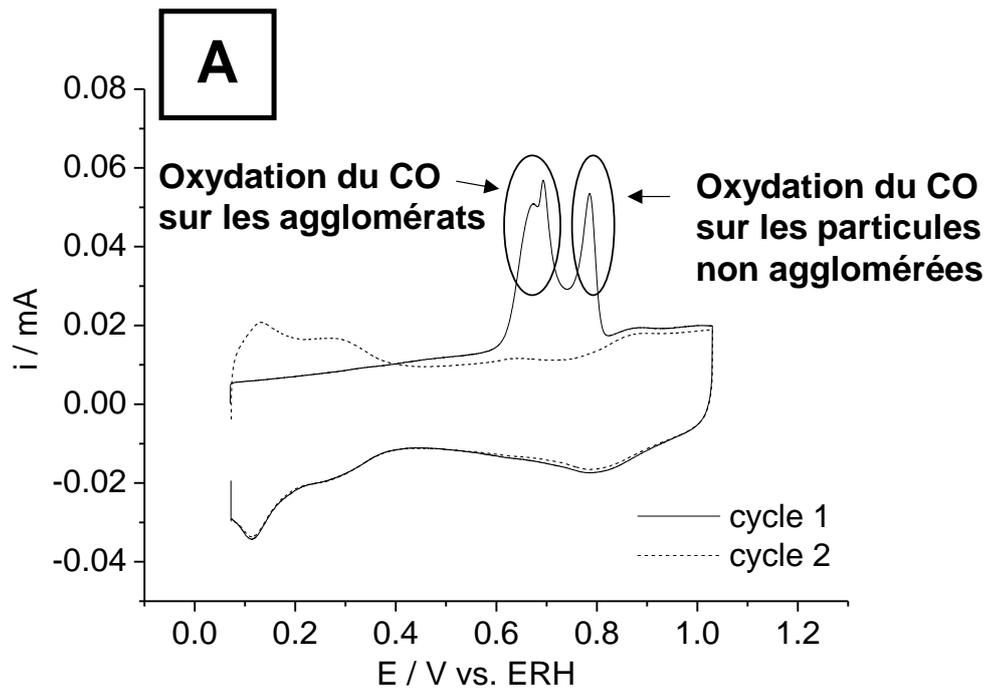


Figure 3.1 : « CO stripping » de (A) **Pt/VACNFs 1** ($L = 20 \mu\text{m}$, $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 2,1 \%$, $E\text{ASA} = 1,4 \text{ cm}^2$) et, (B) **Pt/VACNFs 4** ($L = 8 \mu\text{m}$, $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 0,11 \%$, $E\text{ASA} = 0,03 \text{ cm}^2$). Les mesures ont été réalisées dans $0,1 \text{ M HClO}_4$ à une vitesse de balayage de $0,01 \text{ V.s}^{-1}$. Le cycle 1 (trait plein) correspond au courant de désorption du CO et le cycle 2 (trait pointillé), au courant sous N_2 .

3.3.2 Caractérisation par MET

Les Figures 3.2 et 3.3 présentent les images MET des échantillons **Pt/VACNFs 1** et **Pt/VACNFs 4**, respectivement. On peut voir que ces images sont en accord avec les résultats des mesures effectuées par « CO stripping » montrées précédemment. En effet, on observe des agglomérats de Pt sur l'échantillon **Pt/VACNFs 1** (cf. Figure 3.2) et des particules isolées pour l'échantillon **Pt/VACNFs 4** (cf. Figure 3.3). Sur ce dernier, un diamètre moyen* de 2,8 nm et un diamètre moyen pondéré par la surface* de 2,9 nm pour les nanoparticules de Pt ont été obtenus (le comptage a été fait sur seulement 15 particules, la quantité de Pt étant très faible). Ce diamètre correspond bien au diamètre des nanoparticules du colloïde de Pt déposées sur le VACNFs/TiO_x/Ti (cf. 2.1.3.2). Il n'a pas été possible d'estimer un diamètre pour les nanoparticules sur le reste des échantillons (échantillons Pt/VACNFs 1-3), le nombre de nanoparticules de Pt isolées étant faible.

La présence d'agglomérats peut être expliquée par une inhomogénéité ou un manque de défauts de surface sur les CNFs, ces derniers n'ayant subi aucun prétraitement (à l'exception du traitement dans H₂SO₄ 0,1 M pour enlever les traces du catalyseur de croissance –le Fer–). En effet, ceux-ci possèdent une faible quantité de défauts et fonctions de surface et il est donc nécessaire d'augmenter leur quantité par différentes méthodes de prétraitement pour atteindre une haute dispersion et quantité de Pt. Il a été montré dans la littérature que la présence de défauts de surface tels que les défauts de rehybridation, de Stone-Wales, les lacunes, les défauts sur les arrêtes, les groupements de carbone insaturés augmentent l'adsorption des particules de catalyseurs⁹⁻¹⁰. La fonctionnalisation des CNFs/CNTs par des groupements oxygénés (groupes phénols, quinone, carboxyliques, carbonyles et hydroxyles) a aussi montré ces effets positifs sur la dispersion et l'accroche des particules¹¹. Différents prétraitements utilisés pour créer ces défauts et fonctions de surface seront plus explicités dans le chapitre 4.

* Le calcul du diamètre moyen et du diamètre moyen pondéré de la surface est précisé dans la partie 2.3.2.1.

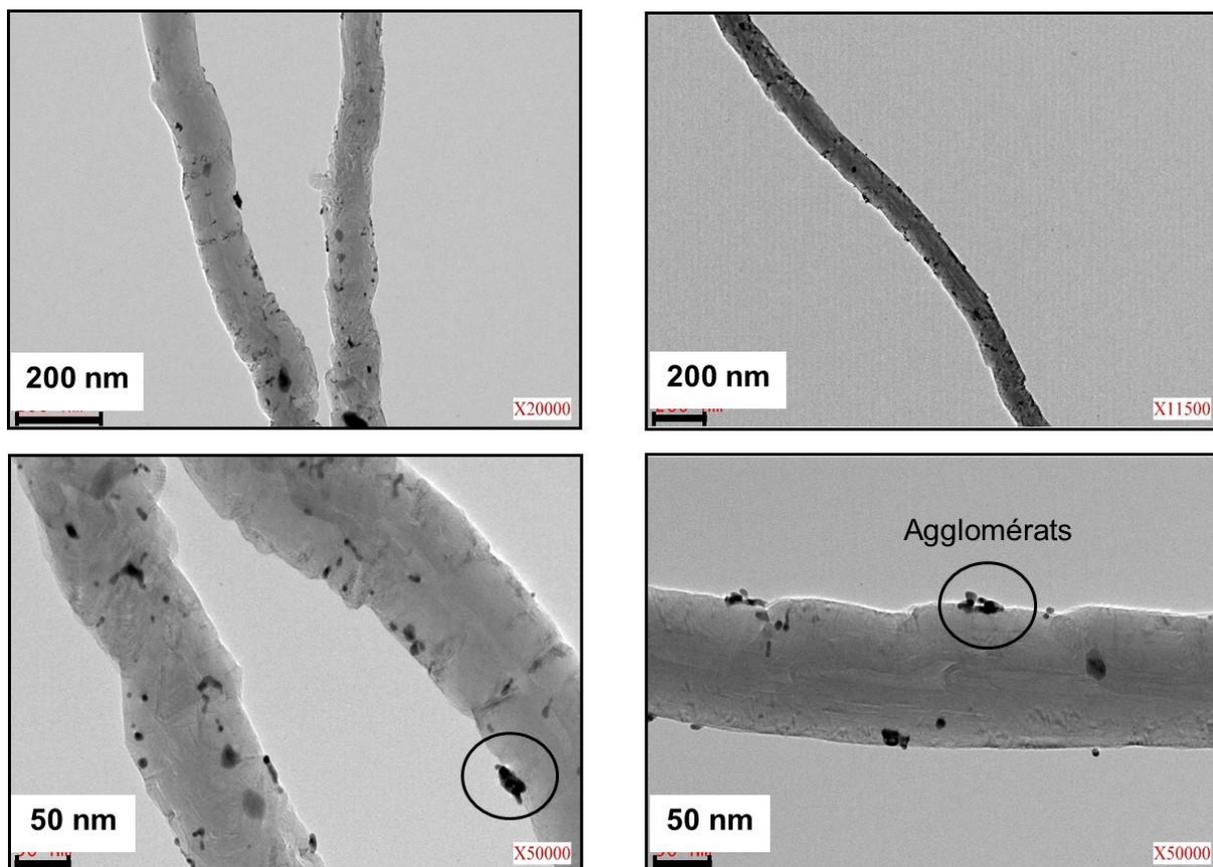


Figure 3.2 : Images MET obtenues pour **Pt/VACNFs 1**.

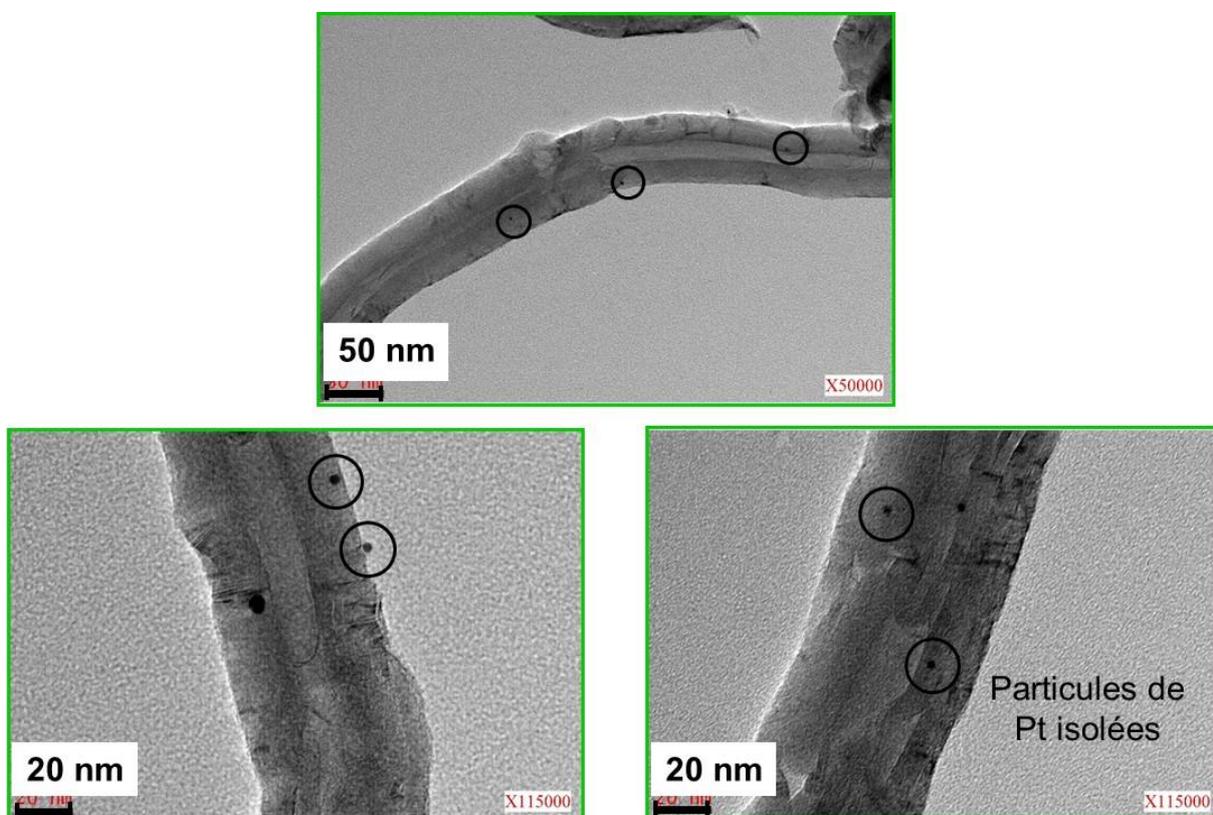


Figure 3.3 : Images MET obtenues pour **Pt/VACNFs 4**.

3.4 Influence du transport et de la concentration en protons sur la formation/réduction des oxydes à la surface du Pt et sur la formation de H_{upd} dans les couches catalytiques de Pt/VACNFs

3.4.1 Introduction

L'efficacité du transport des protons dans les couches catalytiques est d'une importance capitale pour les performances des PEMFCs puisque les protons sont impliqués non seulement dans les réactions se produisant aux électrodes (la réduction de l'oxygène à la cathode, l'oxydation de l'hydrogène à l'anode), mais aussi dans les processus de surface red-ox comme l'adsorption/désorption de l'hydrogène (noté H_{upd} pour « underpotential deposition ») et la formation/réduction d'oxyde à la surface du Pt (cf. 2.4.4.1).

Dans les couches catalytiques classiques de PEMFC, du Nafion® (ionomère) est introduit pour assurer leur conductivité protonique. Cependant, des quantités excessives de Nafion® sont au détriment d'une utilisation efficace du Pt, entravant l'accès d' O_2 à la surface du Pt à la cathode ¹². Comme on a pu le voir dans le chapitre 1, au cours de la dernière décennie, des couches catalytiques basées sur des architectures ordonnées 3D telles que les NSTFs 3M ¹³ ou des nanofilaments de carbone verticalement alignés (ou VACNFs : « Vertically Aligned Carbon Nanofilaments ») ^{8, 14-17} ont été proposées dans le but d'accroître l'efficacité d'utilisation du Pt et ont montré des densités de puissance de Pt intéressantes dans les PEMFCs dépassant les performances des couches catalytiques conventionnelles utilisant un mélange de Pt/C avec un ionomère de Nafion ^{15, 17-18}. De telles couches minces pourraient être utilisées sans ajout d'ionomère, le transport de protons se produisant dans les pores remplis d'eau ¹⁹. Cependant, il faut noter qu'en l'absence d'ionomère, le transport de protons peut devenir un facteur limitant les performances de la pile. Il est donc crucial de comprendre l'influence du transport et de la concentration en protons au sein des Pt/VACNFs sur les processus de surface red-ox. Pour cela nous avons effectué des mesures de voltampérométrie cyclique à différentes concentrations de protons (cf. Tableau 3.2) et diverses vitesses de balayage sans utiliser d'ionomère. La mesure par voltampérométrie cyclique à différentes vitesses de balayage va nous permettre de mettre en évidence l'influence du transport en protons en faisant varier le temps caractéristique de la réaction. Il est important de préciser que nous avons aussi choisi de faire cette étude dans deux électrolytes différents pour ainsi étudier l'influence de leurs anions respectifs sur les CVs (cf. Tableau 3.2).

Pt/VACNFs 1	$[H_2SO_4]$	$[Na_2SO_4]$
$pH = 1,4$	0,1 M	0,1 M
$pH = 2,6$	0,01 M	0,1 M
$pH = 3,6$	0,001 M	0,1 M
$pH = 4,7$	0,0001 M	0,1 M

Pt/VACNFs 2	$[HClO_4]$	$[NaClO_4]$
$pH = 1,0$	0,1 M	-
$pH = 2,0$	0,01 M	0,094 M
$pH = 3,0$	0,001 M	0,096 M
$pH = 3,5$	0,00032 M	0,099 M
$pH = 4,0$	0,0001 M	0,094 M

Tableau 3.2 : Caractéristiques des électrolytes dans lesquels a été réalisée l'étude : type d'électrolyte et concentration de l'électrolyte. Les valeurs de pH correspondent aux valeurs calculées.

3.4.2 Influence de la vitesse de balayage et de la concentration sur les CVs

La Figure 3.4 montre les courbes courant-potentiel (ou CVs) de l'échantillon de **Pt/VACNFs 1** (Figure 3.4 A) et d'une feuille de 1 cm² de Pt polycristallin (Figure 3.4 B) dans l'acide sulfurique et le sulfate de sodium pour une concentration de 0,1 M d'H₂SO₄ + 0,1 M Na₂SO₄ à différentes vitesses de balayage. Nous avons choisi de normaliser le courant par la vitesse de balayage pour mettre en évidence l'influence du transport de protons. En effet, si les courants d'adsorption/désorption (pour une réaction réversible) ne sont pas influencés par le transport, les CVs normalisées par la vitesse de balayage seront superposées quelle que soit la vitesse de balayage. A contrario, elles seront différentes s'il y a une influence du transport en protons. Comme précisé plus haut, les mesures ont aussi été réalisées sur une feuille de Pt polycristallin. En effet, l'objectif est de pouvoir comparer les CVs obtenues sur les couches de

Pt/VACNFs à celles obtenues sur une feuille de Pt polycristallin qui possède une surface plane permettant un transport rapide de la solution vers l'interface de Pt / solution.

Tout d'abord on observe que la forme des CVs correspondant au Pt est en accord avec la littérature, ce qui confirme la propreté de l'électrode et l'électrolyte ²⁰ (cf.2.4.4.1). En effet, entre 0,05 et 0,35 V vs. ERH on retrouve l'adsorption (balayage cathodique) et la désorption (balayage anodique) réversible d'hydrogène (région H_{upd}), puis pour $E > 0,8$ V vs. ERH, la formation des oxydes de Pt (balayage anodique) et un pic à 0,8 V vs. ERH correspondant à la réduction des oxydes de Pt quand on balaye vers les potentiels cathodiques. De plus, aucun pic supplémentaire pouvant correspondre à des impuretés n'est visible.

Comme on peut le voir sur la Figure 3.4 A, pour l'échantillon de Pt/VACNFs, jusqu'à $0,1 \text{ V.s}^{-1}$, les pics correspondant à la région H_{upd} sont clairement définis. Ces observations sont comparables au Pt polycristallin montrées sur la Figure 3.4 B. Cependant, on remarque pour l'échantillon de Pt/VACNFs un changement de la forme des CVs au-dessus de cette vitesse de balayage où l'on observe une distorsion et une atténuation de pics de la région H_{upd} ainsi qu'une atténuation de la formation et réduction des oxydes de Pt à la surface de l'électrode. On peut noter aussi une légère augmentation du courant dans la zone de la double couche associée à une déformation du pic de formation des oxydes à plus haut potentiel lorsque la vitesse de balayage diminue. Nous avons attribué cette dernière remarque à la corrosion du support carboné qui peut être associée à la formation de groupements de surface (oxydes de carbone) ²¹.

pH = 1,4

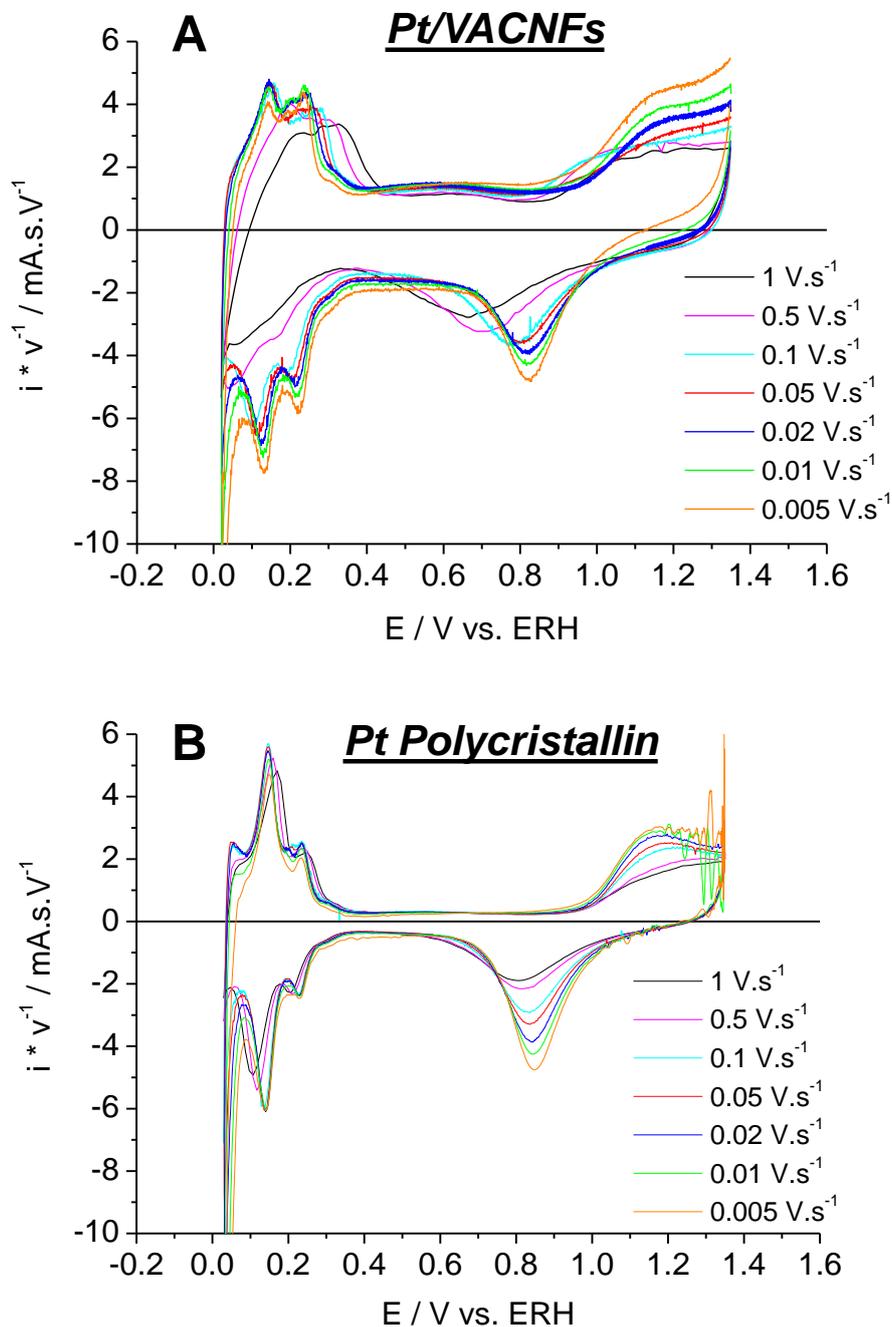


Figure 3.4 Influence de la vitesse de balayage sur les CVs dans 0,1 M H₂SO₄ + 0,1 M Na₂SO₄ pour (A) l'échantillon **Pt/VACNFs 1** ($L = 20 \mu\text{m}$, $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 2,1 \%$, $E\text{ASA} = 1,4 \text{ cm}^2$) et (B) une feuille de 1 cm² de Pt polycristallin. Les courants ont été normalisés par la vitesse de balayage. La correction de la chute ohmique n'a pas été effectuée.

Comme on peut le voir sur la Figure 3.5, la charge résultante de l'intégration des pics d'adsorption des protons en fonction de la vitesse de balayage pour **Pt/VACNFs 1** reste constante comme pour le Pt polycristallin, jusqu'à $0,1 \text{ V.s}^{-1}$ mais chute pour des vitesses supérieures. La surface active des particules de Pt dans nos couches peut donc être bien estimée sur une large gamme de vitesse de balayage dans un électrolyte à $\text{pH} = 1,4$ à partir de l'intégration du courant d'adsorption de H_{upd} , atteignant cependant une limite à partir de $0,1 \text{ V.s}^{-1}$. Ces phénomènes observés ultérieurement sur le même échantillon pour des vitesses de balayage plus faible dans un électrolyte à plus faible concentration seront discutés plus en détails par la suite (cf. ci-dessous page suivante).

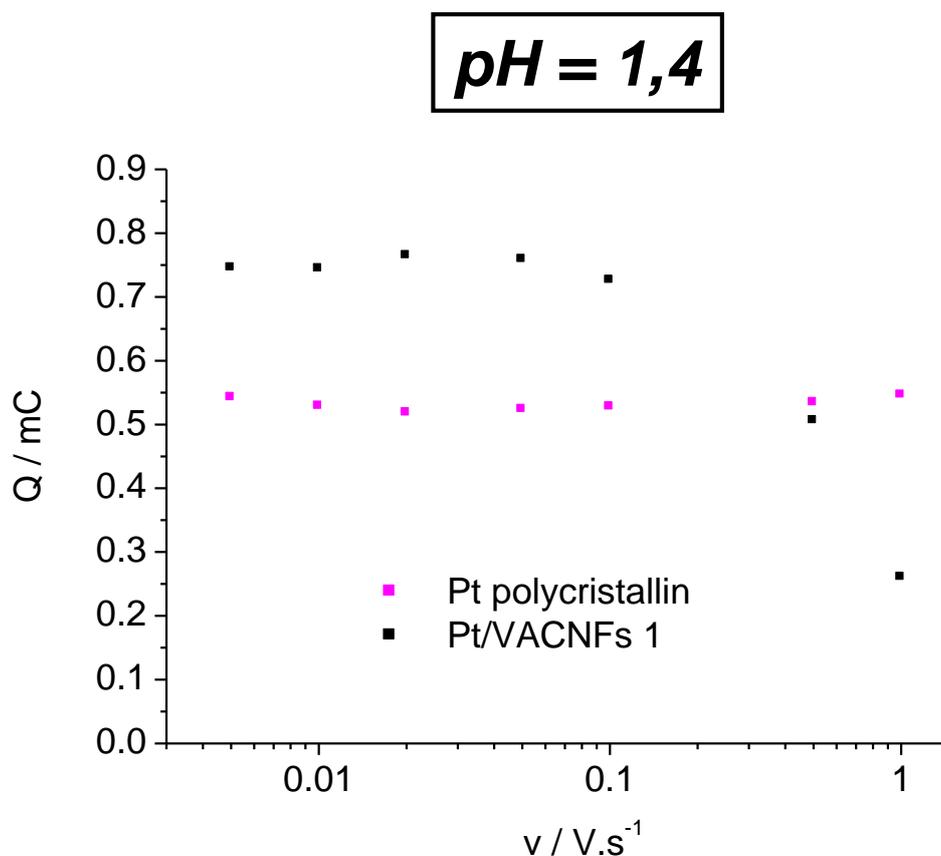


Figure 3.5 Influence de la vitesse de balayage (en échelle logarithmique) sur la charge obtenue par intégration du courant d'adsorption de H_{upd} sur les nanoparticules de Pt pour l'échantillon **Pt/VACNFs 1** ($L = 20 \mu\text{m}$, $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 2,1 \%$, $E\text{ASA} = 1,4 \text{ cm}^2$) et sur la feuille de 1 cm^2 de Pt polycristallin dans $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$.

Si l'on s'intéresse maintenant aux mêmes phénomènes sur les mêmes échantillons mais dans un électrolyte à plus faible concentration ($0,0001 \text{ M d'H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$), on observe un changement important des CVs (cf. Figure 3.6).

pH = 4,7

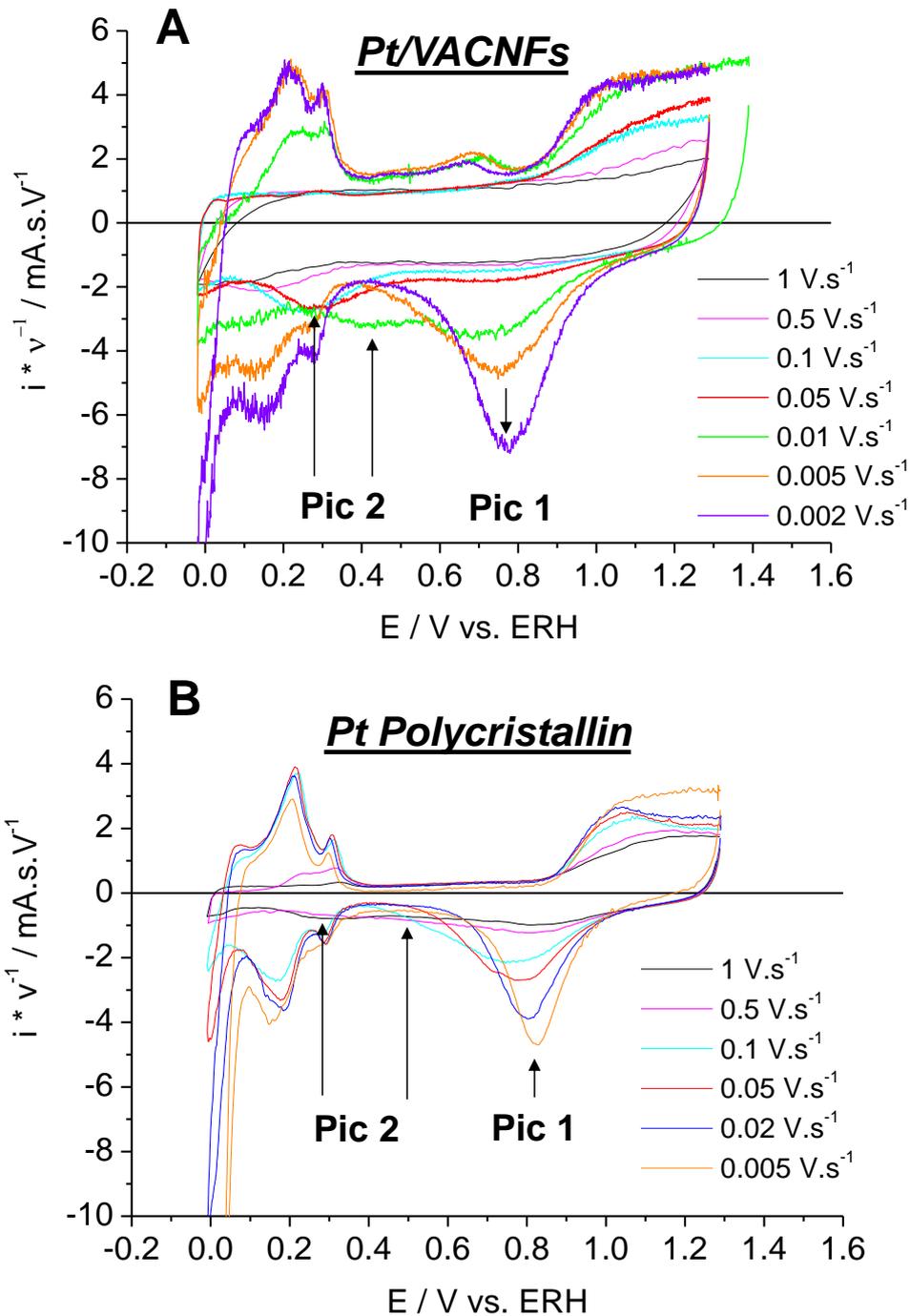
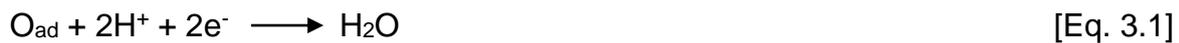


Figure 3.6 : Influence de la vitesse de balayage sur les CVs dans 0,0001 M H_2SO_4 + 0,1 M Na_2SO_4 pour (A) l'échantillon **Pt/VACNFs 1** ($L = 20 \mu\text{m}$, $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 2,1 \%$, $E\text{ASA} = 1,4 \text{ cm}^2$) et (B) une feuille de 1 cm^2 de Pt polycristallin. Les courants ont été normalisés par la vitesse de balayage. La correction de la chute ohmique n'a pas été effectuée. (A) Adaptée de la réf. 22.

Différents phénomènes peuvent être observés sur l'échantillon de **Pt/VACNFs 1** (cf. Figure 3.6.A) :

- Tout d'abord on peut voir que les pics correspondant à la région H_{upd} commencent à être définis seulement à partir d'une faible vitesse de balayage de $0,005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ (courbe orange). Plus la vitesse de balayage est lente, mieux les pics sont définis. Et inversement, quand la vitesse de balayage augmente, on peut voir dès $0,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ une distorsion et une atténuation des pics H_{upd} .

- Ensuite, dans la région oxygène, on peut voir un décalage du pic de désorption (pic 1 à $\sim 0,8 \text{ V vs. ERH}$) vers les potentiels négatifs et le fractionnement en deux pics de la désorption de l'oxygène à relativement basse vitesse de balayage (pic 2 à $0,42 \text{ V vs. ERH}$ à $0,01 \text{ V vs. ERH}$) jusqu'à leur presque totale disparition. En accord avec les précédentes observations sur le Pt polycristallin dans des solutions neutres (sans ajout de l'électrolyte acide, uniquement Na_2SO_4)²³, nous avons attribué le pic 1 à la réduction des oxydes de surface impliquant les ions hydroniums comme source de protons :



Et le pic 2 à la réduction des oxydes de surface impliquant l'eau comme source de protons :



Plus précisément, on remarque que quand la vitesse de balayage augmente, l'amplitude du pic 1 diminue et s'élargit tandis que celle du pic 2 augmente.

Ces différents phénomènes peuvent être expliqués de la façon suivante : à partir d'une certaine vitesse de balayage, le temps caractéristique des mesures devient plus petit que le temps caractéristique de diffusion des protons vers la surface ne laissant donc pas le temps aux protons de diffuser dans la couche pour venir réagir à la surface. Ce phénomène implique un changement de pH local au voisinage de l'électrode affectant les réactions électrochimiques d'adsorption/désorption de surface au niveau cinétique (influence sur le taux de couverture des espèces adsorbées, changement de mécanisme avec le passage d'une réaction impliquant les ions hydroniums comme source de protons à une réaction impliquant l'eau comme source de protons) et thermodynamique (déplacement du potentiel thermodynamique en fonction du pH). Ainsi, concernant la région de formation/réduction des oxydes, plus la vitesse de balayage augmentera, moins les protons auront le temps de diffuser et de participer à la réduction des oxydes de Pt par la réaction [3.1]. La réduction des oxydes de Pt se produira « en relais » par la réaction [3.2] (associé au pic 2) à un potentiel

suffisamment faible associé au pH à l'interface de l'électrode pour que cette réaction se produise.

Comme on peut le voir sur la Figure 3.7, la position du pic 1 ne dépend pas beaucoup de la vitesse de balayage tandis que quand la vitesse de balayage augmente le pic 2 se déplace fortement vers les potentiels négatifs. Bard et al ²⁴ ont quantifié, de façon théorique, une dépendance du potentiel d'apparition du pic avec la vitesse de balayage par un déplacement vers les potentiels négatifs correspondant à une pente de Tafel ($1,15RT/\alpha F$ ou $30/\alpha$ à 25°C) pour une réaction irréversible à un électron et aucune dépendance de la vitesse de balayage pour une réaction quasi-réversible à un électron. Dans notre cas, une pente d'environ 200 mV par décade, trop élevée pour correspondre à une pente de Tafel a été trouvée pour le pic 2 et une pente d'environ 38 mV par décade a été trouvée pour le pic 1. Ces espèces ont donc des propriétés cinétiques différentes de celles qui ont été prédites par Bard et al ²⁴. Ceci traduit la différence entre la réaction impliquant l'eau et les ions hydroniums comme source de protons. Ainsi, la diminution jusqu'à la totale disparition de la région H_{upd} s'explique à la fois par une réduction plus lente des oxydes de Pt dans les profondeurs de la couche catalytique provoquant le blocage de la surface des particules de Pt par les oxydes et par un déplacement du potentiel thermodynamique affecté par les effets de pH local. On peut supposer que la région H_{upd} sera mieux définie en allant plus loin vers les potentiels négatifs, comme il a été observé sur le Pt polycristallin par Liao et al ²⁵ (cf. discussion plus bas).

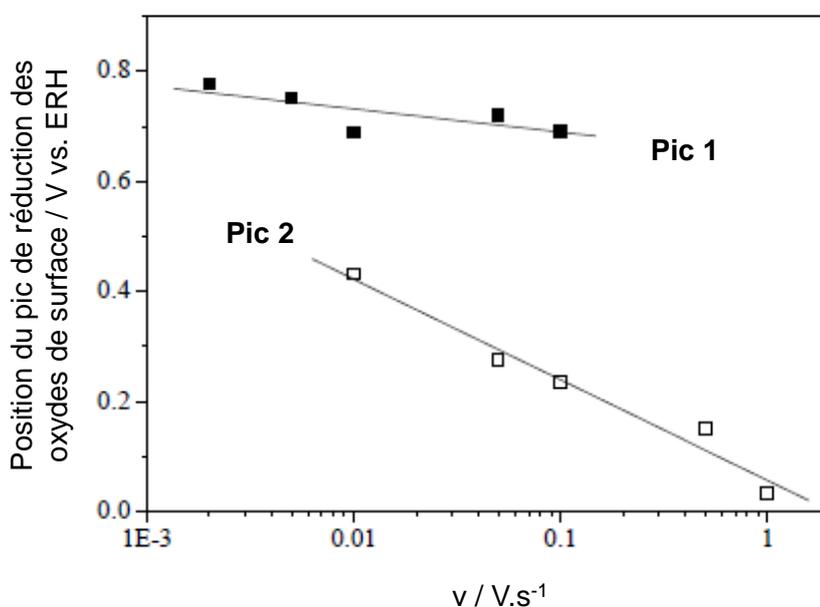


Figure 3.7 : Influence de la vitesse de balayage (en échelle logarithmique) sur la position du pic de réduction des oxydes de surface sur **Pt/VACNFs 1** ($L = 20 \mu\text{m}$, $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 2,1 \%$, $EASA = 1,4 \text{ cm}^2$) dans $0,0001 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$. Adaptée de la réf. 22.

Une conséquence de ces phénomènes dans la couche de VACNFs est une possible mauvaise estimation de la surface active des particules de Pt dans ces couches catalytiques en électrolyte liquide en l'absence d'ionomère, à partir de l'intégration des pics d'adsorption des protons (H_{upd}) pour de fortes vitesses de balayage, voire même relativement faibles (cf. Figure 3.8), ainsi qu'une possible présence de nanoparticules de Pt inactives (particules de Pt oxydées et non réduites à pH local élevé, c'est-à-dire à faible concentration en protons à la surface de l'électrode).

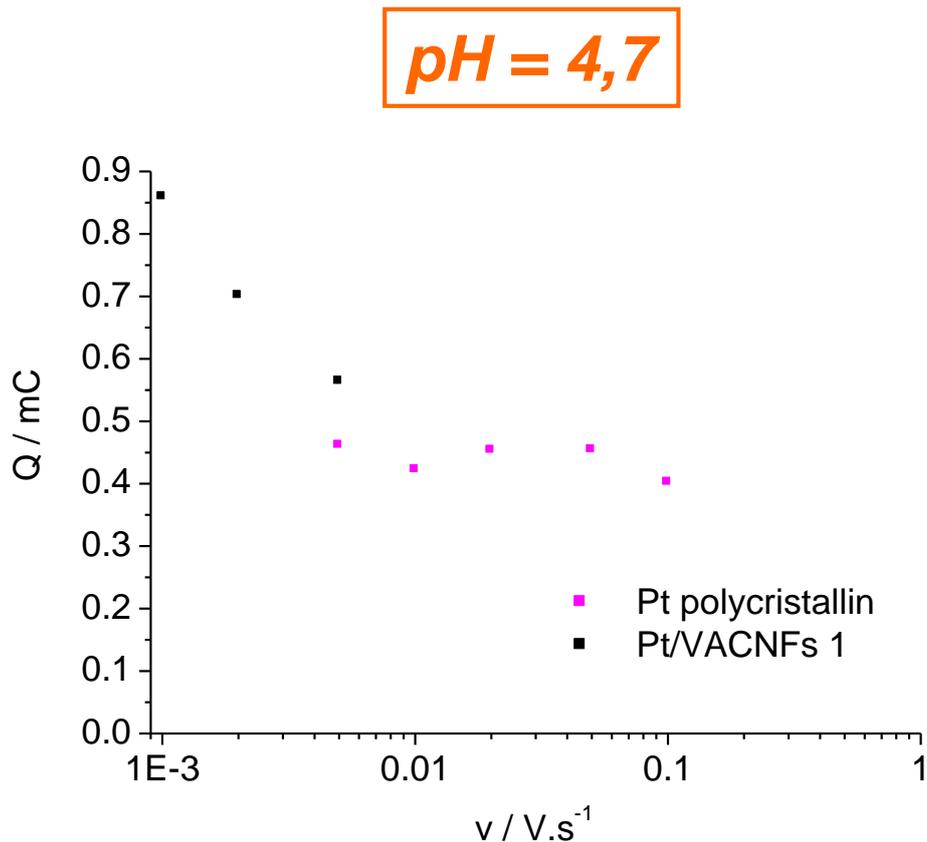


Figure 3.8 : Influence de la vitesse de balayage (en échelle logarithmique) sur la charge obtenue par intégration du courant d'adsorption de H_{upd} sur les nanoparticules de Pt dans l'échantillon **Pt/VACNFs 1** ($L = 20 \mu\text{m}$, $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 2,1 \%$, $EASA = 1,4 \text{ cm}^2$) et sur la feuille de 1 cm^2 de Pt polycristallin dans $0,0001 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$.

Comme on peut le voir sur la Figure 3.6 B pour le Pt polycristallin, le même effet est observé mais pour des vitesses de balayage plus importantes. Le pic 2 fait son apparition à $0,1 \text{ V.s}^{-1}$ et à partir de $0,5 \text{ V.s}^{-1}$ les pics de désorption et adsorption de l'hydrogène tendent à disparaître. Liao et al²⁵ ont aussi observé ce phénomène de fractionnement en deux pics dans $0,0001 \text{ M HClO}_4 + 0,5 \text{ M NaClO}_4$ sur une électrode de Pt polycristallin. Cependant ils n'ont pas observé

d'aussi forte diminution d'amplitude sur les pics correspondant à la région H_{upd} . Ceci peut être attribué au fait que le balayage en potentiel va plus loin vers les potentiels négatifs et/ou par l'influence de l'anion présent dans l'électrolyte²⁶⁻²⁷. Enfin, en faisant tourner l'électrode de 100 à 3600 rpm à une vitesse de balayage constante ($0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) dans le même électrolyte ($0,0001 \text{ M HClO}_4 + 0,5 \text{ M NaClO}_4$), Liao et al²⁵ ont montré une forte influence du transport de matière comme explicité dans notre étude (cf. Annexe 2 Figure A2.1). Tout d'abord, ils ont pu voir que dès 100 rpm, les pics correspondant à la région H_{upd} sont aussi bien définis que dans un électrolyte avec une concentration de $0,1 \text{ M HClO}_4$ (cf. Annexe 3 Figure A3.1). Enfin, ils ont montré que le pic de réduction des oxydes (pic 1) s'élargissait quand la vitesse de rotation diminuait et ont attribué cela au fait qu'à de petites vitesses de rotation et à $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, la consommation des protons au travers de la réaction [3.1] n'est pas complètement compensée par le transport de matière, et par conséquent, la réaction [3.2] se produit en suivant.

La Figure 3.9 nous montre plus précisément l'influence de la concentration en protons (pH intermédiaires étudiés) sur le transport de protons pour Pt/VACNFs à une vitesse de balayage constante. Les mêmes constatations discutées précédemment peuvent être observées. On peut voir tout d'abord dans la région de formation/réduction des oxydes de Pt que le pic 1 s'élargit avec l'augmentation du pH et se déplace vers les potentiels négatifs jusqu'à sa disparition et pour ne plus voir que le pic 2. Ensuite, on peut voir que les pics correspondant à la région H_{upd} diminuent fortement quand le pH est supérieur à 2,6 et disparaissent à $\text{pH} = 4,7$ dès $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. En effet, le flux de protons étant proportionnel à la concentration en protons dans la solution, plus la concentration en protons sera faible, plus le flux de protons dans la couche sera affecté (plus petit), ce qui entraînera par conséquent, lorsque la concentration en protons diminue, l'apparition des effets discutés plus haut à une vitesse de balayage donnée (à partir d'une certaine vitesse de balayage, le temps caractéristique des mesures devient plus petit que le temps caractéristique de diffusion des protons vers la surface).

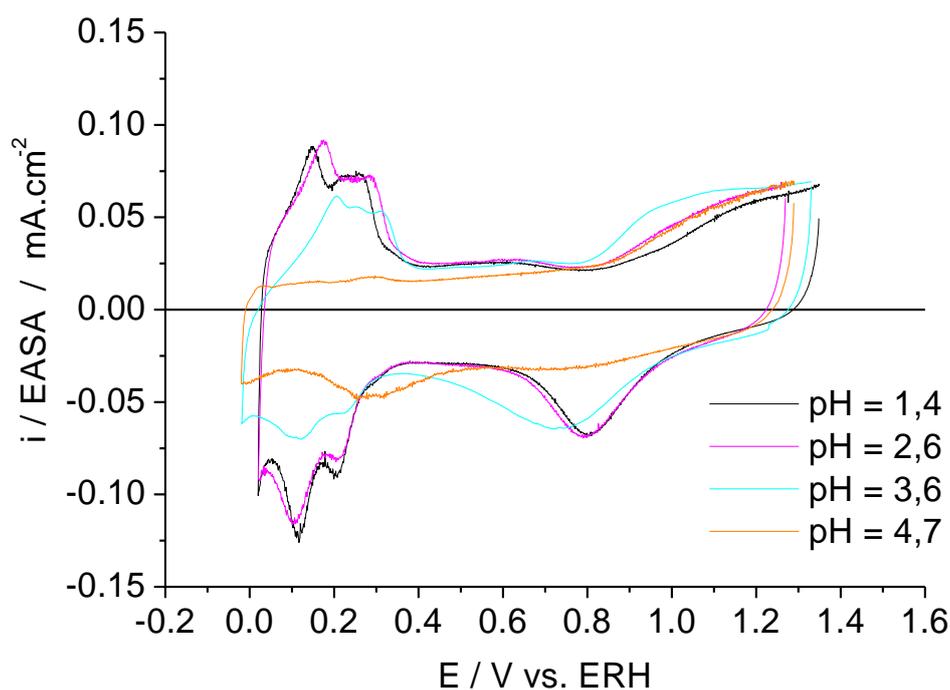


Figure 3.9 : Influence du pH sur les CVs de l'échantillon **Pt/VACNFs 1** ($L = 20 \mu\text{m}$, $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 2,1 \%$, $EASA = 1,4 \text{ cm}^2$) à vitesse de balayage constante de $0,05 \text{ V.s}^{-1}$. Les courants ont été normalisés par l'EASA calculée à partir de l'intégration du courant de désorption de H_{upd} sur les CVs obtenues à $0,005 \text{ V.s}^{-1}$ pour les pH = 1,4, 2,6 et 3,6 et $0,002 \text{ V.s}^{-1}$ pour le pH = 4,7. La correction de la chute ohmique n'a pas été effectuée.

Il a été montré au cours de cette discussion, un effet important du transport et de la concentration en protons sur les processus de surface red-ox dans les couches catalytiques de Pt/VACNFs impliquant des changements de pH local qui affectent les réactions électrochimiques d'adsorption/désorption de surface cinétiquement et thermodynamiquement. H_2SO_4 étant un diacide avec deux constantes d'acidité différentes ($K_{a1} = 10^3$ et $K_{a2} = 10^{-1,9}$) dont la deuxième constante correspond à un acide faible (dissociation de l'acide plus faible), puis les ions sulfates pouvant s'adsorber sur les sites de Pt, nous avons également décidé d'effectuer ces mesures dans l'acide perchlorique (HClO_4) (cf. section suivante) qui est un acide fort monobasique et ainsi montrer que les mêmes phénomènes se retrouvent pour HClO_4 et H_2SO_4 .

3.4.3 Effet de l'anion sur l'influence du pH

La Figure 3.10 montre les CVs de l'échantillon de **Pt/VACNFs 2** dans l'acide perchlorique et le perchlorate de sodium à faible concentration (0,0001 M d' HClO_4 + 0,094 M NaClO_4) et à différentes vitesses de balayage.

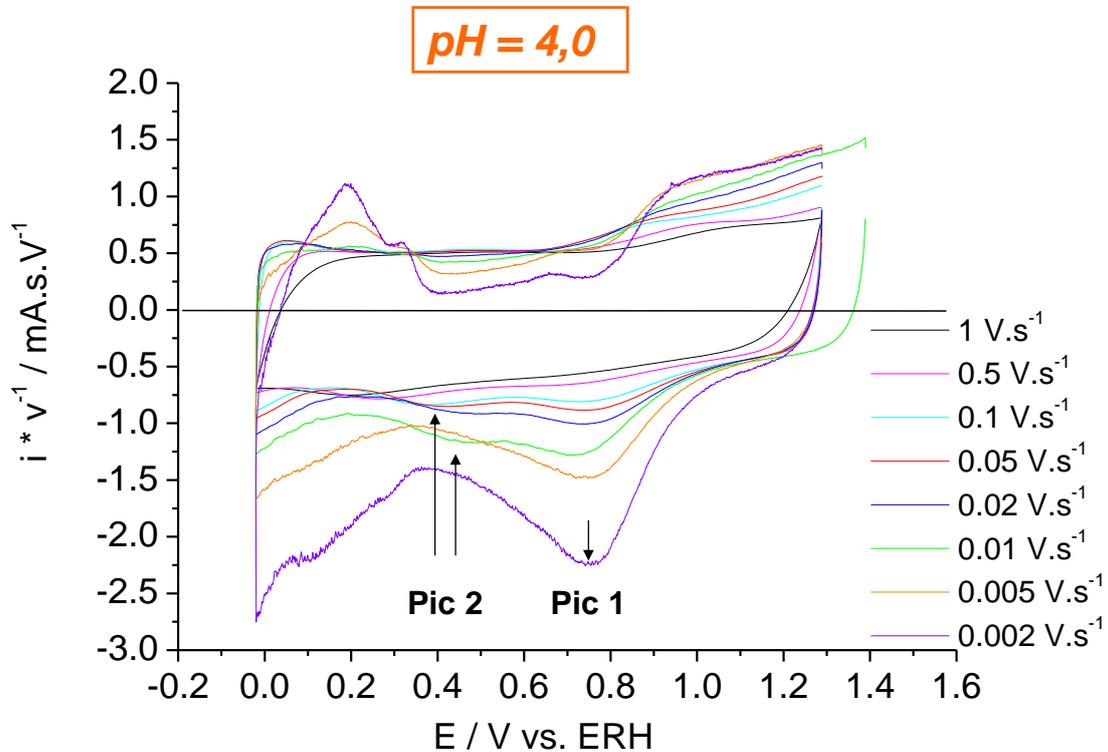


Figure 3.10 : Influence de la vitesse de balayage sur les CVs dans 0,0001 M HClO_4 + 0,094 M NaClO_4 pour l'échantillon **Pt/VACNFs 2** ($L = 8 \mu\text{m}$, $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 3,7 \%$, $EASA = 1,0 \text{ cm}^2$). Les courants ont été normalisés par la vitesse de balayage. La correction de la chute ohmique n'a pas été effectuée.

Comme on peut le voir sur la Figure 3.10, on observe le même comportement dans la région H_{upd} et la région oxygène. Tout d'abord une distorsion, une atténuation jusqu'à la disparition des pics H_{upd} quand la vitesse balayage augmente. Dans ce cas, dès $0,01 \text{ v} \cdot \text{s}^{-1}$ la région H_{upd} a disparu (ceci peut être attribué à une surface active moins importante pour cet échantillon en comparaison à l'échantillon **Pt/VACNFs 1** étudié précédemment dans $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$). Ensuite, un fractionnement en deux pics de la réduction des oxydes de Pt où le pic 2 à $0,01 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ apparaît au même potentiel ($\sim 0,42 \text{ V vs. ERH}$ à $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) que l'étude précédente. On peut noter une distorsion du voltampérogramme quand la vitesse de balayage diminue attribuée à la présence d' O_2 résiduel.

La Figure 3.11 nous montre l'influence de la concentration sur les CVs où le potentiel a été balayé vers des valeurs moins positives. On peut voir similairement à l'étude dans $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ une diminution de la région H_{upd} quand le pH est supérieur à 2 dès $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Concernant la région oxygène on constate l'apparition du pic 2 pour de faibles concentrations en protons, cependant moins visible que dans $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$. En effet, ceci s'explique facilement par le fait que : ayant balayé le potentiel vers des potentiels moins positifs, moins d'oxydes de Pt ont été formés et par conséquent la réaction [3.1] suffit pour réduire les oxydes de Pt.

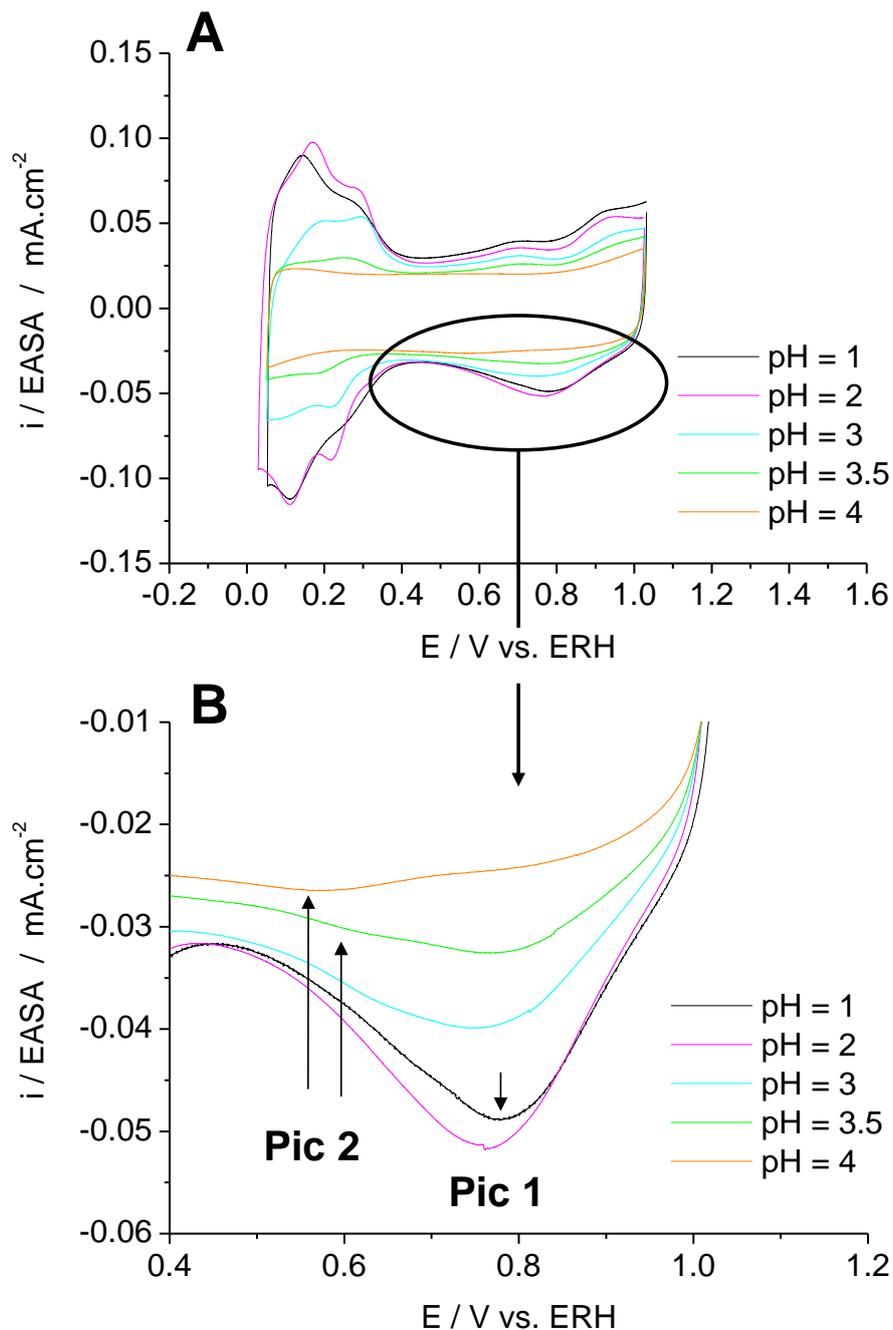


Figure 3.11 : Influence du pH sur les CVs de l'échantillon **Pt/VACNFs 2** ($L = 8 \mu\text{m}$, $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 3,7 \%$, $EASA = 1,0 \text{ cm}^2$) à vitesse de balayage constante de $0,05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. (B) Agrandissement de la partie entourée d'un rond noir sur la figure 3.11 A. Les courants ont été normalisés par l'EASA calculée à partir de l'intégration du courant de désorption de H_{upd} sur la CV obtenue à $0,05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ à $\text{pH} = 1$. La correction de la chute ohmique n'a pas été effectuée.

3.4.4 Conclusion

Nous avons montré que le transport et la concentration en protons jouent un rôle important sur les processus de surface red-ox. Ils impactent le pH local et par conséquent affectent la cinétique et la thermodynamique liées à l'adsorption/désorption de H_{ad} et OH_{ad} . La Figure 3.12 est un résumé combinant les deux paramètres influençant les processus de surface red-ox explicités précédemment. Ces résultats obtenus en électrolyte liquide lors de voltampérométrie cyclique peuvent avoir des conséquences importantes sur les performances en PEMFC dans des conditions de faible concentration en protons dans les couches catalytiques lors des cycles de démarrage/arrêt, les possibles oxydes encore présents sur la surface du Pt risquant de diminuer son activité électrocatalytique dans la réaction de réduction de l'oxygène.

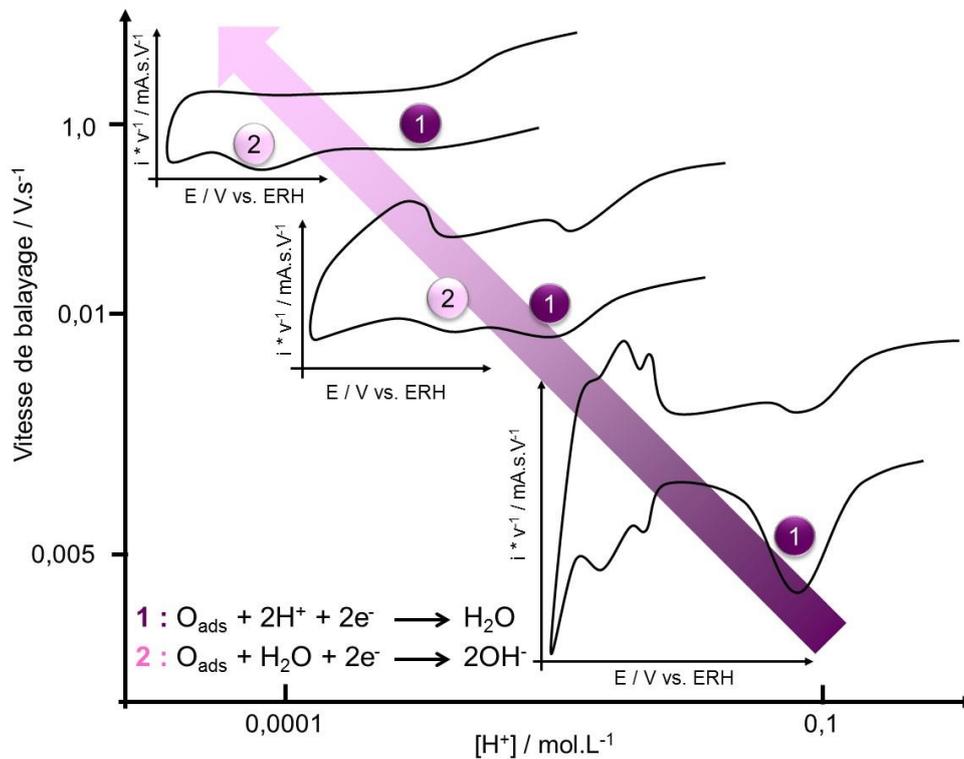


Figure 3.12 : Schéma résumant l'influence de la concentration en protons et de la vitesse de balayage sur les processus de surface red-ox explicités plus précisément précédemment.

3.5 Etude de la réaction de réduction d'oxygène (ORR) par la méthode de disque (RDE) et disque-anneau tournant (RRDE)

Une partie de cette section a donné lieu à la publication « Influence of the proton transport on the ORR kinetics and on the H_2O_2 escape in three-dimensionally ordered electrodes » par M.

Rouhet, S. Bozdech, A. Bonnefont and E.R. Savinova, *Electrochemistry Communications*, 2013, **33**, 111-114²⁸.

3.5.1 Introduction

Comme on a pu le voir précédemment, le transport et la concentration en protons influent de manière importante sur les processus de surface red-ox incluant leur cinétique. L'ORR impliquant les protons a fait l'objet de nombreuses études (cf. 1.3.1.1). Comme précisé plus haut, des quantités excessives de Nafion[®] sont au détriment d'une utilisation efficace du Pt, entravant l'accès d'O₂ à la surface du Pt à la cathode¹². Si les couches minces sont utilisées sans ajout d'ionomère, le transport de protons va se produire dans les pores remplis d'eau¹⁹. Dans ce cas et comme on a pu le voir précédemment un transport de protons lent peut induire des changements significatifs de pH local au niveau des nanoparticules de Pt et durant l'ORR ceci pourrait affecter son mécanisme et sa cinétique. En dépit de leur importance fondamentale et pratique, les études sur l'ORR pour un pH compris entre 3 et 6 restent rares. Liao et al qui ont récemment étudié l'influence du pH dans HClO₄ sur une électrode de Pt polycristallin (cf. Annexe 4 Figure A4.1)²⁵ et Pt (111)²⁹ ont révélé la présence de deux vagues successives pour un pH compris entre 3 et 4 et ont attribué la première à la réaction d'O₂ impliquant les ions hydroniums comme source de protons :



tandis que la seconde correspond à la réaction d'O₂ impliquant l'eau comme source de protons :



Strbac³⁰ a observé la présence de deux vagues dans H₂SO₄ sur une électrode de Pt polycristallin (cf. Annexe 4 Figure A4.2) pour un pH de 3,5 et 4 mais a attribué la présence d'une vague intermédiaire à un changement dans le mécanisme de l'ORR qui passe d'une réduction complète d'O₂ en H₂O (4 électrons échangés) à bas pH (pH = 1) à une réduction incomplète d'O₂ en H₂O₂ (nombre d'électrons échangés inférieur à 4).

Un important effet du pH sur la cinétique de l'ORR laisse penser à une éventuelle influence sur les voies réactionnelles. La formation de H₂O₂ comme intermédiaire de réaction sur le Pt au cours de l'ORR a longtemps été un sujet de controverse étant une préoccupation majeure pour l'application des piles à combustible, car il s'attaque à la membrane électrolytique polymère et aux couches catalytiques, ce qui affecte fortement la durabilité de la PEMFC³¹.

De récentes études (cf. 1.3.1.1) ont clairement mis en évidence que l'ORR sur le Pt se produit via la formation d' H_2O_2 comme intermédiaire de réaction en dessous de 0,8 V vs. ERH, la quantité de celui-ci qui s'échappe des couches augmentant pour des faibles teneurs en Pt ³². De plus, dans une étude réalisée dans notre groupe qui a combiné une étude expérimentale sur l'ORR dans des couches de Pt/VACNFs avec une couverture en Pt variable avec la modélisation mathématique ^{14, 33}, il a été démontré le passage d'une voie réactionnelle « directe » évitant la formation de l'intermédiaire H_2O_2 dominante au-dessus de 0,8 V vs. ERH (faible surtension), à une voie réactionnelle en « série » avec formation de H_2O_2 qui prédomine en dessous de 0,6 V vs. ERH. En effet, comme on peut le voir sur la Figure 3.13, $\text{HO}_{2, \text{ads}}$ peut se dissocier lors d'une étape indépendante du potentiel chimique (étape 4) qui prédomine donc à faible surtension (au-dessus de 0,8 V vs. ERH) et à la formation de H_2O_2 par une étape dépendante du potentiel (étape 3) qui prédomine donc lorsque la surtension augmente (en dessous de 0,6 V vs. ERH).

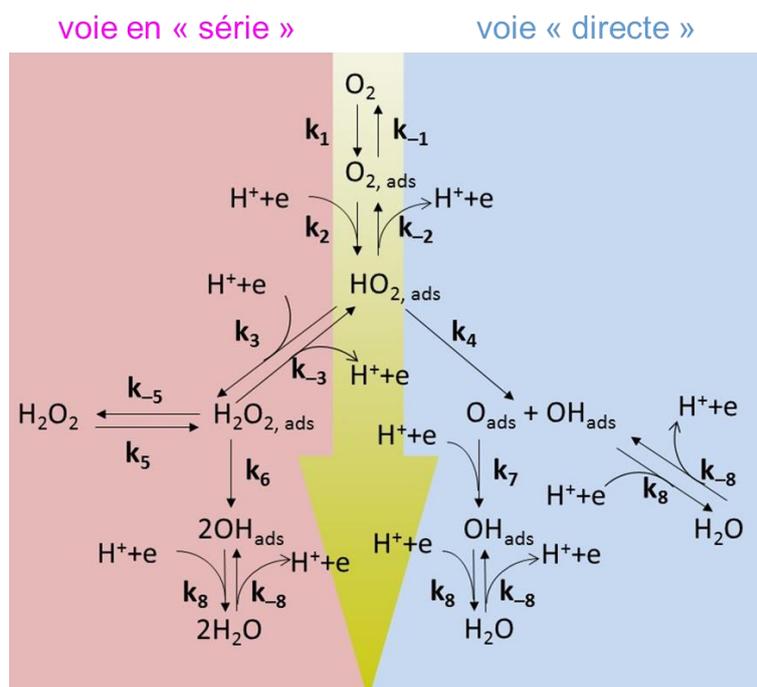


Figure 3.13 : Schéma de réactions suivant la voie réactionnelle « directe » (en bleu) et la voie réactionnelle « en série » (en rose). Adaptée de la réf. 14.

Dans ce travail, nous avons étudié la dépendance de la cinétique de l'ORR ainsi que la formation de H_2O_2 par le pH en combinant une étude expérimentale par la méthode de l'électrode à disque tournant (RDE pour « Rotating Disc Electrode ») et disque-anneau tournant (ou RRDE pour « Rotating Ring Disc Electrode ») avec une modélisation

mathématique. Pour cela, nous avons choisi de faire l'étude dans différentes concentrations en HClO₄ (pH = 1,0, pH = 2,0, pH = 3,0, pH = 3,5 et pH = 4,0) et concentration constante de NaClO₄ (cf. Tableau 3.3) sur les trois échantillons Pt/VACNFs 2, Pt/VACNFs 3 et Pt/VACNFs 4 qui possèdent la même épaisseur de couche mais différentes surfaces électrochimiquement actives (cf. Tableau 3.1) pour ainsi étudier l'influence du pH pour différentes quantités de Pt sur la cinétique de l'ORR et sur la quantité de H₂O₂ détectée à l'anneau. Les paramètres utilisés pour la modélisation seront précisés plus tard dans la partie qui lui sera consacrée (cf. 3.5.4).

Il est important de préciser que les études ont été réalisées dans HClO₄. En effet il a été montré que l'adsorption des (bi)sulfates ont un effet important sur l'activité de l'ORR. Par exemple, l'étude de l'ORR sur du Pt/Vulcan dans H₂SO₄ et HClO₄ réalisée par Paulus et al a montré que les densités de courant obtenues dans 0,5 M de HClO₄ entre 0,9 et 0,75 V vs. ERH sont deux à quatre fois plus élevées que dans 0,5 M de H₂SO₄³⁴⁻³⁶. Ruvinskiy et al ont aussi observé lors d'une étude par la méthode RRDE de l'ORR sur Pt/VACNFs un déplacement vers les potentiels négatifs des voltampérogrammes du disque obtenus dans 0,1 M de H₂SO₄ comparé à 0,1 M HClO₄, ainsi qu'une augmentation du H₂O₂ détecté à l'anneau

37.

	[HClO ₄]	[NaClO ₄]	Résistance de la solution entre WE et RE
pH = 1,0	0,1 M	-	32 Ω
pH = 2,0	0,01 M	0,094 M	94 Ω
pH = 3,0	0,001 M	0,096 M	118 Ω
pH = 3,5	0,00032 M	0,099 M	130 Ω
pH = 4,0	0,0001 M	0,094 M	130 Ω

Tableau 3.3 : Caractéristiques des électrolytes dans lesquels a été réalisée l'étude et résistance de la solution mesurée par spectroscopie d'impédance à une fréquence de 10⁴ Hz.

3.5.2 Etude par RDE de l'influence du pH sur la cinétique de l'ORR

❖ pH = 1 :

La Figure 3.14 nous montre la courbe du courant de réduction de l'oxygène normalisé par la surface géométrique de l'électrode du **Pt/VACNFs 2** pour différentes rotations et à pH = 1. La forme des courbes est en accord avec la littérature^{25-26, 37-40} : trois régions sont distinguées : (1) à hauts potentiels (ou basses surtensions) où la réaction de réduction est limitée uniquement par la cinétique et ne dépend donc pas de la vitesse de rotation. Dans cette région, plus la cinétique de réaction de réduction sera rapide, plus le potentiel de début de réaction (« onset ») sera positif (ou plus petite sera la surtension) ; (2) quand le potentiel diminue (ou la surtension augmente) la réaction est limitée à la fois par la cinétique et le transport de matière ; et (3) à bas potentiels, la réaction de réduction est limitée uniquement par la diffusion de l'oxygène.

Sur cette figure (cf. Figure 3.14) on peut voir que le potentiel de début de réaction (~0,9 % du courant limité par la diffusion à une rotation de 1600 rpm et une vitesse de balayage de 0,01 V.s⁻¹) est de ~ 1,02 V vs. ERH, ce qui est supérieur à celui reporté dans la littérature pour le Pt polycristallin (~ 0,95 V vs. ERH à 1600 rpm et 0,02 V.s⁻¹ dans l'étude de Paulus et al³⁹ et ~ 0,95 V vs. ERH à 1600 rpm et 0,05 V.s⁻¹ dans l'étude de Liao et al²⁵). Il en est de même dans la région où la réaction est limitée par la cinétique et le transport de matière. En effet, ceci est dû à une quantité de Pt plus importante (cf. Tableau 3.1) et donc un nombre de sites actifs de Pt plus important pour l'ORR entre 0,8 et 1,03 V vs. ERH⁸.

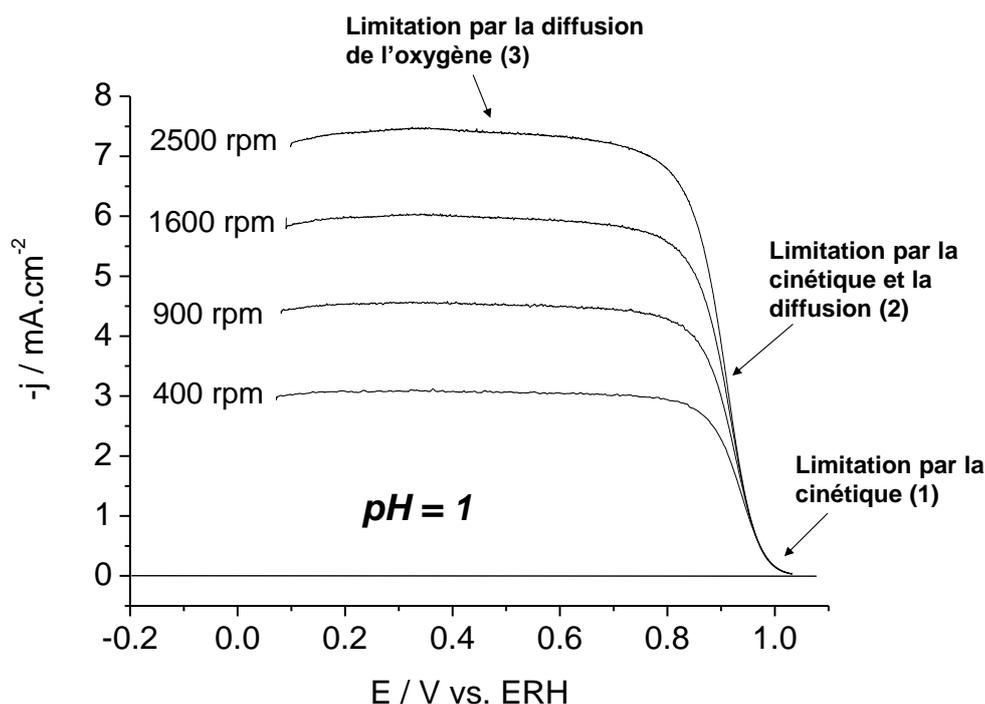


Figure 3.14 : Densités de courant du disque normalisées par la surface géométrique de l'électrode pour le balayage vers les potentiels positifs obtenues par la méthode RDE (cf. 2.4.5) à différentes rotations pour **Pt/VACNFs 2** ($L = 8 \mu\text{m}$, $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 3,7 \%$, $EASA = 1,0 \text{ cm}^2$) dans $0,1 \text{ M HClO}_4$ et $0,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. L'échelle des potentiels a été corrigée de la chute ohmique. Les courants du disque ont été corrigés des courants mesurés sous N_2 .

L'équation de Koutecky-Levich (cf. Eq. 2.26 dans la section 2.4.5.1) a été utilisée pour deux potentiels : $E = 0,5 \text{ V}$ et $0,9 \text{ V}$ vs. ERH (en rouge et noir respectivement sur la Figure 3.15). A $E = 0,5 \text{ V}$ vs. ERH, on peut voir que l'ordonnée à l'origine est très proche de 0 et que la pente est très proche de la pente théorique obtenue pour $n = 4 e^-$ (avec n le nombre d'électrons impliqués dans la réaction de réduction de l'oxygène) (cf. Eq. 2.25 dans la section 2.4.5.1), ce qui confirme qu'à ce potentiel la réaction de réduction n'est limitée que par la diffusion de l'oxygène. Il est important de préciser que la pente théorique a été calculée avec les valeurs suivantes (dans $0,1 \text{ M}$ de HClO_4 pour une température de 20°C et une pression de 1 atm) : $0,196 \text{ cm}^2$ pour la surface géométrique de l'électrode, $96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour la constante de Faraday, $1,67\cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ pour le coefficient de diffusion de l'oxygène⁴¹, $1,38\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour la concentration de O_2 dans l'électrolyte saturé en O_2 ⁴¹, et $8,93\cdot 10^{-3} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ pour la viscosité cinématique de l'électrolyte HClO_4 $0,1 \text{ M}$ ⁴². Pour pouvoir accéder à l'activité spécifique du matériau de l'électrode et la comparer aux différentes couches catalytiques dont

l'architecture est ordonnée, nous avons déterminé la valeur de la densité de courant j_k à 0,9 V vs. ERH (cf. Figure 3.15). Nous avons trouvé une activité spécifique de $1,4 \text{ mA.cm}^{-2}_{\text{Pt}}$ à 0,9 V vs. ERH.

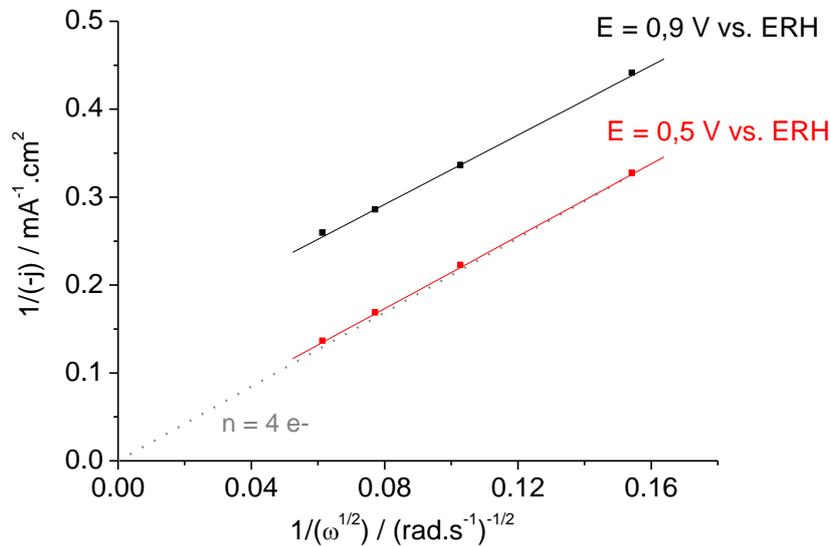


Figure 3.15 : Graphique de Koutecky-Levich pour **Pt/VACNFs 2** ($L = 8 \mu\text{m}$, $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 3,7 \%$, $EASA = 1,0 \text{ cm}^2$) à $E = 0,9 \text{ V vs. ERH}$ et $E = 0,5 \text{ V vs. ERH}$ obtenu à partir des données de la Figure 3.14.

Comme on peut le voir sur la Figure 3.16 (adaptée de la Figure 1.6 dans la section 1.3.3.2), cette activité spécifique pour nos couches de Pt/VACNFs est environ deux fois plus importante que le Pt/C et est comparable au Pt/NSTFs qui a montré de réelles performances en pile à combustible (cf. 1.3.3.2). On peut noter que, lors d'une étude précédente réalisée dans notre groupe, Ruvinskiy et al⁸ ont observé une amélioration plus importante de cette activité entre les couches de Pt/VACNFs et le Pt/C (facteur de trois) dans H_2SO_4 pour de plus faibles quantités de Pt. Ceci peut s'expliquer par une diminution de l'efficacité d'utilisation du Pt quand la teneur en Pt augmente (nombre de sites actifs).

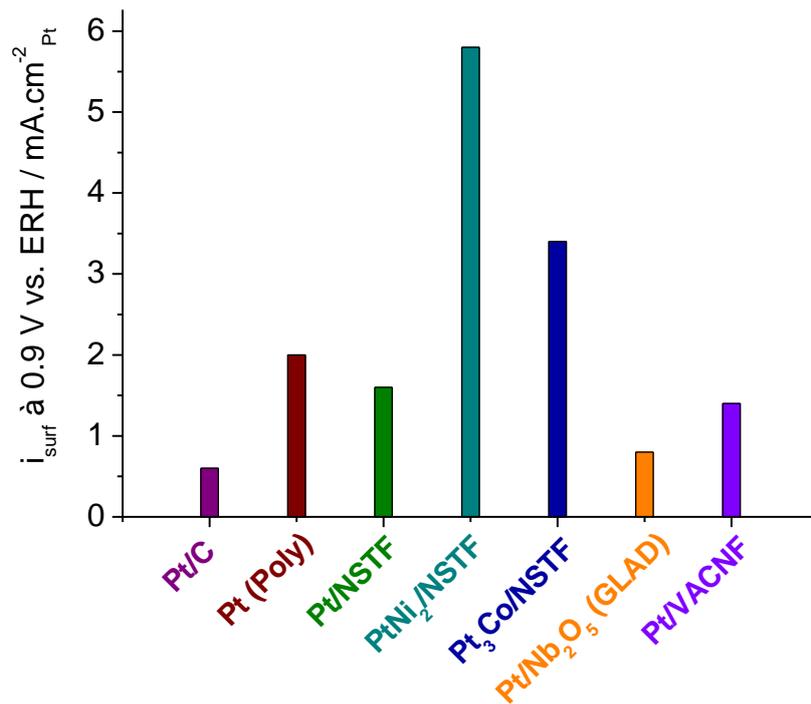


Figure 3.16 : Activités spécifiques de l'ORR mesurées dans HClO₄ 0,1 M à 0,9 V vs. ERH et 293K pour différentes couches catalytiques ordonnées à base de Pt. Les données pour le Pt/C, Pt polycristallin, Pt/NSTF, PtNi/NSTF, et PtCo/NSTF ont été adaptées de la réf. 43. Les données pour le Pt/Nb₂O₅ préparé par GLAD et Pt/VACNF sont extraites des réf. 44 et 28 respectivement. Adaptée de la réf. 45.

❖ Influence du pH :

La Figure 3.17 nous montre la courbe du courant de réduction de l'oxygène pour le balayage vers les potentiels positifs normalisé par la surface géométrique de l'électrode obtenue par RDE pour cinq pH différents pour l'échantillon **Pt/VACNFs 2**.

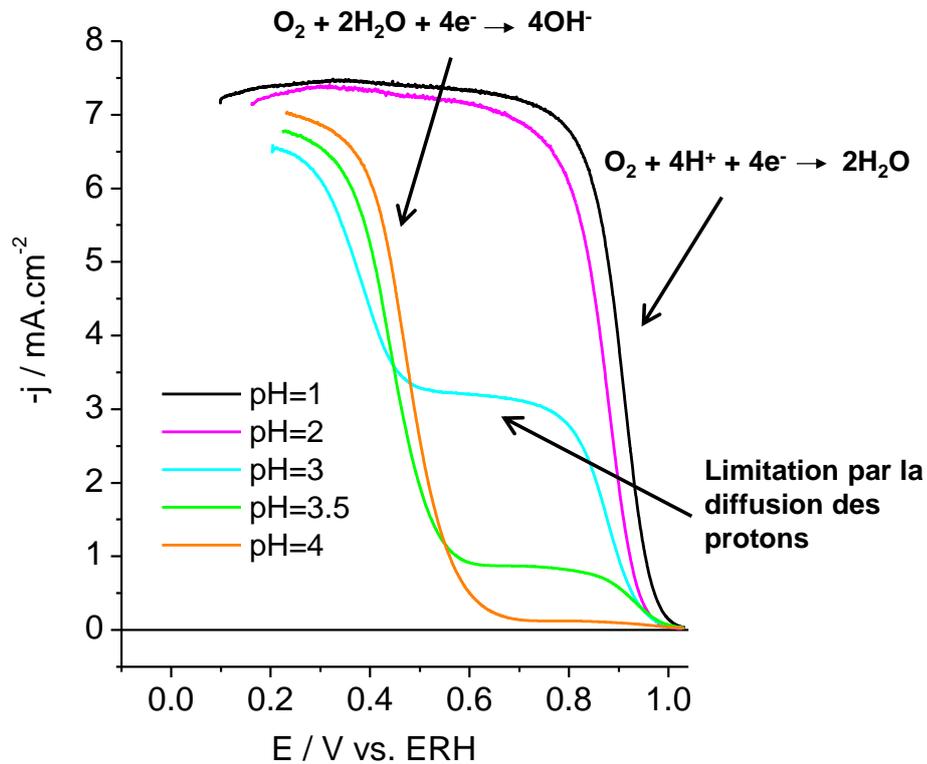


Figure 3.17 : Densités de courant du disque pour l'échantillon **Pt/VACNFs 2** ($L = 8 \mu\text{m}$, $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 3,7 \%$, $EASA = 1,0 \text{ cm}^2$) normalisées par la surface géométrique de l'électrode pour le balayage vers les potentiels positifs en fonction du pH. L'échelle des potentiels a été corrigée de la chute ohmique. Les mesures ont été réalisées à une vitesse de rotation de 2500 rpm et une vitesse de balayage de $0,01 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. Les courants du disque ont été corrigés des courants mesurés sous N_2 .

Plusieurs effets du pH sur l'ORR sont visibles. Tout d'abord, quand le pH de la solution augmente, on observe un effet sur la cinétique de réduction de l'oxygène : la première vague correspondant à la cinétique de l'ORR est déplacée vers les potentiels négatifs mettant en évidence que l'étape cinétiquement déterminante dépend de la concentration en protons et donc implique un transfert de protons couplé à un transfert d'électron⁴⁶⁻⁴⁷. Cet effet n'a pas été observé par Liao et al²⁵ et Strbac³⁰ sur une électrode de Pt polycristallin mais observé par Damjanovic et al⁴⁶. Il faut cependant préciser que notre échantillon montrant de plus hauts courants dus à une quantité de Pt plus importante que le Pt polycristallin le rend plus

approprié pour des études d'influence du pH sur les mécanismes de l'ORR et nous permet de mettre en évidence un déplacement de la première vague de l'ORR (environ 40 mV entre pH = 1 et pH = 2 pour une densité de courant de 3 mA.cm⁻²) et donc un effet du pH sur la cinétique de la réaction. Le courant limité par la diffusion de l'oxygène à pH = 2 est sensiblement le même qu'à pH = 1 (environ 7,3 mA.cm⁻²). Une autre caractéristique remarquable est la présence d'un plateau intermédiaire (en accord avec la littérature^{25, 29} -cf. Annexe 4 Figure A4.1-), qui apparaît à pH ≥ 3 entre 0,8 et 0,5 V vs. ERH où le plateau correspondant au courant limité par la diffusion de l'oxygène est normalement atteint à de plus basses valeurs de pH. Comme on peut le voir sur la Figure 3.18, il existe une relation linéaire entre le courant sur ce plateau et la concentration en protons de la solution qui indique que le courant correspondant à ce plateau correspond à l'ORR limité par la diffusion des protons.

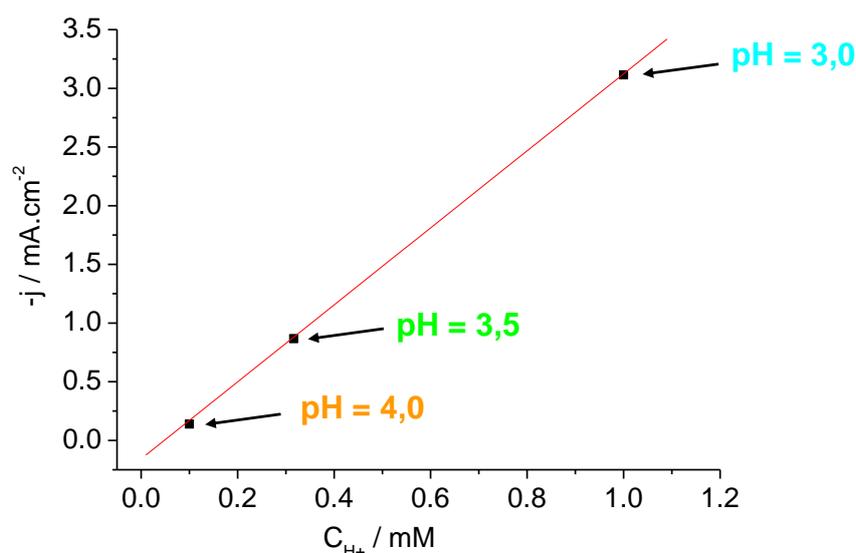


Figure 3.18 : Dépendance de la densité de courant correspondant au plateau intermédiaire au pH de la solution.

En accord avec la littérature^{25, 29} la première vague de l'ORR et le plateau intermédiaire sont suivis par une seconde vague à environ 0,55 V vs. ERH à pH= 3, 0,62 V vs. ERH pour pH = 3,5 et 0,68 V vs. ERH pour pH = 4 qui est attribuée à la réduction de l'oxygène avec l'eau comme source de protons (cf. Eq. 3.4) ne dépendant pas de la concentration en protons. Il est important de noter que le potentiel d'apparition de la seconde vague à pH = 4 est en accord avec le potentiel d'apparition du pic 2 (0,55 V vs. ERH) que l'on a attribué à la réduction des

oxydes de Pt impliquant l'eau observé précédemment sur la CV dans les mêmes conditions (cf. 3.4.2 et 3.4.3 et Figure 3.10). Pour être plus précis, l'apparition de la deuxième vague est déplacée d'environ 0,20 V vs. ERH vers les potentiels négatifs par rapport à la fin de la première vague ou l'apparition du plateau intermédiaire. On pourrait cependant penser que quand les protons sont consommés par la réaction [3.3], la réaction [3.4] impliquant les molécules d'eau comme source de protons devrait tout de suite avoir lieu. On remarque enfin que quand le potentiel diminue, on peut voir que la seconde vague à pH = 3,5 croise la vague à pH = 3 et que la seconde vague à pH = 4 croise successivement les vagues à pH = 3,5 et pH = 3,0. L'échelle des potentiels ayant été tracée versus ERH, on peut supposer (comme expliqué dans la section 3.4) que les effets ci-dessus observés peuvent être dus à un changement de pH local (concentration en protons faible à la surface de l'électrode) pouvant influencer sur le transfert de charge au niveau cinétique (réduction des oxydes de Pt plus difficile) et thermodynamique ainsi qu'engendrer un blocage des nanoparticules de Pt par des oxydes. Pour une meilleure compréhension, ces effets seront discutés par la suite à l'aide d'un modèle mathématique (cf. section 3.5.4).

❖ Influence de la surface de Pt électrochimiquement active (ou « EASA ») :

Les mêmes mesures représentées sur la Figure 3.20 ont été réalisées sur les échantillons **Pt/VACNFs 3** (cf. Figure 3.20 A) et **Pt/VACNFs 4** (cf. Figure 3.20 B) qui ont la même épaisseur de couche mais différentes valeurs de surfaces de Pt électrochimiquement actives par rapport à l'échantillon **Pt/VACNFs 2** ($EASA\ 2 > EASA\ 3 > EASA\ 4$) (cf. Tableau 3.1).

Si l'on compare les trois échantillons (par exemple à pH = 1 : cf. Figure 3.19), on peut voir que la diminution de l'EASA résulte en un déplacement des courbes vers les potentiels négatifs accompagné d'une diminution du courant et que ce phénomène est accentué pour l'échantillon **Pt/VACNFs 4**. Ceci est en accord avec les précédentes études réalisées dans notre groupe^{8, 33} qui ont montré à l'aide d'un modèle mathématique qu'à haute surtension, pour de faibles quantités de Pt, le courant n'était pas seulement limité par le transport de matière mais aussi par l'adsorption d'O₂ sur un faible nombre de sites de Pt.

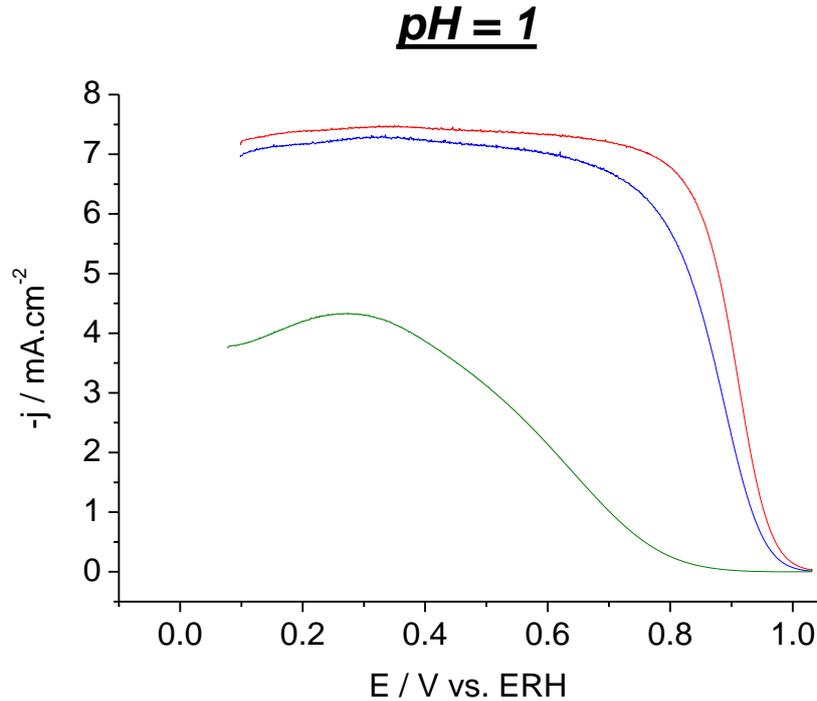


Figure 3.19 : Influence de l'EASA sur les courbes RDE de l'ORR. Les mesures ont été réalisées dans HClO_4 10^{-1} M pour **Pt/VACNFs 2** ($L = 8 \mu\text{m}$, $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 3,7 \%$, $EASA = 1,0 \text{ cm}^2$), **Pt/VACNFs 3** ($L = 8 \mu\text{m}$, $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 2,4 \%$, $EASA = 0,67 \text{ cm}^2$) et **Pt/VACNFs 4** ($L = 8 \mu\text{m}$, $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 0,11 \%$, $EASA = 0,03 \text{ cm}^2$) à une vitesse de rotation de 2500 rpm et une vitesse de balayage de $0,01 \text{ V.s}^{-1}$. Les densités de courant du disque ont été normalisées par la surface géométrique de l'électrode pour le balayage vers les potentiels positifs. L'échelle des potentiels a été corrigée de la chute ohmique. Les courants du disque ont été corrigés des courants mesurés sous N_2 .

Ensuite, quand le pH augmente on peut voir qualitativement les mêmes phénomènes qui ont été auparavant observés confirmant les résultats précédemment obtenus : le déplacement de la première vague vers les potentiels négatifs, le plateau intermédiaire pour un $\text{pH} \geq 3$ et la seconde vague. Ensuite, on peut voir que pour une très faible quantité de Pt (**Pt/VACNFs 4**) (cf. Figure 3.20 B), le plateau correspondant au courant limité par la diffusion de l'oxygène n'est pas atteint. Comme précisé précédemment, ceci est dû au fait que le nombre de sites actifs de Pt pour l'adsorption d' O_2 est moins important à cause d'une faible quantité de Pt.

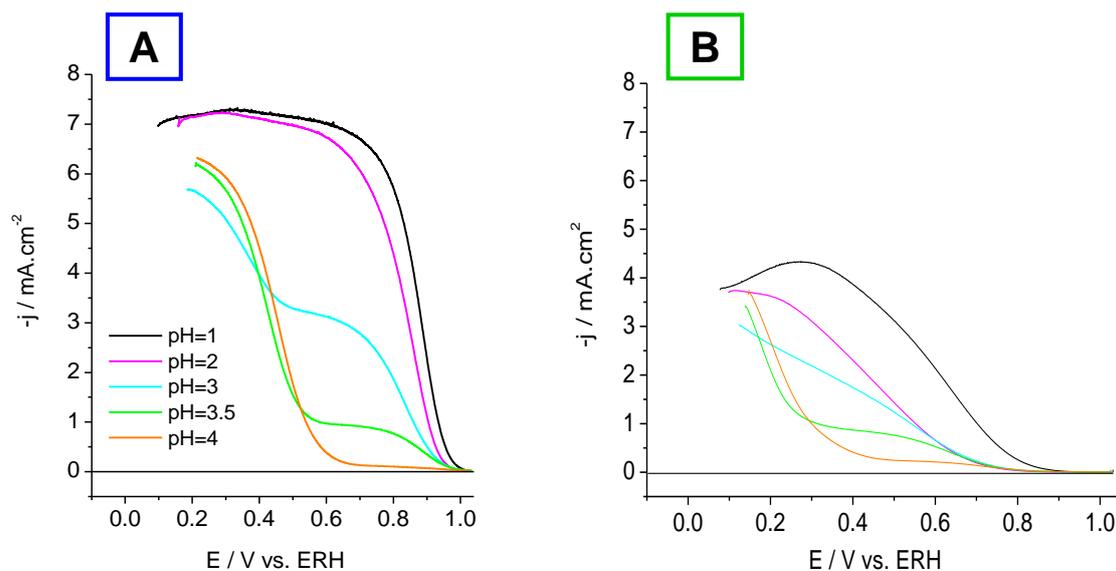


Figure 3.20 : Densités de courant du disque pour (A) **Pt/VACNFs 3** et (B) **Pt/VACNFs 4** avec la même épaisseur de couche ($8 \mu\text{m}$) et différent recouvrement en Pt ($\Gamma_{\text{Pt exp}} = 2,4 \%$ et $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 0,11 \%$ respectivement) normalisées par la surface géométrique de l'électrode pour le balayage vers les potentiels positifs en fonction du pH. L'échelle des potentiels a été corrigée de la chute ohmique. Les mesures ont été réalisées à une vitesse de rotation de 2500 rpm et une vitesse de balayage de $0,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Les courants du disque ont été corrigés des courants mesurés sous N_2 .

Il est important de noter que les mêmes effets discutés dans cette section ont été observés pour les mesures réalisées à d'autres vitesses de rotation. Celles-ci sont présentées en Annexe 6 Figure A6.1.

3.5.3 Etude par RRDE de l'influence du pH sur la fraction de H_2O_2 qui s'échappe de la couche catalytique

Comme précisé précédemment, la formation de H_2O_2 comme intermédiaire de réaction sur le Pt au cours de l'ORR a longtemps été un sujet de controverse, étant une préoccupation majeure pour l'application des piles à combustible, car il s'attaque à la membrane électrolytique polymère et aux couches catalytiques, ce qui affecte fortement la durabilité de la PEMFC³¹. La Figure 3.21 montre les courants à l'anneau normalisés par la surface géométrique de l'électrode et le coefficient de collection (cf. 2.4.6.2) (Figure 3.21 A', B' et C') et le pourcentage de H_2O_2 détecté à l'anneau (Figure 3.21 A'', B'' et C'') pour les échantillons **Pt/VACNFs 2 (A, A', A'')**, **Pt/VACNFs 3 (B, B', B'')** et **Pt/VACNFs 4 (C, C', C'')**,

C'') qui ont une même épaisseur de couche mais une EASA en Pt différente (1,0 cm², 0,67 cm² et 0,03 cm², respectivement) et un taux de recouvrement en Pt différent ($\Gamma_{\text{Pt exp}} = 3,7 \%$, $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 2,4 \%$ et $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 0,11 \%$, respectivement). Les courants du disque normalisés par la surface géométrique sont montrés pour comparaison (cf. Figure 3.21 A, B, C). Il est important de noter que le courant à l'anneau de Pt est proportionnel à la quantité d'H₂O₂ qui s'échappe de la couche catalytique de Pt/VACNFs (cf. 2.4.6.2).

Tout d'abord, on remarque que le courant à l'anneau ainsi que le pourcentage de H₂O₂ détecté à l'anneau augmente quand l'EASA diminue (EASA **4** < EASA **3** < EASA **2**) avec essentiellement une quantité bien plus importante pour **Pt/VACNFs 4** quel que soit le pH (cf. Figure 3.21). Ceci est en accord avec les études réalisées précédemment dans notre groupe où Ruvinskiy et al.^{14, 33, 37} ont montré sur des couches de Pt/VACNFs qu'une diminution du nombre de sites de Pt résulte en une plus forte probabilité que H₂O₂ s'échappe de la couche sans se réadsorber. Des résultats similaires ont été observés pour de faibles quantités de Pt sur du Pt/C⁴⁸ et sur des réseaux de nanostructures de Pt/GC³². La détection de H₂O₂ quel que soit le pH confirme un mécanisme « en série » en dessous de 0,8 V vs. ERH. Ensuite, ce que l'on peut observer sur **Pt/VACNFs 4** est une diminution du pourcentage de H₂O₂ détecté à l'anneau quand le pH augmente, moins de protons étant disponibles pour la réaction. Ceci n'est pourtant pas le cas pour **Pt/VACNFs 2** et **Pt/VACNFs 3**.

Pour mieux comprendre le mécanisme de l'ORR, nous avons décidé de nous concentrer sur l'analyse de l'influence du pH sur la quantité de H₂O₂ détectée à l'anneau (et courant à l'anneau) pour **Pt/VACNFs 3** avec un taux de recouvrement en Pt plus important ($\Gamma = 2,4 \%$) que **Pt/VACNFs 4** ($\Gamma = 0,11 \%$) (cf. Figure 3.21 B, B', B'').

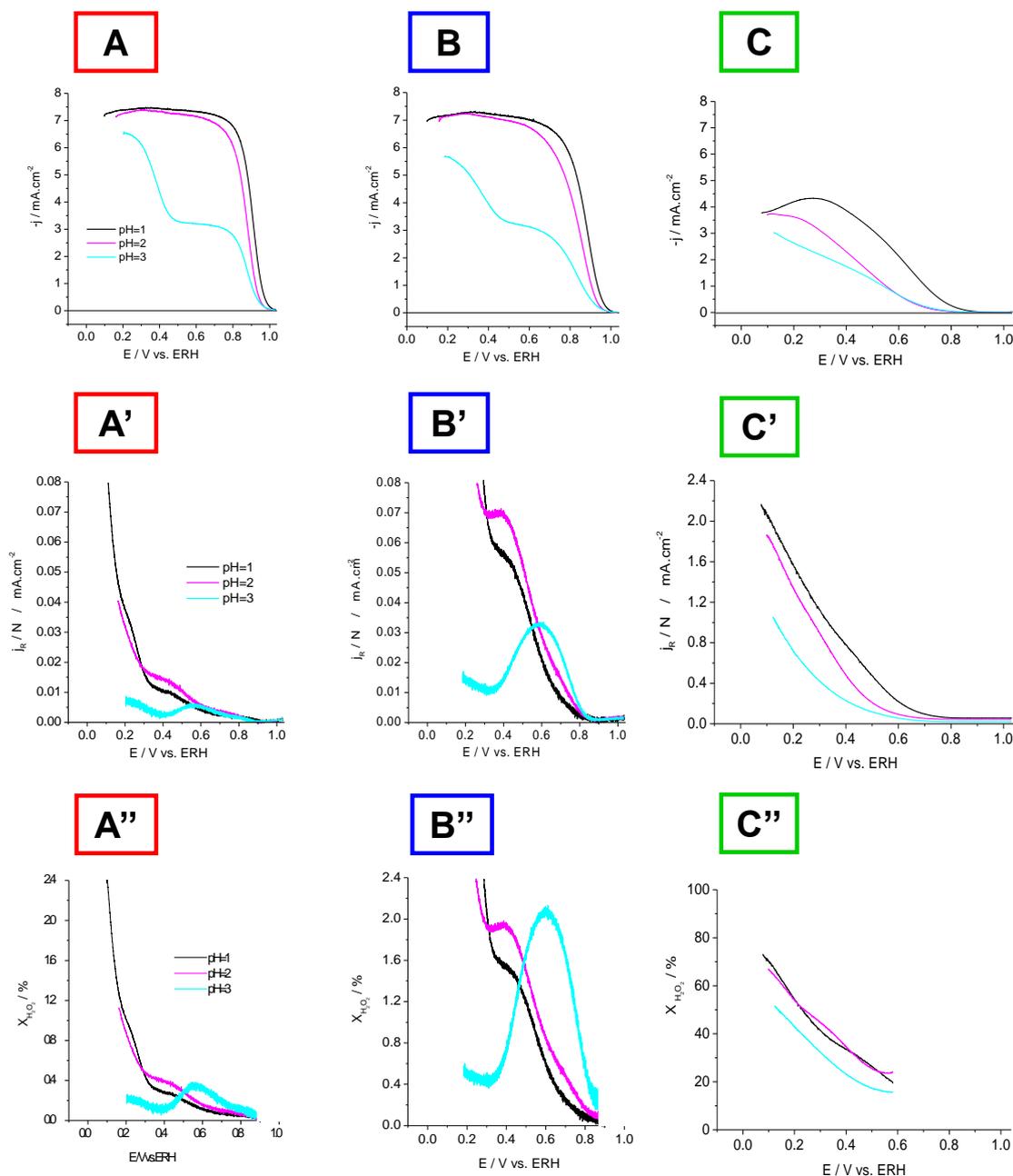


Figure 3.21 : Influence du pH et de la quantité de Pt sur la quantité de H_2O_2 qui s'échappe de la couche catalytique sur les échantillons (A', A'') **Pt/VACNFs 2**, (B', B'') **Pt/VACNFs 3** et (C', C'') **Pt/VACNFs 4** avec la même épaisseur de couche mais différentes EASA (1,0, 0,67 et 0,03 cm^2 , respectivement). (A', B' et C') Courants à l'anneau normalisés par la surface géométrique de l'électrode et le coefficient de collection; (A'', B'' et C'') Pourcentage de H_2O_2 détecté à l'anneau (cf. 2.4.6.2 pour le calcul); et (A, B et C) Courants du disque normalisés par la surface géométrique de l'électrode pour comparaison. Les courants montrés correspondent au balayage vers les potentiels positifs. L'échelle des potentiels a été corrigée de la chute ohmique. Les courants du disque ont été corrigés des courants mesurés sous N_2 . Les mesures ont été réalisées à une vitesse de rotation de 2500 rpm et une vitesse de balayage de 0,01 $V.s^{-1}$. Le potentiel à l'anneau a été fixé à 1,13 V vs. ERH.

Tout d'abord, à pH = 1, les voltampérogrammes de l'anneau sont similaires à ceux reportés dans la littérature^{32, 37} et confirment le mécanisme précédent proposé par notre groupe³³, c'est-à-dire le passage de la voie « directe » dominante au-dessus de 0,8 V vs. ERH à la voie en « série » à des potentiels plus bas. En effet, au-dessus de 0,8 V vs. ERH, la fraction de H₂O₂ qui s'échappe de la couche ($x_{\text{H}_2\text{O}_2}$) est presque nulle même si le courant du disque est important : la réduction d'O₂ par les protons se produit suivant la voie réactionnelle « directe » (cf. Figure 3.13). On peut voir que ceci est le cas quel que soit le pH. Ensuite, quand le potentiel diminue (0,4 V < E < 0,8 V vs. ERH), $x_{\text{H}_2\text{O}_2}$ augmente (voie réactionnelle en « série », cf. Figure 3.13) puis devient indépendant du potentiel entre 0,3 à 0,4 V vs. ERH jusqu'au blocage de la surface de Pt par l'adsorption de H⁺ (région H_{upd}) conduisant à sa ré-augmentation en dessous de 0,3 V vs. ERH due au blocage de sites de Pt actifs pour la réduction de H₂O₂. A pH = 2, le courant à l'anneau correspondant à H₂O₂ qui s'échappe de la couche est déplacé légèrement vers les potentiels positifs par rapport à celui de pH = 1, mais garde la même forme. Ce qui est intéressant est que la diminution de la concentration en protons (pH = 3) entraîne une modification du voltampérogramme de l'anneau (Figure 3.21 B'), où à pH = 3 le courant à l'anneau et la quantité de H₂O₂ (Figure 3.21 B'') est plus importante qu'à pH = 1 et 2 entre 0,8 et 0,6 V vs. ERH et montre un maximum prononcé autour de 0,6 V vs. ERH. Une telle augmentation de la quantité de H₂O₂ proche du début de l'ORR peut être au détriment de la durabilité de la PEMFC. Ceci peut s'expliquer par le blocage des nanoparticules de Pt par les oxydes qui ne permettent pas au H₂O₂ d'être réadsorbé et d'être dissocié et réduit. Ce blocage peut être attribué à la déplétion de la concentration en protons (effets de pH local) impliqué dans la réduction des oxydes. En dessous de 0,6 V vs. ERH, à pH = 3 on observe que le courant à l'anneau diminue. On peut attribuer cette diminution à la réduction des oxydes de Pt par les protons provenant des molécules de H₂O, libérant ainsi des sites d'adsorption sur le Pt permettant la réadsorption de H₂O₂. En effet, le potentiel de début de diminution du courant à l'anneau coïncide avec celui du disque correspondant à la fin du plateau intermédiaire et début de seconde vague (cf. Figure 3.21 B) que l'on a précédemment attribué à la réduction de O₂ par les protons provenant des molécules d'H₂O (cf. 3.5.2). Pour une meilleure compréhension de ces phénomènes, nous avons appuyé ces résultats par un modèle mathématique expliqué dans la section suivante (cf. 3.5.4).

Il est important de noter que l'on observe des évolutions de courant à l'anneau similaires pour **Pt/VACNFs 2** qui avec une EASA plus élevée que les deux échantillons précédents (EASA =

1,0 cm⁻²), la quantité de H₂O₂ qui s'échappe de la couche diminue quand l'EASA augmente comme précisé précédemment.

Les mêmes effets discutés dans cette section ont été observés pour les mesures réalisées à d'autres vitesses de rotation. Celles-ci sont présentées en Annexe 7 Figure A7.1.

3.5.4 Modélisation mathématique de l'influence du pH sur la cinétique de l'ORR et sur la quantité de H₂O₂ détecté

❖ Paramètres du modèle* :

Pour avoir une meilleure idée de la dépendance en pH de l'ORR sur le Pt, nous avons élargi le modèle réactionnel présenté dans la réf. 33 et sur la Figure 3.13 en introduisant explicitement la concentration en protons dans les équations cinétiques [2a], [4a], [7a] et [8a] (cf. ci-dessous), et en introduisant l'eau comme éventuelle source de protons (Eqs. [2b], [4b], [7b] et [8b] ci-dessous). Le modèle prend en compte certains paramètres importants qui sont connus : les coefficients de diffusion des espèces, la concentration des espèces en solution, le potentiel thermodynamique de O₂/H₂O₂ ($E^0 = 0,7$ V) pour ajuster les constantes k_2 et k_4 et la position des pics de formation et de réduction des oxydes de Pt connus à partir des expériences. Certains paramètres restant cependant inconnus, les constantes de vitesses ont été tirées d'une étude effectuée précédemment au laboratoire ³³ et d'une étude effectuée par Rabani et al ⁴⁹ ou ajustées pour reproduire qualitativement les résultats expérimentaux, le but de cette modélisation étant d'apporter une meilleure compréhension de l'influence du pH sur la cinétique de l'ORR et ainsi de montrer que les interprétations proposées des données expérimentales sont raisonnables plutôt que de déterminer avec exactitude la valeur des constantes de vitesse. Dans ce sens, le modèle permet d'explorer les résultats de la combinaison de plusieurs procédés physico-chimiques : un mécanisme de l'ORR impliquant les ions hydroniums comme source de protons, un mécanisme de l'ORR impliquant l'eau comme source de protons, la diffusion des protons et de l'oxygène, le blocage de l'ORR par les oxydes de Pt.

* Modèle réalisé par le Dr A. Bonnefont

Ci-dessous sont exposées les équations de réaction en parallèle d'un schéma simplifié explicitant les étapes de l'ORR par un mécanisme « direct » ou « en série » représentatif du modèle (cf. Figure 3.22) (« ad » est utilisé pour une espèce adsorbée et « * » est utilisé pour un site actif à la surface du Pt). Comme on peut le voir, le modèle prend en compte l'adsorption/désorption de O₂ et H₂O₂ sur les sites de Pt libres (Eqs. [1] et [5], respectivement). En accord avec les études théoriques⁴⁷, O_{2, ad} est en premier réduit en HO_{2, ad} dans une réaction à un électron et impliquant soit un proton (Eq. [2a]), soit l'eau (Eq. [2b]). Ensuite, le modèle prend en compte la compétition entre la dissociation de HO₂ (Eq. [3]) dominante à hauts potentiels et sa réduction en H₂O₂ (Eqs. [4a]/[4b]) dans un processus dépendant du potentiel. H₂O_{2, ad} produit par ces réactions (Eqs. [4a]/[4b]) peut se désorber de la surface de Pt (Eq. [5]), et en fonction de la densité de site de Pt disponible, plutôt s'échapper de la couche catalytique, ou être décomposé en deux OH_{ad} suivant l'équation chimique Eq. [6]. La réduction de O_{ad} et OH_{ad} en OH⁻ et eau est prise en compte dans les équations [7] et [8], respectivement (voir la réf. 33 pour la justification des mécanismes choisis). Finalement, la simulation des pH locaux proches de la surface de l'électrode nécessite de prendre en compte la recombinaison entre H⁺ et OH⁻ (Eq. [9]).

1- Adsorption/désorption de O₂ sur les sites actifs de Pt :



2- Réduction de O_{2,ad} en HO_{2, ad} à travers une étape de transfert de charge à un électron impliquant :

soit un ion hydronium comme source de protons :



soit l'eau comme source de protons :



3- Dissociation de HO_{2, ad} :



4- En compétition avec la réduction de $\text{HO}_{2, \text{ad}}$ en $\text{H}_2\text{O}_{2, \text{ad}}$ impliquant :

soit un ion hydronium comme source de protons :



soit l'eau comme source de protons :



5- Désorption de la surface de Pt et diffusion de H_2O_2 dans l'électrolyte / adsorption de H_2O_2 sur un site actif de Pt :



6- Dissociation de $\text{H}_2\text{O}_{2, \text{ad}}$:



7- et 8- Formation des oxydes de Pt et/ou leur réduction impliquant :

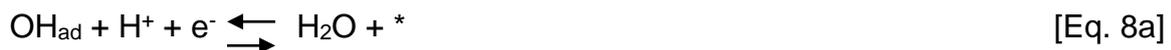
soit un ion hydronium comme source de protons :



soit l'eau comme source de protons :



suivi de :



soit :



9- Autoprotolyse de l'eau :



Il est important de noter que les processus de surface red-ox dans la région H_{upd} (région correspondant aux potentiels inférieurs à 0,3 V) n'ont pas été pris en compte dans ce modèle.

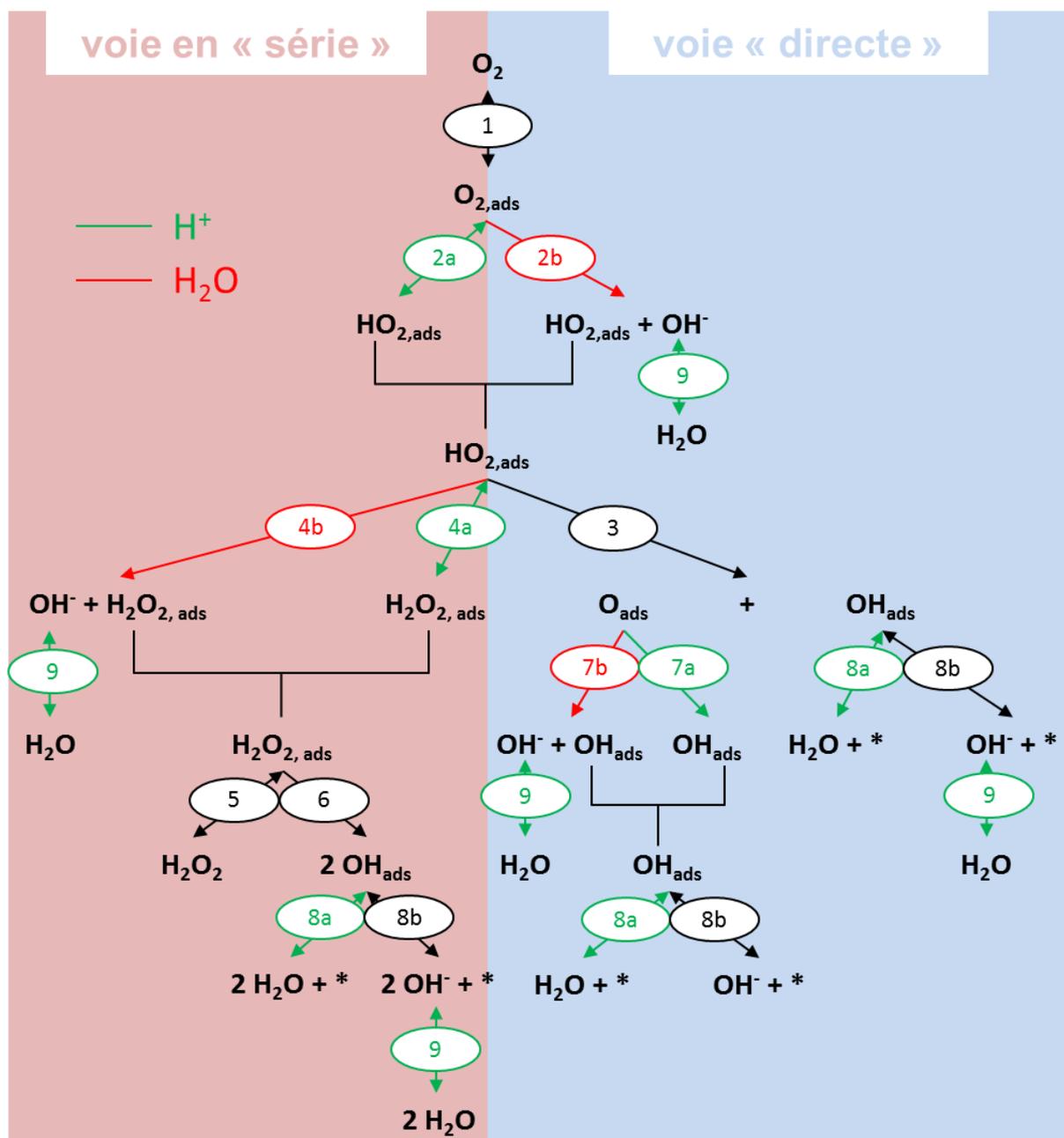


Figure 3.22 : Schéma montrant la voie réactionnelle « directe » (en bleu) et la voie réactionnelle en « série » (en rose) prenant en compte les équations de l'ORR impliquant l'eau comme source de protons. « * » représente un site actif à la surface du Pt.

Sous des conditions stationnaires, ce schéma réactionnel peut être traduit en un ensemble d'équations qui détermine les concentrations O_2 ($c_{O_2}^s$), H_2O_2 ($c_{H_2O_2}^s$), H^+ ($c_{H^+}^s$) et OH^- ($c_{OH^-}^s$) à la surface de l'électrode (à $x = 0$) et le taux de recouvrement des espèces intermédiaires θ_{O_2} , $\theta_{H_2O_2}$, θ_{HO_2} , θ_O et θ_{OH} :

$$d\theta_{O_2} / dt = \nu_1 - \nu_{2a} - \nu_{2b} = 0 \quad [\text{Eq. 10}]$$

$$d\theta_{HO_2} / dt = \nu_{2a} + \nu_{2b} - \nu_3 - \nu_{4a} - \nu_{4b} = 0 \quad [\text{Eq. 11}]$$

$$d\theta_{H_2O_2} / dt = \nu_4 + \nu_5 - \nu_6 = 0 \quad [\text{Eq. 12}]$$

$$d\theta_{OH} / dt = \nu_3 + 2\nu_6 + \nu_{7a} + \nu_{7b} - \nu_{8a} - \nu_{8b} = 0 \quad [\text{Eq. 13}]$$

$$d\theta_O / dt = \nu_3 - \nu_{7a} - \nu_{7b} = 0 \quad [\text{Eq. 14}]$$

Avec :

$$\nu_1 = k_1 c_{O_2}^s (1 - \theta_{O_2} - \theta_{HO_2} - \theta_{H_2O_2} - \theta_O - \theta_{OH}) - k_{-1} \theta_{O_2} \quad [\text{Eq. 15}]$$

$$\nu_{2a} = k_{2a} c_{H^+}^s \theta_{O_2} \exp [(-(1-\alpha)FE) / (RT)] - k_{-2a} \theta_{HO_2} \exp [(\alpha FE) / (RT)] \quad [\text{Eq. 16}]$$

$$\nu_{2b} = k_{2b} \theta_{O_2} \exp [(-(1-\alpha)FE) / (RT)] \quad [\text{Eq. 17}]$$

$$\nu_3 = k_3 \theta_{HO_2} \quad [\text{Eq. 18}]$$

$$\nu_{4a} = k_{4a} c_{H^+}^s \theta_{HO_2} \exp [(-(1-\alpha)FE) / (RT)] - k_{-4a} \theta_{H_2O_2} \exp [(\alpha FE) / (RT)] \quad [\text{Eq. 19}]$$

$$\nu_{4b} = k_{4b} \theta_{HO_2} \exp [(-(1-\alpha)FE) / (RT)] \quad [\text{Eq. 20}]$$

$$\nu_5 = k_5 c_{H_2O_2}^s (1 - \theta_{O_2} - \theta_{HO_2} - \theta_{H_2O_2} - \theta_O - \theta_{OH}) - k_{-5} \theta_{H_2O_2} \quad [\text{Eq. 21}]$$

$$\nu_6 = k_6 \theta_{H_2O_2} \quad [\text{Eq. 22}]$$

$$\nu_{7a} = k_{7a} c_{H^+}^s \theta_O \exp [(-(1-\alpha)FE) / (RT)] \quad [\text{Eq. 23}]$$

$$\nu_{7b} = k_{7b} \theta_O \exp [(-(1-\alpha)FE) / (RT)] \quad [\text{Eq. 24}]$$

$$\begin{aligned} \nu_{8a} = & k_{8a} c_{H^+}^s \theta_{OH} \exp [(-(1-\alpha)FE) / (RT)] \\ & - k_{-8a} (1 - \theta_{O_2} - \theta_{HO_2} - \theta_{H_2O_2} - \theta_O - \theta_{OH}) \exp [(\alpha FE) / (RT)] \end{aligned} \quad [\text{Eq. 25}]$$

$$v_{8b} = k_{8b} \theta_{OH} \exp [(-(1-\alpha)FE) / (RT)]$$

$$- k_{-8b} c_{OH}^s (1 - \theta_{O_2} - \theta_{HO_2} - \theta_{H_2O_2} - \theta_O - \theta_{OH}) \exp [(\alpha FE) / (RT)] \quad [Eq. 26]$$

Où :

- v_i , la vitesse de réaction i ,
- $k_{i, a/b}$ correspond à la constante de vitesse de l'étape i ,
- θ_i , le taux de recouvrement de l'espèce i ,
- c_i^s , la concentration de l'espèce i à la surface de l'électrode,
- E , le potentiel de l'électrode,
- R , la constante des gaz parfaits,
- T , la température de la solution,
- α , le coefficient de transfert de charge de la réaction,
- F , la constante de Faraday.

Pour plus de simplicité, des équations linéaires ont été utilisées pour toutes les vitesses de réactions et une valeur de $\alpha = 0,5$ a été retenue pour toutes les étapes de transfert de charge. $c_{O_2}^s$, $c_{H_2O_2}^s$, $c_{H^+}^s$ et $c_{OH^-}^s$ sont obtenues en résolvant les équations de transport de matière correspondantes en utilisant le logiciel freeFEM++⁵⁰ dans le cas d'un transport stationnaire unidimensionnel représenté par des coordonnées x perpendiculaires à une électrode plane de Pt. L'épaisseur de couche de diffusion pour O_2 a été considérée comme étant la même que H_2O_2 (δ_1), alors que celle de H^+ a été considérée comme la même que OH^- (δ_2).

$$\partial^2 c_{CO_2} / \partial x^2 = 0 \quad [Eq.27]$$

$$\partial^2 c_{H_2O_2} / \partial x^2 = 0 \quad [Eq.28]$$

$$D_{H^+} (\partial^2 c_{H^+} / \partial x^2) - k_9 c_{H^+} c_{OH^-} + k_{-9} = 0 \quad [Eq.29]$$

$$D_{OH^-} (\partial^2 c_{OH^-} / \partial x^2) - k_9 c_{H^+} c_{OH^-} + k_{-9} = 0 \quad [Eq.30]$$

Sous les conditions limites suivantes :

- à la surface de l'électrode, pour $x = 0$ ($c = c^s$)

$$D_{O_2} (\partial c_{O_2} / \partial x)_{x=0} = S_t u_1 \quad [\text{Eq. 31}]$$

$$D_{H_2O_2} (\partial c_{H_2O_2} / \partial x)_{x=0} = S_t u_5 \quad [\text{Eq. 32}]$$

$$D_{H^+} (\partial c_{H^+} / \partial x)_{x=0} = S_t (u_{2a} + u_{4a} + u_{7a} + u_{8a}) \quad [\text{Eq. 33}]$$

$$D_{OH^-} (\partial c_{OH^-} / \partial x)_{x=0} = - S_t (u_{2b} + u_{4b} + u_{7b} + u_{8b}) \quad [\text{Eq. 34}]$$

- dans la solution pour $x \geq \delta_1$, $c^b_{O_2} = 1,12 \cdot 10^{-3}$ M et $c^b_{H_2O_2} = 0$, et pour $x \geq \delta_2$, $c_{H^+} = c^b_{H^+}$ et $c_{OH^-} = c^b_{OH^-}$, $c^b_{H^+}$ et $c^b_{OH^-}$ étant les concentrations en H^+ et OH^- dans la solution, respectivement.

Où :

- S_t est le nombre de sites de surface par rapport à la surface géométrique de l'électrode,
- D_i est le coefficient de diffusion des espèces i en solution,
- c^s_i , la concentration de l'espèce i à la surface de l'électrode,
- c^b_i , la concentration de l'espèce i dans la solution
- u_i , la vitesse de réaction i ,
- $k_{i, a/b}$ correspond à la constante de vitesse de l'étape i ,

La densité de courant faradique total (j_F) et la densité de courant correspondant au H_2O_2 qui s'échappe de la couche ($j_{H_2O_2}$) sont données par les équations [35] et [36] ci-dessous :

$$j_F = F S_t (u_{2a} + u_{2b} + u_{4a} + u_{4b} + u_{7a} + u_{7b} + u_{8a} + u_{8b}) \quad [\text{Eq.35}]$$

$$j_{H_2O_2} = - 2 F D_{H_2O_2} (\partial c_{H_2O_2} / \partial x) \quad [\text{Eq. 36}]$$

Les valeurs exposées dans le Tableau 3.4 ci-dessous ont été utilisées pour les résultats du modèle qui vont suivre. Elles ont été tirées des références 28 et 33 (sauf k_9 et k_{-9} qui ont été tirées de la référence 49) ou ajustées pour reproduire qualitativement les résultats expérimentaux.

Paramètres	Signification	Valeurs
k_1	Constante de vitesse adsorption de O_2 [Eq.1]	$3 \cdot 10^8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{-1}	Constante de vitesse désorption de O_2 [Eq.1]	10^3 s^{-1}
k_{2a}	Constante de vitesse réduction de $O_{2, \text{ad}}$ (impliquant H^+) [Eq.2]	$2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{-2a}	Constante de vitesse de oxydation de $HO_{2, \text{ad}}$ en $O_{2, \text{ad}}$ [Eq.2]	10^{-3} s^{-1}
k_{2b}	Constante de vitesse réduction de $O_{2, \text{ad}}$ (impliquant H_2O) [Eq.2]	100 s^{-1}
k_3	Constante de vitesse dissociation de $HO_{2, \text{ad}}$ [Eq.3]	10^2 s^{-1}
k_{4a}	Constante de vitesse réduction de $HO_{2, \text{ad}}$ (impliquant H^+) [Eq.4]	$10^{11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{-4a}	Constante de vitesse oxydation de $H_2O_{2, \text{ad}}$ en $HO_{2, \text{ad}}$ [Eq.4]	10^{-1} s^{-1}
k_{4b}	Constante de vitesse réduction de $HO_{2, \text{ad}}$ (impliquant H_2O) [Eq.4]	10 s^{-1}
k_5	Constante de vitesse adsorption de H_2O_2 [Eq.5]	$3 \cdot 10^8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{-5}	Constante de vitesse désorption de H_2O_2 [Eq.5]	10^3 s^{-1}
k_6	Constante de vitesse dissociation de $H_2O_{2, \text{ad}}$ [Eq.6]	10^3 s^{-1}
k_{7a}	Constante de vitesse réduction de O_{ad} (impliquant H^+) [Eq.7]	$10^{10} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{7b}	Constante de vitesse réduction de O_{ad} (impliquant H_2O) [Eq.7]	100 s^{-1}
k_{8a}	Constante de vitesse réduction de OH_{ad} en H_2O (impliquant H^+) [Eq.8]	$10^{11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{-8a}	Constante de vitesse formation de OH_{ad} (adsorption de H_2O) [Eq.8]	10^{-6} s^{-1}
k_{8b}	Constante de vitesse réduction de OH_{ad} en OH^- [Eq.8]	10 s^{-1}
k_{-8b}	Constante de vitesse formation de OH_{ad} (adsorption de OH^-) [Eq.8]	$10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k_9	Constante de vitesse réaction inverse de l'autoprotolyse de l'eau [Eq.9]	$10^{11} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{-9}	Constante de vitesse autoprotolyse de l'eau [Eq.9]	$10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
S_t	Densité de site de surface	$2.2 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$
D_{H^+}	Coefficient de diffusion de H^+	$10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D_{OH^-}	Coefficient de diffusion de OH^-	$10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D_{O_2}	Coefficient de diffusion de O_2	$2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_{H_2O_2}$	Coefficient de diffusion de H_2O_2	$2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
δ_1	Epaisseur de la couche de diffusion de O_2 et H_2O_2	$21 \text{ } \mu\text{m}$
δ_2	Epaisseur de la couche de diffusion de H^+ et OH^-	$12,5 \text{ } \mu\text{m}$
$c_{O_2}^b$	Concentration de O_2 dans la solution (« b » pour « bulk ») pour $x \geq \delta_1$	$1,12 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
$c_{H^+}^b$	Concentration de H^+ dans la solution (« b » pour « bulk ») pour $x \geq \delta_2$	Dépendant du pH de la solution
$c_{OH^-}^b$	Concentration de OH^- dans la solution (« b » pour « bulk ») pour $x \geq \delta_2$	Dépendant du pH de la solution
α	Coefficient de transfert de charge	0,5
R	Constante des gaz parfaits	$8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
F	Constante de Faraday	$96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
T	Température	300 K

Tableau 3.4 : Liste des paramètres utilisés dans le modèle mathématique extrait et élargi des réfs. 28 et 33 sur une électrode plane de Pt montrant l'effet du du pH sur l'ORR et la quantité de H_2O_2 qui s'échappe de la couche.

❖ Influence du pH sur la cinétique de l'ORR

Les densités de courant de l'ORR à l'électrode calculées pour différentes valeurs de pH ainsi que la variation du pH local modélisée à la surface de l'électrode au cours de l'ORR pour un pH = 3 dans la solution sont présentées dans la Figure 3.23 A et B, respectivement ci-dessous :

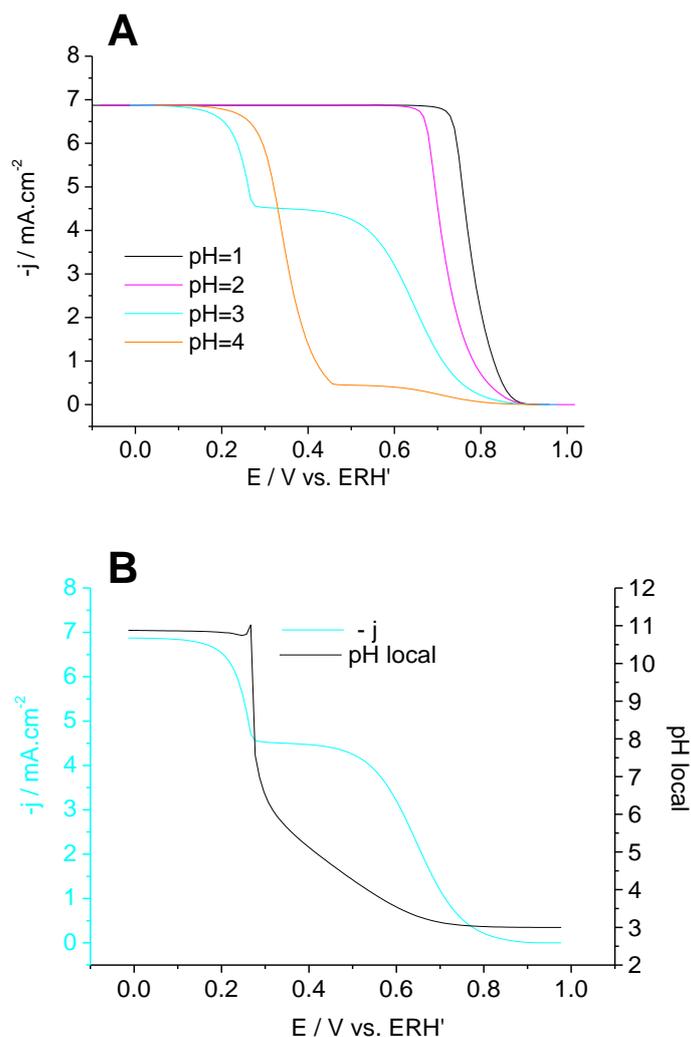


Figure 3.23 : (A) Influence du pH sur la densité de courant de l'ORR obtenue par modélisation. (B) Densité de courant de l'ORR (courbe bleue) et variation du pH local (courbe noire) à la surface de l'électrode obtenues par modélisation pour un pH = 3 de la solution. L'échelle ERH' signifie que l'activité des protons a été considérée comme étant égale à leur concentration.

On peut voir que la majorité des tendances observées expérimentalement sont reproduites même si la géométrie d'une électrode plane ne permet pas une description quantitative de l'ORR pour des électrodes en 3D. Le début de la première vague de l'ORR est déplacé vers les potentiels positifs quand le pH augmente. A $\text{pH} \geq 3$, les voltampérogrammes de l'ORR modélisés montrent un plateau correspondant au courant limité par la diffusion des protons suivi par une seconde vague impliquant l'eau comme source de protons. Si l'on regarde la Figure 3.23 B, on peut voir une variation du pH local assez importante passant de 3 à environ 5 sur la première vague jusqu'au début du plateau intermédiaire jusqu'à atteindre 8 sur le plateau. La cinétique des étapes impliquant des ions hydroniums comme source de protons est ralentie d'environ un facteur 100 entre un $\text{pH} = 3$ et un $\text{pH} = 5$ ce qui provoque le déplacement de la première vague. Maintenant si l'on compare la réaction 2a (réduction de O_2 impliquant les ions hydroniums comme source de protons attribuée à la première vague) et la réaction 2b (réduction de O_2 impliquant l'eau comme source de protons attribuée à la deuxième vague), notre analyse suggère que la cinétique de l'équation [2a] (impliquant H^+) doit être approximativement 10^4 fois plus rapide que celle de l'équation [2b] (impliquant H_2O) pour reproduire le déplacement de la seconde vague par rapport à la première vague de l'ORR à $\text{pH} = 3$. Cependant, comme précisé plus haut, on peut voir sur la Figure 3.23 B que le pH local est environ égal à 5 au début du plateau intermédiaire jusqu'à atteindre 8 à la fin du plateau où la cinétique de l'équation [2b] devient plus rapide que la cinétique de l'équation [2a] (10 fois plus). On remarque ensuite que le pH local passe soudainement à environ 11. Ce passage soudain correspond à la réduction d' O_2 en OH^- impliquant les protons provenant de l'eau. En effet, il correspond au potentiel de début de deuxième vague attribué précédemment à la réduction d' O_2 impliquant les protons provenant de l'eau. Enfin, l'intersection entre les vagues à $\text{pH} = 3$ et $\text{pH} = 4$ est reproduite dans la modélisation. Il faut noter que si $k_9 = 0$, le croisement des courbes ORR du disque autour de 0,3 - 0,4V vs. ERH n'est pas reproduit, ce qui montre l'influence de cette réaction pour bien prendre en compte l'effet du pH local.

On peut faire remarquer que dans leur étude Liao et al^{25, 29} ont quant à eux supposé et estimé ce déplacement à un changement de pH local environ égal à 7 atteint sur le plateau intermédiaire (en accord avec le début de la réaction de réduction dans 0,5 M NaClO_4 -cf. Annexe 4 Figure A4.1-) pour passer au-dessus de 8 au début de la deuxième vague et atteindre une valeur de 11 sur le plateau où le courant est limité par la diffusion de l'oxygène (cf. Annexe 5 Figure A5.1). Strbac³⁰ quant à elle a remarqué que la deuxième vague pour un $\text{pH} = 3,5$ et 4 était en accord avec celle pour un $\text{pH} = 6$, indiquant que le pH local était passé à

6. On peut voir aussi sur cette étude de Strbac³⁰ que la courbe pour le pH = 6 est très proche de celle pour le pH = 10 (cf. Annexe 4 Figure A4.2).

❖ **Influence du pH sur la quantité de H₂O₂ qui s'échappe de la couche**

La Figure 3.24 B, C nous montre la densité de courant modélisée correspondant au H₂O₂ qui s'échappe de la couche catalytique ainsi que la fraction de sites de Pt vacants :

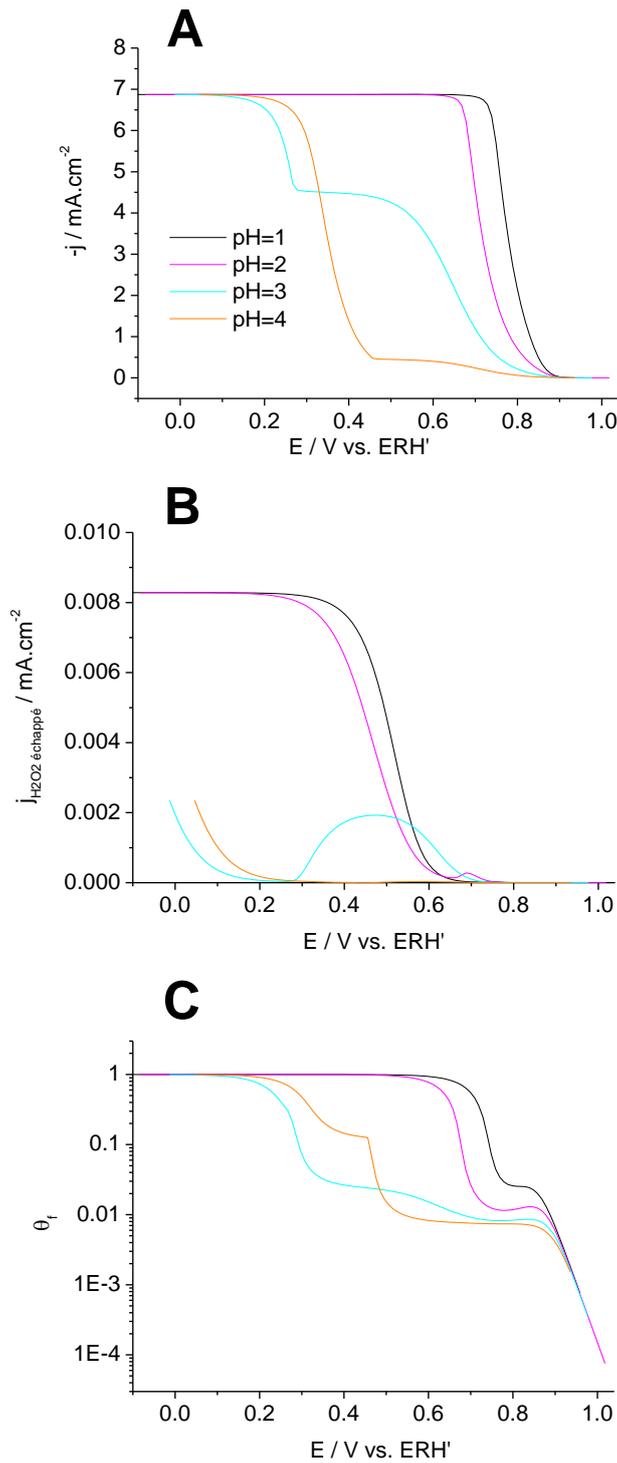


Figure 3.24 : Influence du pH sur (B) la quantité de H_2O_2 qui s'échappe de la couche obtenue par modélisation, (C) la fraction de sites de Pt vacants (en échelle logarithmique). (A) Densité de courant du disque de l'ORR obtenue par modélisation pour comparaison. L'échelle ERH' signifie que l'activité des protons a été considérée comme étant égale à leur concentration.

On peut voir aussi ici que la majorité des tendances observées expérimentalement sont reproduites. Au-dessus de 0,8 V vs. ERH' (faible surtension), la quantité de H₂O₂ produite est faible quel que soit le pH due à la voie réactionnelle « directe » se produisant à travers la dissociation de HO₂,_{ad} (Eq. [3]) indépendante du pH (et du potentiel). Quand le potentiel diminue (augmentation de la surtension), la dépendance en pH (et en potentiel) de l'équation [4a] conduit à la détection de H₂O₂. Lors de l'augmentation du pH de 1 à 2, le début de la détection de H₂O₂ est légèrement déplacé vers les potentiels négatifs en raison de la cinétique plus lente de la réaction [4a], qui favorise la voie réactionnelle directe (Eq. [3]). Il faut noter que ce déplacement vers les potentiels négatifs n'a pas été observé expérimentalement. Une nouvelle augmentation du pH provoque un déplacement vers les potentiels positifs du courant correspondant à la détection de H₂O₂. Une plus grande détection de H₂O₂ est due à une cinétique plus lente de réduction des oxydes de Pt (Eqs. [7a] et [8a]) (augmentation du pH local), qui implique un blocage de la surface de l'électrode par O_{ad} et OH_{ad}. Ceci peut être clairement vu sur la Figure 3.24 C montrant la fraction de sites de Pt vacants. Quand le potentiel diminue, l'équation [6] (indépendante du potentiel) devient cinétiquement déterminante, et le courant d'H₂O₂ qui s'échappe de la couche à pH = 1 et 2 se stabilise. Cependant, comme vu expérimentalement, à pH = 3 il apparaît un maximum dans l'intervalle de potentiel correspondant au plateau limité par la diffusion des protons sur le voltampérogramme du disque (cf. Figure 3.24 A). Quand le potentiel de l'électrode passe en dessous de 0,5 V vs. ERH où la réduction des oxydes de Pt qui se produit via l'eau comme source de protons (Eqs. [7b] et [8b]) devient suffisamment rapide, le nombre de sites de Pt disponibles pour le ré-adsorption de H₂O₂ augmente conduisant à une diminution du courant de détection de H₂O₂ à pH = 3. Enfin, à plus bas potentiel, se produit une lente augmentation de la production de H₂O₂ en raison de l'équation [4b].

Il convient de noter qu'à pH = 1 et pH = 2 pour des potentiels inférieurs à 0,3 V vs. ERH', le modèle ne reproduit pas la ré-augmentation du courant de H₂O₂ détecté, attribué expérimentalement au blocage de la surface de Pt par l'adsorption de H⁺ (région H_{upd}). En effet, comme précisé précédemment les processus de surface red-ox dans la région H_{upd} n'ont pas été pris en compte dans ce modèle.

3.5.5 Limite de la méthode RRDE pour l'étude de l'influence du pH

La Figure 3.25 montre les courants à l'anneau normalisés par la surface géométrique de l'électrode et le coefficient de collection (Figure 3.25 A', B' et C') pour un pH = 3,5 et 4 pour les échantillons **Pt/VACNFs 2 (A, A')**, **Pt/VACNFs 3 (B, B')** et **Pt/VACNFs 4 (C, C')**

qui ont une même épaisseur de couche mais une EASA en Pt différentes ($1,0 \text{ cm}^2$, $0,67 \text{ cm}^2$ et $0,03 \text{ cm}^2$, respectivement) et un taux de recouvrement en Pt différent ($\Gamma_{\text{Pt exp}} = 3,7 \%$, $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 2,4 \%$ et $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 0,11 \%$, respectivement). Les courants du disque normalisés par la surface géométrique sont montrés pour comparaison (cf. Figure 3.25 A, B, C). Les flèches noires et bleues représentent le balayage aller et retour, respectivement. Il est important de noter que le courant à l'anneau de Pt est proportionnel à la quantité d' H_2O_2 qui s'échappe de la couche catalytique de Pt/VACNFs (cf. 2.4.6.2).

Comme on peut voir sur la Figure 3.25 A' et B', on observe un changement drastique de la forme des courbes du courant à l'anneau. On observe un pic d'oxydation du Pt lors du balayage aller et son pic de réduction lors du balayage retour empêchant l'observation du courant d'oxydation de H_2O_2 . Si l'on regarde avec plus de précision, on peut voir en comparant les densités de courant de l'anneau avec celles du disque que ce pic d'oxydation / réduction apparaît au potentiel d'apparition de la deuxième vague correspondant à la réduction O_2 impliquant les protons des molécules d'eau. Comme on a pu le voir précédemment (cf. 3.5.4), le pH local au voisinage du disque augmente fortement sur la deuxième vague (passage à 11 pour un pH de la solution égal à 3). Cet effet étant amplifié quand le pH de la solution augmente, nous pensons que le pH local de l'anneau est affecté par effet de convection du disque vers l'anneau et influence l'oxydation de la surface de Pt de l'anneau où le potentiel appliqué est constant ($1,13 \text{ V vs. ERH}$). Lors du balayage aller, le pH local du disque augmente, la surface de l'anneau est oxydée pour être réduite lors du balayage retour, le pH local du disque rediminuant. Dans la gamme de potentiel correspondant à la première vague et au plateau intermédiaire, on remarque, pour un pH = 3,5 dans la solution, que la détection de H_2O_2 est possible, les effets de pH locaux au voisinage du disque étant moins importants dans cette gamme de potentiel. On peut voir que ce pic d'oxydation / réduction n'est pas observé pour l'échantillon **Pt/VACNFs 4** (cf. Figure 3.25 C, C') la quantité de H_2O_2 détectée étant beaucoup plus importante que l'amplitude de ce courant (le nombre de sites de Pt étant plus faible et ne permettant donc pas au H_2O_2 de se réadsorber).

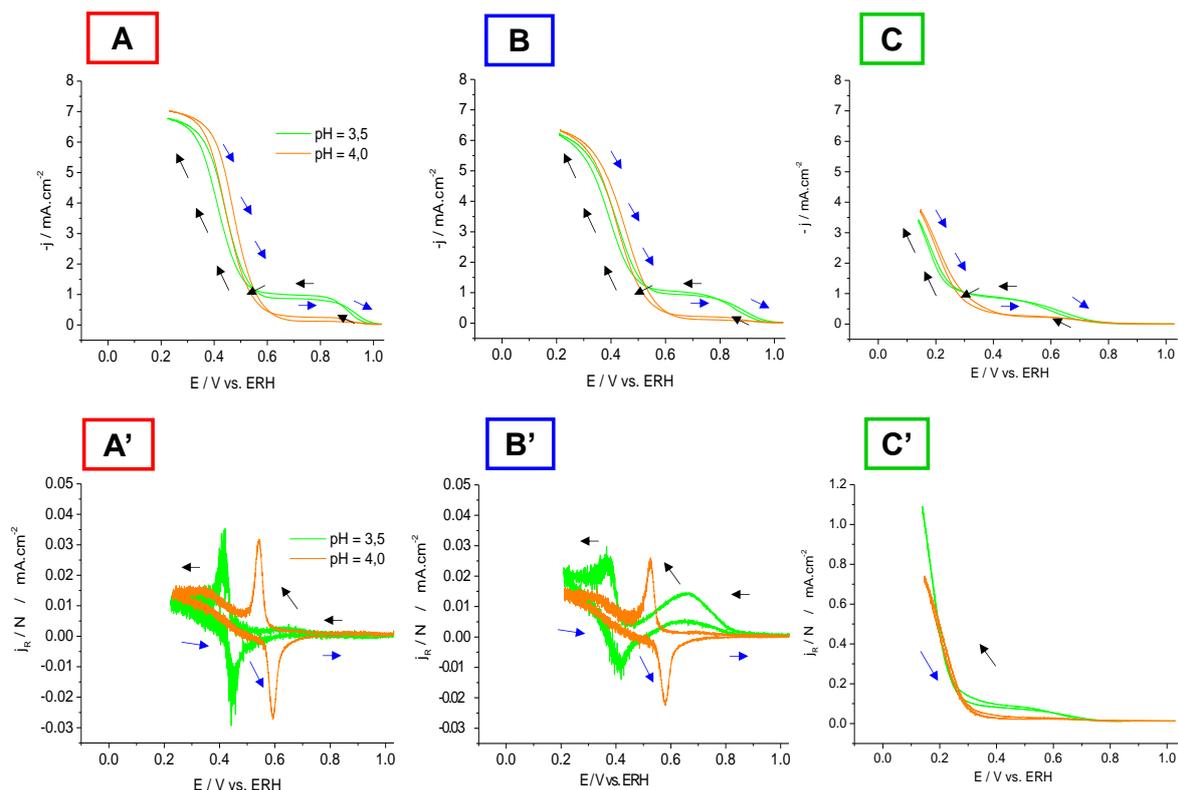


Figure 3.25 : Influence du pH sur les densités de courant à l'anneau pour un pH = 3,5 et 4. (A, A') **Pt/VACNFs 2** ($L = 8 \mu\text{m}$, $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 3,7 \%$, $E\text{ASA} = 1,0 \text{ cm}^2$) ; (B, B') **Pt/VACNFs 3** ($L = 8 \mu\text{m}$, $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 2,4 \%$, $E\text{ASA} = 0,67 \text{ cm}^2$) ; (C, C') **Pt/VACNFs 4** ($L = 8 \mu\text{m}$, $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 0,11 \%$, $E\text{ASA} = 0,03 \text{ cm}^2$). (A', B' et C') Courants à l'anneau normalisés par la surface géométrique de l'électrode et le coefficient de collection ; (A, B et C) Courants du disque normalisés par la surface géométrique de l'électrode pour comparaison. Les flèches noires et bleues représentent le balayage aller et retour, respectivement. Les courants montrés correspondent au balayage vers les potentiels positifs. L'échelle des potentiels a été corrigée de la chute ohmique. Les courants du disque ont été corrigés des courants mesurés sous N_2 . Les mesures ont été réalisées à une vitesse de rotation de 2500 rpm et une vitesse de balayage de $0,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Le potentiel à l'anneau a été fixé à $1,13 \text{ V vs. ERH}$.

En comparant la Figure 3.25 A', B' à la Figure 3.26 B (ci-dessous) qui correspond aux courants à l'anneau normalisés par la surface géométrique de l'électrode et le coefficient de collection pour un disque de Pt polycristallin (électrode plane), on observe que cet effet est reproductible et donc non spécifique aux couches de Pt/VACNFs.

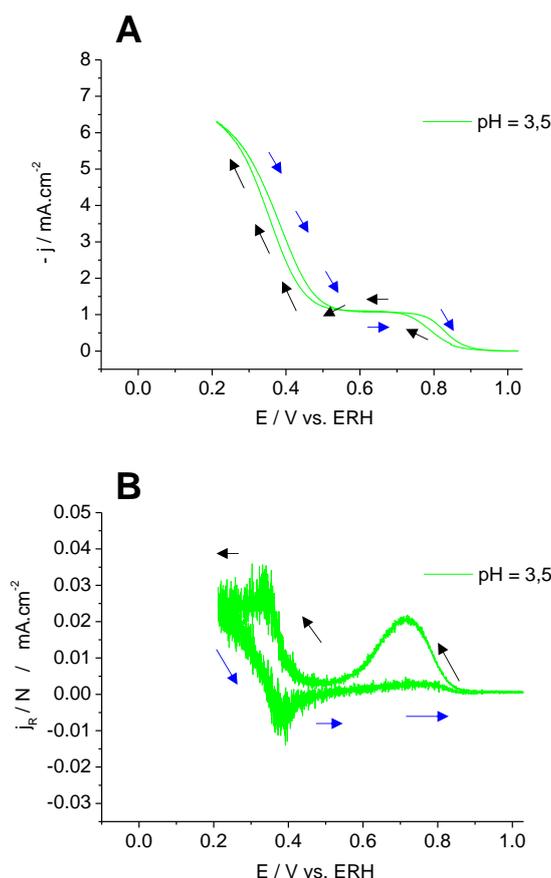


Figure 3.26 : (A) Courants à l'anneau normalisés par la surface géométrique de l'électrode et le coefficient de collection pour un disque de Pt polycristallin. (B) Courants du disque normalisés par la surface géométrique de l'électrode pour comparaison. Les flèches noires et bleues représentent le balayage aller et retour, respectivement. Les courants montrés correspondent au balayage vers les potentiels positifs. L'échelle des potentiels a été corrigée de la chute ohmique. Les courants du disque ont été corrigés des courants mesurés sous N_2 . Les mesures ont été réalisées à une vitesse de rotation de 2500 rpm et une vitesse de balayage de $0,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Le potentiel à l'anneau a été fixé à 1,13 V vs. ERH.

3.6 Conclusions du chapitre 3

Cette étude a confirmé et apporté des compréhensions supplémentaires quant à l'influence du transport et de la concentration en protons sur les processus de surface red-ox et sur l'ORR. Tout d'abord, nous avons montré que les couches de Pt/VACNFs ont une activité spécifique environ deux fois plus importante que le Pt/C et est comparable au Pt/NSTFs qui ont montré de réelles performances en pile à combustible. Puis, nous avons pu confirmer par une étude avec la méthode RRDE le mécanisme de l'ORR proposé par Ruvinskiy et al³³ démontrant un

passage de la voie « directe » dominante au-dessus de 0,8 V vs. ERH à la voie en « série » à des potentiels plus bas.

Ensuite, nous avons apporté de nouvelles compréhensions par une étude expérimentale en fonction du pH par CV, RDE et RRDE, ces deux dernières méthodes combinées à une étude par modélisation mathématique. Nous avons pu montrer un important effet de la concentration et du transport de protons, essentiellement pour des concentrations faibles en protons impliquant des changements de pH local affectant les réactions électrochimiques d'adsorption/désorption de surface au niveau cinétique et thermodynamique. Une première conséquence de ces phénomènes est une possible mauvaise estimation de la surface électrochimiquement active des particules de Pt à partir de l'intégration des pics d'adsorption des protons (H_{upd}) pour une concentration faible en protons ($\text{pH} \geq 3$) et même à faible vitesse de balayage ($0,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) ainsi que la présence de nanoparticules de Pt inactives (particules de Pt oxydées).

Ensuite, nous avons pu observer différentes conséquences sur la cinétique de l'ORR, sur les mécanismes de l'ORR et sur la quantité de H_2O_2 qui s'échappe de la couche catalytique. En effet, nous avons démontré (i) que les protons sont impliqués dans l'étape cinétiquement déterminante de l'ORR, (ii) qu'une concentration insuffisante en protons résulte en l'apparition d'un plateau correspondant au courant limité par la diffusion des protons et d'un maximum de production de H_2O_2 qui peut s'expliquer par une cinétique plus lente de la réduction des oxydes de Pt à faible concentration en protons conduisant à un blocage de la surface de Pt par des oxydes, (iii) qu'à faible concentration et relativement faible vitesse de balayage, les mécanismes de l'ORR n'impliquent pas seulement les ions hydroniums comme source de protons mais aussi les molécules d'eau ayant aussi un impact sur la quantité de H_2O_2 qui s'échappe de la couche catalytique.

Nous croyons que le modèle proposé présente un intérêt dans la compréhension et la quantification de H_2O_2 qui s'échappe de la couche catalytique au cours de l'ORR dans des couches catalytiques en PEMFC fonctionnant sans ajout d'ionomère. En effet, ces résultats sont très importants sachant qu'ils peuvent avoir de grosses conséquences sur les performances et la durabilité des PEMFCs dans des conditions de faible concentration en protons dans les couches catalytiques, les oxydes présents sur la surface du Pt diminuant son activité électrocatalytique vis-à-vis de l'ORR et H_2O_2 s'attaquant à la membrane polymère électrolytique et aux couches catalytiques. Par conséquent, plus concrètement, nous pouvons supposer qu'une quantité insuffisante de H_3PO_4 à la cathode dans une PEMFC haute température ne diminuera pas seulement les performances de la pile, mais aussi sa durabilité. Il est donc important d'axer les recherches sur l'optimisation de la quantité de H_3PO_4 .

Chapitre 4.
Intégration des couches catalytiques ordonnées
Pt/VACNFs dans des assemblages membrane-électrodes
en vue d'une application en pile à combustible haute
température

4.1 Introduction : problématique

Intégrer les couches catalytiques de Pt/VACNFs dans des assemblages membranes-électrodes (ou « AMEs ») pour des piles à combustible haute température nous a confrontés à différents problèmes que nous avons dû résoudre :

- La réalisation de croissances à grande échelle sur un substrat de silicium monocristallin recouvert d'une couche mince d'oxyde SiO_x/Si (dénommé par la suite Si(100)) avec une grande surface géométrique (jusqu'à 25 cm^2).
- Le développement de méthodes de dépôt de nanoparticules de Pt finement dispersées sur les VACNFs greffés sur des substrats de grande surface géométrique.
- Le transfert des Pt/VACNFs en un assemblage membrane-électrode sans perte de l'alignement des VACNFs.

Ce chapitre est tout d'abord consacré au développement des étapes citées ci-dessus : différentes caractérisations ont été réalisées ainsi que différents tests préliminaires au futur développement d'une méthode optimale. Enfin des tests en PEMFC haute température des AMEs préparés seront discutés.

4.2 Croissance des électrodes de VACNFs sur Si(100)

4.2.1 Synthèse des VACNFs/Si(100)

Comme précisé au chapitre 2 (cf. 2.2.1) notre objectif étant de développer une procédure pour l'intégration des Pt/VACNFs dans un assemblage membrane-électrode d'une pile à combustible haute température, la croissance des VACNFs a été réalisée par CCVD dans les mêmes conditions (concentration de la solution catalytique, débit d'injection de cette solution, débit du gaz vecteur) que sur un substrat de TiO_x/Ti mais sur un substrat de silicium monocristallin de grande surface géométrique (25 cm^2) poli miroir recouvert d'une couche mince d'oxyde Si(100). Ce substrat a été choisi pour un meilleur contrôle des propriétés du matériau.

Cependant, comme précisé au chapitre 2, cette croissance diffère de celle effectuée sur TiO_x/Ti sur deux aspects. Tout d'abord par l'orientation du substrat pour obtenir une croissance plus homogène. Ensuite, pour obtenir une épaisseur de couche de quelques μm , nous avons fait varier la température de synthèse en suivant la courbe de calibration donnée par P.S. Ruvinskiy¹ et intégrer par bullage de l'eau ultra-pure (gaz humidifié) durant et après

la croissance. Pour plus de détails le lecteur peut se référer à la section 2.2.1. Il est important de préciser que certains échantillons discutés par la suite ont été réalisés par CCVD sans présence d'eau.

Différentes méthodes de caractérisation (MEB et MET) ont été utilisées pour s'assurer de l'alignement des VACNFs ainsi que de leur structure. La Figure 4.1 A, B nous montre une caractérisation MEB après synthèse effectuée sur un échantillon de VACNFs sur Si(100) dont l'épaisseur de couche est d'environ 35 μm sous différents grossissements (10 μm et 1 μm , respectivement). Cet échantillon a été synthétisé suivant la méthode décrite dans la section 2.2.1 sans intégration de l'eau durant la synthèse CCVD. On peut voir qu'après synthèse, l'alignement des VACNFs est présent sur toute l'épaisseur de la couche résultant d'un processus d'auto-organisation (« crowding effect »)².

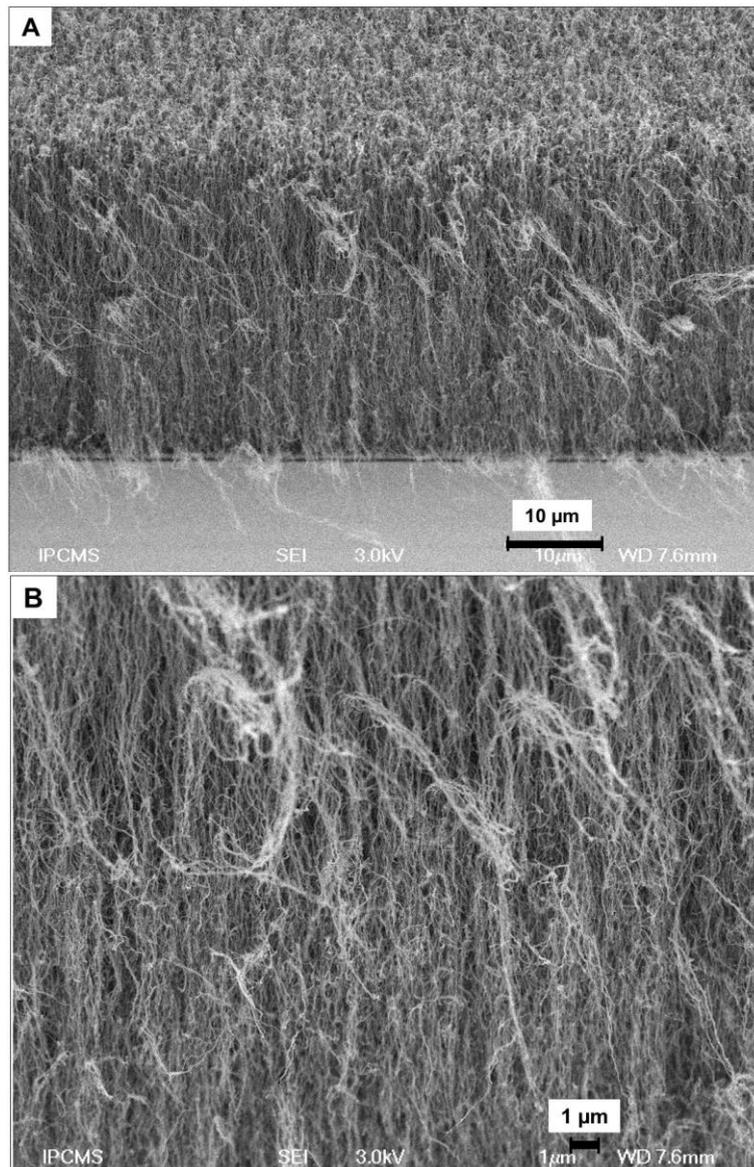


Figure 4.1 : Images MEB d'un échantillon de VACNFs après croissance CCVD sans eau à $T = 820^{\circ}\text{C}$ sur Si(100). (A) et (B) représentent une vue de côté d'une partie de la couche à basse et haute résolution, respectivement.

La Figure 4.2 A montre une image MET d'un CNF obtenu par croissance CCVD (sans eau) sur Si(100) et la Figure 4.2 B, un histogramme de distribution de taille représentatif de cette croissance (comptage sur 296 CNFs). On constate la présence d'un nanotube multicouches où les différentes couches de graphène sont séparées par un espace régulier d'environ $0,34 \text{ nm}^3$. Il est important de noter, comme précisé au chapitre 1, que le terme de VACNFs pour « NanoFilaments » englobant les nanotubes et les nanofibres sera employé par la suite, certaines images nous montrant des structures plus proches des nanofibres où la cavité est peu ou pas visible (cf. Figure 4.9 A section 4.3.1). Un diamètre moyen* de 21 nm et un diamètre

moyen pondéré par la surface* de 26 nm, légèrement plus petits que ceux obtenus dans la littérature sur SiO₂ via une croissance CCVD avec un mélange ferrocène/xylène (entre 30 et 50 nm⁴) sont obtenus. Il est important de noter que le diamètre moyen* des CNFs obtenus par croissance CCVD avec intégration de l'eau durant la croissance est de 30 nm et le diamètre moyen pondéré par la surface* est de 41 nm (comptage sur 37 nanotubes). On constate que pour cette croissance, le diamètre des CNFs est plus grand que pour une croissance sans eau. De plus, en comparant ces croissances avec des croissances sur TiO_x/Ti (cf. Chapitre 3), on remarque que les diamètres des VACNFs sur Si(100) sont plus petits que ceux obtenus sur TiO_x/Ti (42 nm pour le diamètre moyen* et 51 nm pour le diamètre pondéré de la surface*). En effet, comme précisé précédemment (cf. chapitre 2), différents paramètres liés à la croissance influent sur les propriétés intrinsèques des VACNFs, telles que leur pureté, leur taille, leur forme etc. Zhang et al⁴ ont reporté que l'un des paramètres principaux contrôlant la croissance des VACNFs était l'énergie d'adhésion des particules catalytiques de Fe sur le substrat. De plus, Rodriguez⁵ a noté que le diamètre des nanofibres est gouverné par les particules catalytiques de croissance et Ruvinskiy et al⁶ ont aussi suggéré, pour expliquer la différence de diamètre des VACNFs entre deux substrats (TiO_x et SiO_x), une différence de taille des particules de Fer sur le substrat, avec des clusters de Fer plus gros sur un substrat de TiO_x que sur un substrat de SiO_x. On peut supposer que la différence de diamètre des VACNFs obtenus par croissance CCVD avec et sans eau peut s'expliquer par le fait que sans eau une couche de carbone amorphe plus importante peut empêcher la croissance.

* Pour le calcul, cf. 2.3.2.1.

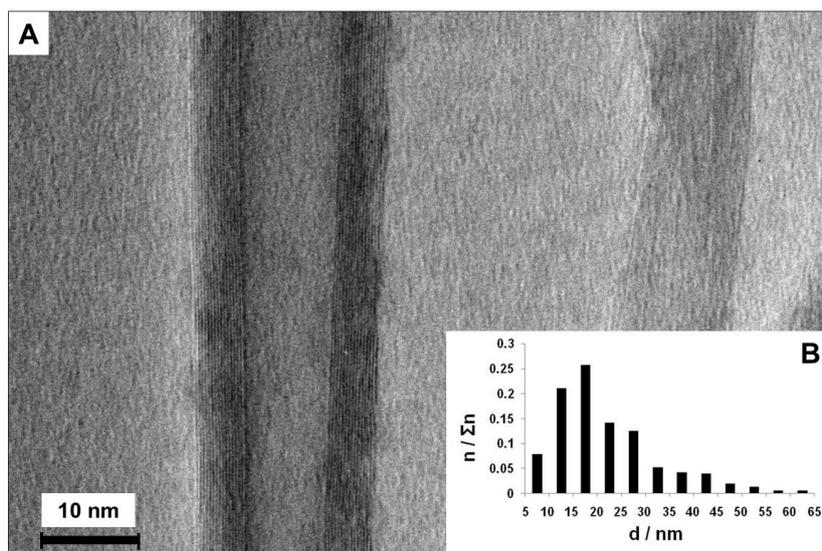


Figure 4.2 : (A) Image MET de VACNFs après synthèse obtenus par croissance CCVD sans eau à $T = 820^{\circ}\text{C}$ sur Si(100) et après traitement chimique (trempage dans H_2SO_4 0,1 M pendant 1h puis dans de l'eau ultra-pure) ; (B) Diagramme de distribution de taille des VACNFs obtenus par croissance CCVD sur Si(100) sans eau.

4.2.2 Présence des particules catalytiques de croissance après synthèse

Comme précisé au chapitre 2 (cf. 2.2.1), après synthèse, un traitement chimique par trempage des VACNFs/Si(100) dans H_2SO_4 0,1 M puis dans l'eau ultra-pure est effectué dans le but d'éliminer les particules de croissance catalytique (le fer) résiduelles. Pour s'assurer du bon fonctionnement de ce traitement, différentes caractérisations (XPS et MET) ont été effectuées. La Figure 4.3 nous montre une analyse XPS représentant le spectre général ainsi qu'en insert le spectre déconvolué du Fe d'un échantillon de VACNFs obtenu par croissance CCVD (sans eau) avant (en noir) et après (en vert) traitement chimique. On peut voir sur le spectre général la présence majoritaire d'un pic à 284,6 eV qui est typique du pic du carbone graphitique, correspondant ici à l'énergie de liaison du C 1s des VACNFs et un pic correspondant à O 1s. On distingue aussi, de façon plus minime, différents pics correspondant au Fe 2p entre 707 et 724 eV correspondant à des résidus de fer issus de la croissance des VACNFs. Plus précisément, d'après la déconvolution effectuée sur ces derniers (avec une distance entre les doublets fixée d'après la littérature⁷) (cf. insert Figure 4.3), on peut distinguer à 707,3 eV (en violet) et 720,5 eV (en rose), les pics du Fe^0 2p_{3/2} et 2p_{1/2} respectivement ainsi que la présence d'oxydes de fer qui pourraient correspondre à des ions ferriques et/ou des ions ferreux 2p_{3/2} et

$2p_{1/2}$ à 709,3 (en bleu clair) et 722,9 eV (en bleu foncé) respectivement⁸⁻¹⁰, ceux-ci issus de la croissance des VACNFs.

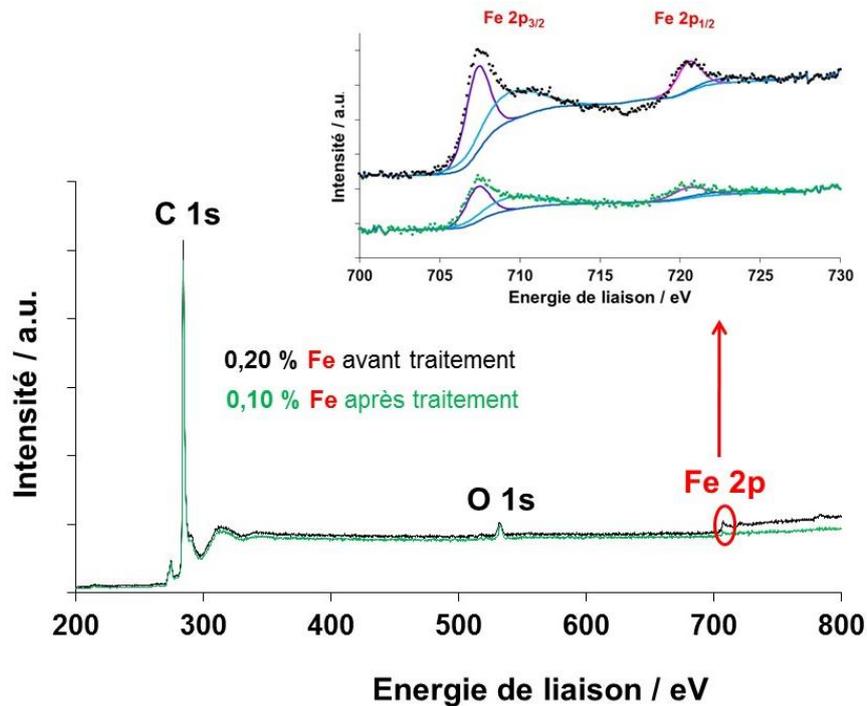


Figure 4.3 : Spectre XPS avant (points en noirs) et après (points en verts) traitement chimique (trempage dans H_2SO_4 0,1 M pendant 1h puis dans l'eau ultra-pure) sur un échantillon de VACNFs obtenus par croissance CCVD à $T = 820^\circ C$ sans eau sur Si(100).

Insert : Agrandissement du spectre XPS du Fe 2p avec ses pics déconvolués.

En analysant les spectres on peut voir tout d'abord que le Fe est peu présent. De plus, après traitement chimique, on obtient une diminution de moitié du pourcentage atomique de fer (Fe 2p comprenant les oxydes) par rapport au carbone (C1s) (de 0,20 à 0,10 %) montrant une certaine efficacité du traitement chimique. Il est important de préciser que ce facteur de diminution peut varier (étant plus ou moins important) suivant les échantillons. L'analyse XPS nous permet en général de détecter les particules de Fe présentes à l'extérieur des CNFs car, comme précisé dans la section 2.3.4, le libre parcours moyen des photoélectrons est limité de quelques angströms à quelques nanomètres ce qui est plus faible que l'épaisseur de plusieurs couches constituant un CNF multicouches. Cependant, si l'on regarde la Figure 4.4 qui représente des images MET (A, B) et les analyses EDX respectives (A', B') d'un échantillon de VACNFs obtenu par croissance CCVD (sans eau) dans les mêmes conditions que celui analysé en XPS après traitement chimique, on constate que les particules de Fe ne sont pas présentes à l'extérieur. On peut voir cependant leur présence (signalée par un rond

noir) à l'intérieur de certains CNFs (Figure 4.4 A), d'autres en étant exempts (cf. Figures 4.4 B). Ceci est confirmé par les analyses EDX respectives (cf. Figures 4.4 A' et B') (il est important de noter que sur ces dernières, la présence de cuivre correspond à la grille de MET utilisée pour déposer la suspension de VACNFs). En effet, les particules de Fe peuvent être encore présentes au sein des VACNFs, de par leur encapsulation, après les processus de croissance³ par CCVD⁴. On peut alors supposer que les particules de Fe détectées en XPS après traitement peuvent correspondre à des particules de Fe présentes au sein des CNFs avec un nombre faible de couches ou à des particules de Fe dissimulées sous du carbone amorphe ou à des atomes/ions de Fe présents au sein de la structure du carbone. Comme on a pu le voir au chapitre 3 sur Pt/VACNFs/TiO_x/Ti et comme on pourra le voir par la suite sur Pt/VACNFs/Si(100), on ne voit pas le Fe lors des mesures électrochimiques sur les voltampérogrammes confirmant tout d'abord que les particules de Fer à la surface des VACNFs ne sont pas présentes et/ou ont été éliminées par le traitement chimique et que celles qui sont à l'intérieur n'interfèrent pas sur les mesures électrochimiques.

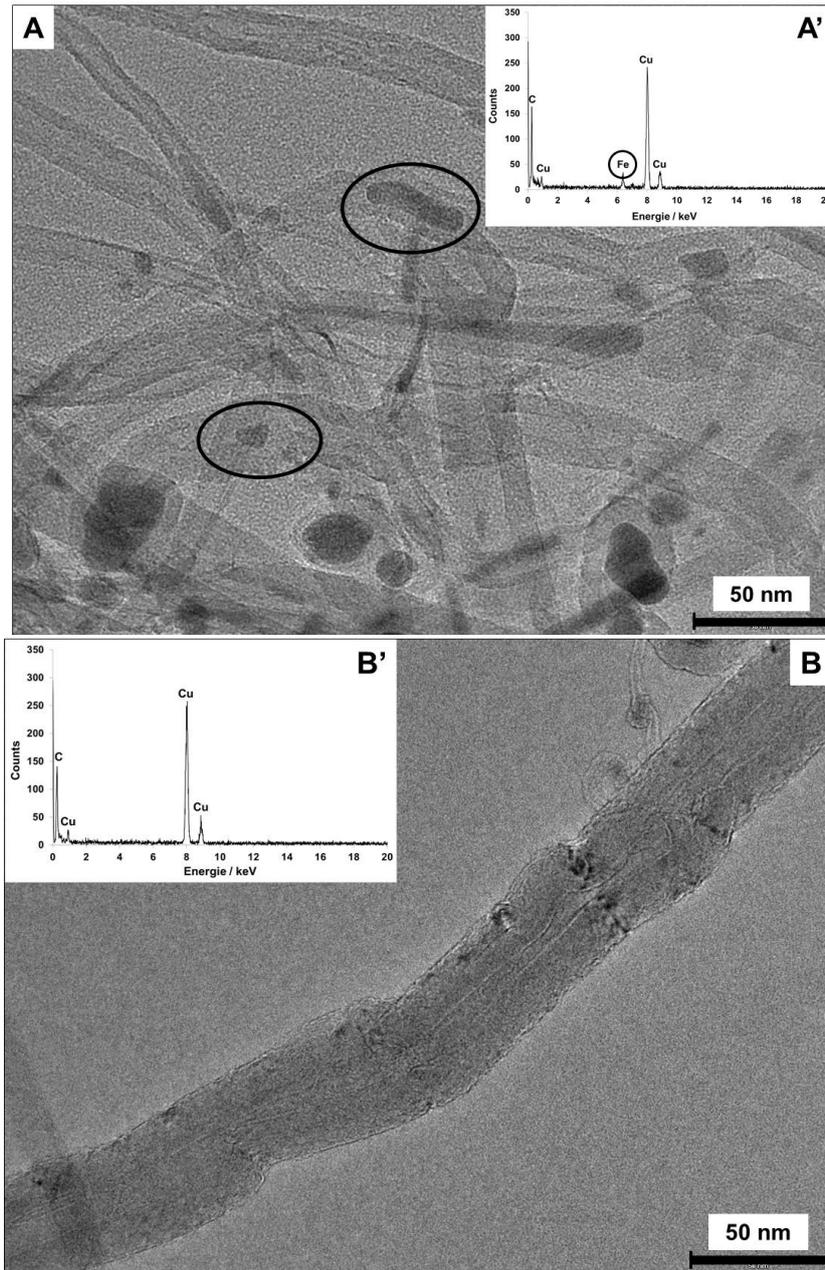


Figure 4.4 : (A) et (B) Images MET d'un même échantillon de VACNFs obtenus par croissance CCVD sans eau à $T = 820^{\circ}\text{C}$ sur $\text{Si}(100)$ après traitement chimique (trempage dans H_2SO_4 0,1 M pendant 1h puis dans l'eau ultra-pure); (A') et (B') les analyses EDX respectives.

On peut noter, comme précisé dans le chapitre 1 (cf. 1.3.3.4), qu'il existe d'autres solutions permettant d'éviter l'incorporation des catalyseurs de croissance telles que le Fe à l'intérieur des VACNFs, empêchant ainsi un traitement chimique et une possible dégradation de la pile lors de la rupture ou de la corrosion des filaments (les particules de Fe pouvant donner lieu à la réaction de Fenton mais aussi peut-être complexer la membrane échangeuse de protons lorsqu'elles sont exposées à l'environnement de la pile).

4.2.3 Problème rencontré et à résoudre

Les Figures 4.5 A', B' nous montrent une caractérisation MEB d'un échantillon VACNFs/Si(100) dont l'épaisseur de couche est d'environ 35 μm observé avec différents grossissements (10 μm et 1 μm , respectivement) après la procédure de traitement chimique (trempage dans H_2SO_4 0,1 M puis dans l'eau ultra-pure). La Figure 4.5 A, B nous montre une caractérisation MEB du même échantillon avant traitement, discutée précédemment dans la section 4.2.1, pour comparaison.

Comme discuté précédemment, on peut voir sur les Figures 4.5 A, B que cet échantillon synthétisé suivant la méthode décrite dans la section 2.2.1 sans intégration de l'eau durant la synthèse CCVD présente un alignement des CNFs sur toute l'épaisseur de la couche. Après traitement chimique, comme on peut le voir sur la Figure 4.5 A' et plus précisément sur la Figure 4.6 A avec une vue de dessus, on remarque que des blocs d'agglomérats de VACNFs se sont formés avec la formation de macropores inhomogènes entre ces blocs. Cette formation d'agglomérats s'est révélée reproductible sur les synthèses CCVD sans eau si l'on compare les deux échantillons montrés sur les Figures 4.5 A', B' et 4.6 A, B.

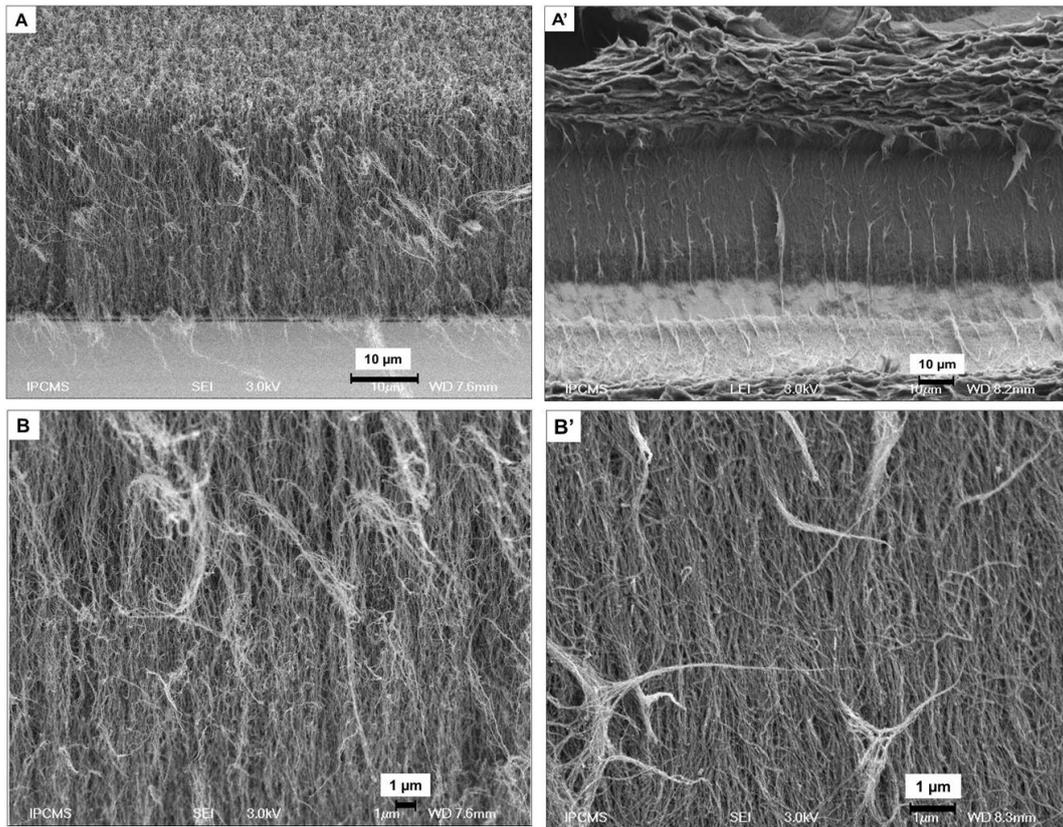


Figure 4.5 : Images MEB d'un échantillon de VACNFs après croissance CCVD sans eau à $T = 820^{\circ}\text{C}$ sur Si(100) (A, B) avant traitement chimique et, (A', B') après traitement chimique (trempage dans H_2SO_4 0,1 M pendant 1h puis dans de l'eau ultra-pure). (A, A') et (B, B') représentent une vue de côté d'une partie de la couche à basse et haute résolution, respectivement.

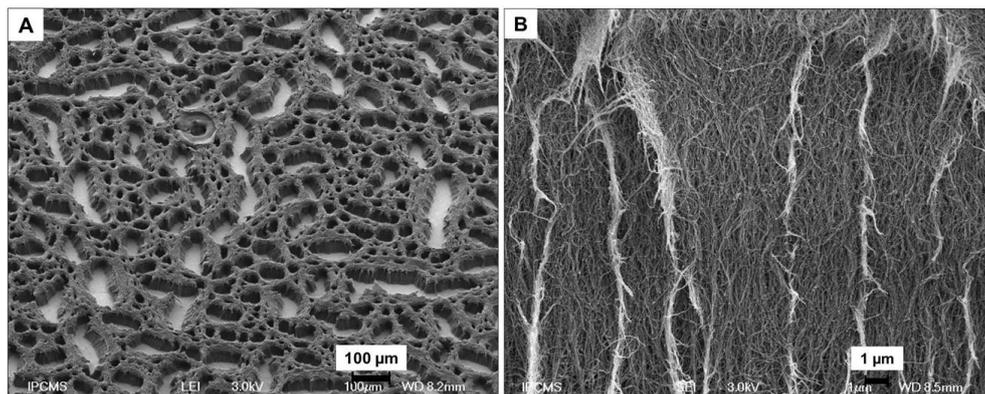


Figure 4.6 : Autre exemple d'images MEB obtenues sur un autre échantillon de VACNFs après croissance CCVD sans eau à $T = 810^{\circ}\text{C}$ sur Si(100) traité suivant les mêmes conditions que l'échantillon Figure 4.5. (A) Vue de dessus à basse résolution et, (B) vue de côté à plus haute résolution.

En effet, l'un des principaux problèmes technologiques avec les VACNFs est leur tendance à se dégrader durant les cycles de mouillage/séchage. Il a été montré qu'ils ont tendance à s'agglomérer après que les liquides se soient introduits dans les espaces entre les CNFs et ensuite évaporés, ceci à cause des forces capillaires ou tension de surface des liquides ¹¹⁻¹³. Plus précisément, d'après Futaba et al ¹², la formation des blocs de CNFs est due à des forces capillaires durant leur immersion dans le liquide, puis à des forces de Van der Waals lors de l'évaporation du liquide. On peut supposer que l'intensité de cet effet va dépendre du mouillage et de la tension de surface du solvant utilisé.

On peut observer sur la Figure 4.5 A' (image MEB basse résolution) que l'alignement semble être affecté sur le haut de la couche mais qu'il est conservé dans le reste de la couche (cf. Figures 4.5 B' et 4.6 B -images MEB à plus haute résolution-). Contrairement à Ohta et al ¹¹ qui a constaté la présence de CNFs non alignés entre les blocs révélant un effondrement de l'alignement à la base des VACNFs, nous avons constaté par une analyse profilométrique (cf. 2.3.5 pour la méthode) l'absence de CNFs entre ces blocs ainsi qu'une variation de la hauteur sur le haut de la couche. On peut supposer que cette absence de CNFs entre les blocs est due à une faible adhésion des particules de Fe sur le substrat. En effet, l'agglomération peut être influencée par la force d'adhésion des particules de croissance (Fe) au substrat mais aussi par le diamètre et la hauteur des CNFs/CNTs ¹¹. Ce phénomène n'a par exemple pas été observé sur les VACNFs/TiO_x/Ti ⁶. Il en est de même pour les VACNFs/Si(100) obtenus par croissance avec eau, où la hauteur des échantillons effectués était moins importante (de 2 à 25 μm) et le diamètre des CNFs plus important (cf. 4.2.1). Ceci peut s'expliquer par le fait que si la couche est plus épaisse et le diamètre des nanofilaments plus fin, l'addition des forces entre les nanofilaments sera plus importante favorisant ainsi la formation de blocs d'agglomérats. De plus, la présence d'agglomérats sur les VACNFs/Si(100) obtenus par croissance sans eau comparée à leur absence sur les VACNFs/Si(100) obtenus par croissance avec eau peut aussi s'expliquer par la présence d'une quantité plus importante de carbone amorphe lors d'une croissance sans eau bloquant la surface du substrat pour une croissance homogène sur toute sa surface. Lors du traitement chimique, le carbone amorphe est éliminé révélant ainsi l'absence de croissance sur certaines parties du substrat.

Les scientifiques ont un grand intérêt pour ces phénomènes d'agglomérations de CNFs. En effet, différentes formes peuvent être obtenues en contrôlant la procédure de fabrication et ainsi différentes applications en ressortent telles que des électrodes de supercondensateurs pour les dispositifs de stockage d'énergie compacts ¹². Cependant, il est important de noter que ces agglomérations peuvent être au détriment des réactions électrochimiques donc de leur

performance en pile à combustible de par l'inhomogénéité de la couche et du fait qu'une partie de la surface des VACNFs est moins accessible pour les réactifs. Comme précisé dans le chapitre 1, des études sont menées pour éviter ce phénomène d'agglomération. Par exemple, Ohta et al ¹¹ ont développé une méthode intéressante basée sur la précipitation du naphthalène par ajout d'un antisolvant (l'eau) et de sa sublimation. Cette méthode n'a cependant pas été testée dans notre cas, celle-ci pouvant amener à une contamination des couches catalytiques. De plus, comme précisé précédemment, n'ayant pas observé ce phénomène sur tous les échantillons, nous n'avons pas exploré en détail ce problème.

4.3 Dépôt de Pt sur les électrodes de Pt/VACNFs/Si(100)

4.3.1 Pt/VACNFs/Si(100) obtenues par un dépôt de Pt par imprégnation d'un colloïde de Pt/éthylène glycol

Comme précisé dans la section 2.2.2, les couches catalytiques de VACNFs ne pouvant être homogénéisées dans des solutions précurseurs de Pt, nous avons tout d'abord choisi de déposer un colloïde de nanoparticules de Pt sur les VACNFs/Si(100) qui a été au préalable synthétisé (cf. 2.1.3.2). Le Tableau 4.1 montre les différentes caractéristiques des échantillons obtenus par croissance CCVD (avec eau) et dépôt de colloïde de Pt. Il faut noter que le taux de recouvrement des VACNFs par le Pt (Γ_{Pt}) est utilisé pour faire le lien avec les mesures effectuées en électrolyte liquide.

Lorsque l'on dépose le colloïde de Pt préalablement synthétisé sur les VACNFs/Si(100) après croissance et traitement chimique (élimination du Fe comme explicité à la section précédente 4.2.2), on peut voir (échantillon **EG 1** sur le Tableau 4.1) que le taux de recouvrement des VACNFs par le Pt ($\Gamma_{Pt\text{ exp}}$ calculé avec l'EASA déterminé par CO stripping montré sur la Figure 4.7 A) obtenu est loin de celui espéré (~10 % de la valeur attendue : 1,2 % au lieu de 12,8 %). En observant la Figure 4.7 A, on s'aperçoit que très peu de Pt a été déposé (pics d'adsorption et désorption d'hydrogène très peu définis). Il est possible que les particules de Pt soient tombées sur le substrat Si(100) lors du dépôt sans s'accrocher au VACNFs. Il est important de noter que la suspension analysée pour cet échantillon contenait 10 % de Nafion. On peut donc aussi supposer que l'ionomère a décroché les particules qui n'étaient pas stabilisées sur les VACNFs.

	EG 1	EG 2	EG 3	EG 4
Epaisseur de couche (L) (μm)	11	4	6	2
Pré-traitement à l' HNO_3 35% de la couche VACNFs/Si(100)	-	2h à T_{amb}	2h à T_{amb}	3h à T_{amb}
Pré-traitement par calcination sous air de la couche VACNFs/Si(100)	-	-	$T_{\text{amb}} \rightarrow 450^\circ\text{C}$ (15 min) $450^\circ\text{C} \rightarrow 250^\circ\text{C}$ (30 min)	-
Procédure de dépôt de Pt par étapes	1 dépôt de $3,1 \cdot 10^{-2} \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ avec une calcination de la couche Pt/VACNFs à 250°C , 1/2h après dépôt	1 dépôt de $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ avec une calcination de la couche Pt/VACNFs à 250°C , 1/2h après dépôt	2 dépôts de $7,8 \cdot 10^{-3} \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ avec une calcination de la couche Pt/VACNFs à 250°C , 1/2h entre chaque dépôt	2 dépôts de $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ avec une calcination de la couche Pt/VACNFs à 250°C , 1/2h entre chaque dépôt
Teneur en Pt déposée ($\text{mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$
$\Gamma_{\text{Pt attendu}}^*$ (%)	12,8	14,8	12,1	11,8
EASA _{Pt} mesurée par CO stripping (cm^{-2})	0,87	2,3	2,4	5,3
$\Gamma_{\text{Pt exp}}^{**}$ (%)	1,2	3,6	3,7	8,3

* voir section 2.1.3 pour calcul de $\Gamma_{\text{Pt attendu}}$ (en tenant compte d'une surface spécifique des VACNFs de $48,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour un diamètre pondéré de la surface^{***} des VACNFs = 41 nm mesuré par MET et de la densité des VACNFs de $0,45 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ mesurée par pesée avant et après croissance du substrat et par mesure de la hauteur des VACNFs par profilométrie⁶).

** $\Gamma_{\text{Pt exp}} = \text{EASA}_{\text{Pt}} / A_{\text{VACNFs}}$ (pour plus de détail sur le calcul, voir section 2.1.3 en tenant compte d'une surface spécifique des VACNFs de $48,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour un diamètre pondéré de la surface^{***} des VACNFs = 41 nm mesuré par MET).

*** voir section 2.3.2.1 pour le calcul.

Tableau 4.1 : Caractéristiques des échantillons de PtVACNFs (dénommés « EG ») obtenus par croissance CCVD (avec eau) sur Si(100) puis dépôt d'un colloïde de Pt/éthylène glycol.

Pour atteindre une haute dispersion et quantité de Pt sur les CNFs, il est important que ces derniers possèdent des défauts de surface tels que des défauts de rehybridation, de Stone-Wales, défauts sur les arrêtes, des lacunes, des groupements de carbone insaturés. Il a été montré que ceux-ci augmentaient l'adsorption des particules de catalyseurs¹⁴⁻¹⁵. Les groupements oxygénés présents à la surface (groupes phénols, quinone, carboxyliques, carbonyles et hydroxyles) ont aussi montré leurs effets positifs sur la dispersion et l'accroche des particules¹⁶. Une solution pour créer et/ou augmenter la présence de ces défauts et fonctions de surface et ainsi améliorer la dispersion et l'accroche des particules est de prétraiter les VACNFs. Différents traitements ont été utilisés dans la littérature. On peut citer

le traitement thermique à haute température sous air, gaz inerte, H₂ (libération de groupements de surface¹⁷) mais aussi l'oxydation de la surface par des traitements en phase gaz (air^{15, 18}, plasma oxygène et/ou Argon^{19, 20}), par des traitements en phase liquide (contrôle plus facile de la réaction et plus homogène le long des nanotubes qu'en phase gaz²⁰) avec des acides forts sous reflux entre 100 et 140°C tels que HNO₃ concentré²¹⁻²² ou HNO₃/H₂SO₄^{18, 23}. Il faut mentionner cependant que les groupes carboxyliques (groupes oxygénés) en présence de particules de Pt peuvent se décomposer catalytiquement à des températures comprises entre 100 et 150°C²⁴. L'oxydation des VACNFs par les acides forts va dépendre de la cinétique de la réaction et donc de la température²⁵ et du temps de réaction. Il a été montré qu'un reflux prolongé peut ouvrir les MWCNTs (au détriment de la pile qui peut être dégradée par réaction de Fenton des particules de croissance telles que le Fe qui seront alors libérées), corroder les couches (qui peut donc créer des défauts de surfaces et a contrario s'avérer utile jusqu'à certaines teneurs pour l'accroche des particules de catalyseur) et augmenter légèrement la surface spécifique^{16, 22}. Il est aussi important de préciser que les traitements avec ces acides ont l'avantage de rendre les CNFs moins hydrophobes et donc d'augmenter leurs hydrophilicité face à des solvants aqueux, ce qui peut faciliter et améliorer le dépôt des particules. On peut encore citer des techniques de prétraitements physiques telles que le broyage à bille (« ball-milling ») associé à des vibrations^{26, 27} et la sonication²⁸. Ces dernières ne sont cependant pas applicables dans notre cas.

Nous avons donc choisi ici d'utiliser un traitement à l'HNO₃ 35 % associé à différents temps de trempage et/ou un traitement thermique et/ou un fractionnement des dépôts. Le traitement à l'HNO₃ 35 % n'a pas pu cependant être associé à un reflux, risquant de casser l'alignement des VACNFs ainsi qu'à un chauffage. En effet, un essai a été effectué sur un échantillon possédant une fine couche de VACNFs (~ 5 μm) qui a été trempé pendant 2h à 66°C dans HNO₃ 35 % et il a été observé un détachement complet de la couche du substrat. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'HNO₃ associé à un chauffage a éliminé les particules de croissance (particules de Fe) qui, de par leur interaction avec le support, permettent le maintien de la couche sur le substrat. Comme on peut le voir sur le Tableau 4.1, en comparant les échantillons **EG 1** (sans prétraitement), **EG 2** (2h dans HNO₃) et **EG 4** (3h dans HNO₃) (qui ont environ le même Γ_{Pt} attendu), le taux de recouvrement des VACNFs par le Pt réel ($\Gamma_{Pt\ exp}$) a été amélioré (se rapproche plus du Γ_{Pt} attendu) en augmentant le temps de trempage dans HNO₃. En effet, comme précisé précédemment, de par la cinétique de réaction, on peut supposer que plus de groupements et/ou plus de défauts de surface ont été créés favorisant l'accroche des nanoparticules de Pt. Le traitement thermique associé à un

fractionnement du dépôt et à un trempage en amont dans HNO_3 (échantillon **EG 3**) semble avoir juste légèrement amélioré le taux de recouvrement en le comparant à un traitement seul dans HNO_3 (échantillon **EG 2**) malgré ce que l'on pourrait penser, comme explicité précédemment (le traitement à haute température pourrait libérer les groupements oxygénés et créer des défauts de surfaces et ainsi améliorer de façon importante l'accroche des particules de Pt).

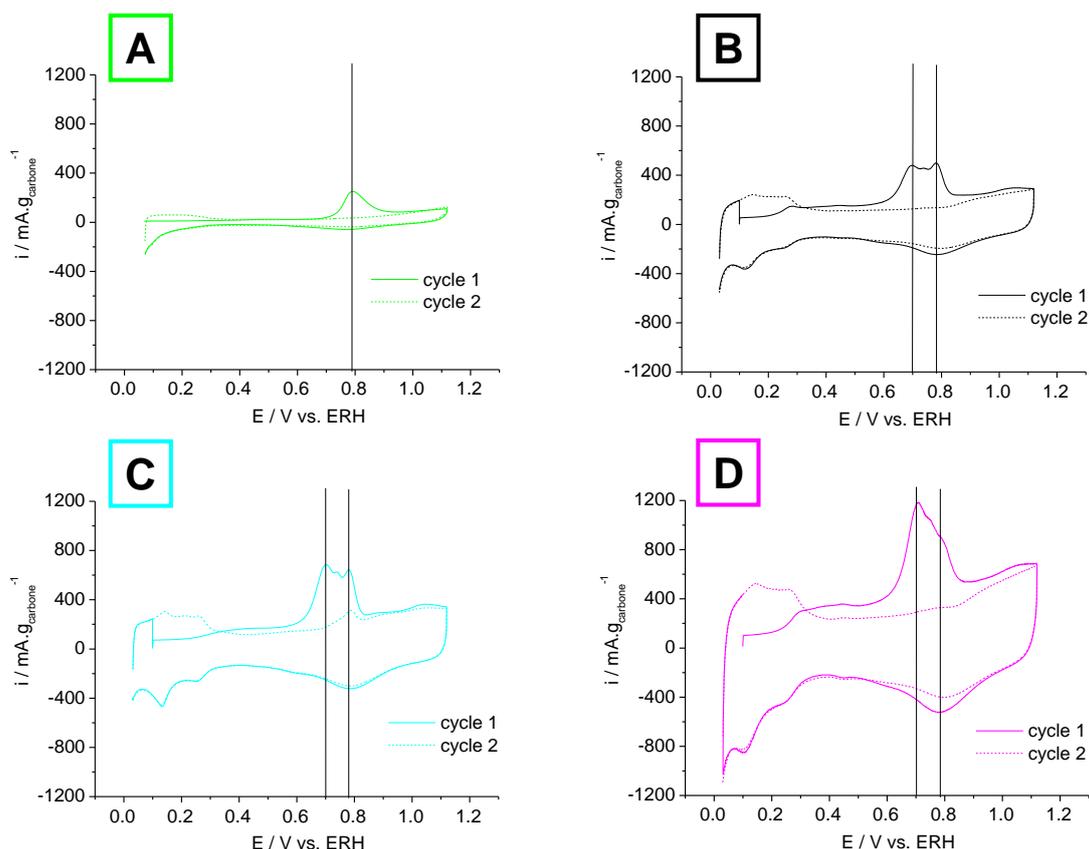


Figure 4.7 : CO stripping obtenus pour (A) **EG 1*** ($L = 11 \mu\text{m}$, $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 1,2 \%$), (B) **EG 2** ($L = 4 \mu\text{m}$, $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 3,6 \%$), (C) **EG 3**** ($L = 6 \mu\text{m}$, $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 3,7 \%$) et (D) **EG 4** ($L = 2 \mu\text{m}$, $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 8,3 \%$). Les caractéristiques de ces échantillons sont montrées plus haut dans le Tableau 4.1. Le

CO stripping a été effectué dans $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (cf. 2.4.4.2 et 2.4.4.3) à une vitesse de balayage de $0,01 \text{ V.s}^{-1}$. Le cycle 1 (trait plein) correspond au courant de désorption du CO et le cycle 2 (trait pointillé), au courant sous N_2 . Les courants ont été normalisés par la masse de carbone de la suspension Pt/VACNFs déposée sur la surface de l'électrode utilisée pour la mesure (carbone vitreux).

* Un exemple de second CO stripping effectué sur **EG1** pour reproductibilité est montré en Annexe 8 Figure A8.1.

** On peut noter la présence du pic principal d'électrooxydation du CO sur le 2^{ème} cycle révélant une désorption du CO incomplète lors du 1^{er} cycle, ceci faussant légèrement la valeur de l'EASA obtenue par intégration du pic d'électrooxydation du CO sur le 1^{er} cycle.

Si l'on analyse plus précisément les caractérisations par CO stripping des échantillons **EG 1**, **EG 2**, **EG 3** et **EG 4** (cf. Figure 4.7 A, B, C, D, respectivement), on peut tirer différentes conclusions. Tout d'abord, on peut voir sur le cycle 1 (trait plein) l'absence des pics de désorption de H_{upd} durant le balayage vers les potentiels positifs entre 0,1 V et 0,4 V vs. ERH confirmant qu'une monocouche de CO empoisonne complètement les sites catalytiques de Pt. Ensuite, on observe pour tous les échantillons, un pic d'électrooxydation du CO à $\sim 0,78$ V vs. ERH comme présenté dans la littérature²⁹⁻³². Puis, on peut noter l'apparition d'un deuxième pic pour les échantillons **EG 2**, **EG 3** et **EG 4** décalé d'environ 80 mV vers les potentiels négatifs par rapport au pic principal d'électrooxydation du CO attribué à la formation d'agglomérats^{29, 31}. Des caractérisations MET effectuées sur **EG 2** et **EG 4** (cf. Figures 4.8 et 4.9, respectivement) ont confirmé la présence de ces agglomérats. Ensuite, on s'aperçoit bien que la surface des pics de CO est plus importante quand le prétraitement effectué est plus important confirmant l'augmentation du taux de recouvrement des VACNFs par le Pt ($\Gamma_{Pt\ exp}$) et l'efficacité du prétraitement. Une remarque intéressante est l'augmentation de la capacité de double couche. En effet celle-ci passe de 2,26 F.g $^{-1}$ pour **EG 1** (sans prétraitement) à 11,4 F.g $^{-1}$ pour **EG 2** (2h HNO $_3$ 35%), 13,8 F.g $^{-1}$ pour **EG 3** (2h HNO $_3$ 35% + traitement thermique) et 24,6 F.g $^{-1}$ pour **EG 4** (3h HNO $_3$ 35%) (à 0,5 V vs. ERH et 0,01 V.s $^{-1}$). Cette augmentation reflète la création de défauts de surface et/ou de groupements à la surface. En effet, dans la littérature, l'augmentation de la capacité a été attribuée à l'augmentation de la pseudocapacité (impliquant des réactions redox) provenant des groupements créés à la surface (groupes carboxylique, ether, ester) sur des CNTs³³. Wei et al³³ ont confirmé ceci par une étude par spectroscopie d'impédance électrochimique sur des MWCNTs traités dans HNO $_3$ et non traités où ils ont observé une augmentation de la résistance de transfert de charge pour les MWCNTs traités par rapport aux non-traités. Il est important de noter que ce phénomène a aussi été observé sur du carbone poreux³⁴⁻³⁵ et du graphite pyrolytique³⁶. Des études électrochimiques associées à des caractérisations par désorption programmée en température couplée à un spectromètre de masse (TPD pour « Temperature Programmed Desorption ») ont été effectuées par Bleda-Martínez et al^{34, 37} pour identifier clairement les groupements majoritairement responsables de cette augmentation de la capacité (groupes carbonyles, hydroxyles, quinone, anhydrides d'acides carboxyliques). Il est important de noter que la présence des pics redox des différents groupes de surface n'est pas claire sur les caractérisations CO stripping effectuées sur les différents échantillons. Ceci peut être attribué à la présence d'un grand nombre de groupes distincts où les différents pics se chevaucheraient résultant en un pic général très large et peu visible. Il

faut préciser que cette augmentation peut aussi être attribuée à la présence de défauts de surface tels que les défauts sur les arrêtes³⁶. Ces derniers sont connus pour servir de sites actifs pour la formation d'espèces oxygénées.

Une autre remarque intéressante mais plutôt inattendue sur cette caractérisation est l'augmentation du pic d'agglomérat lorsque le prétraitement est plus important. En effet, la présence de défauts de surface et groupements devrait, comme précisé précédemment, favoriser la dispersion des particules de Pt. On peut supposer que cette agglomération est due au fait que les défauts et groupements de surfaces sont très proches les uns des autres (répartition inhomogène³⁸). Plus leur présence est nombreuse et rapprochée, plus les agglomérats sont gros. De plus, les échantillons n'ayant pas été mis sous agitation dans l'HNO₃ (contrairement à ce qui est fait dans la littérature) pour ne pas rompre l'alignement des VACNFs, la répartition des défauts et groupements ne sera pas homogène. La présence de ces agglomérats ainsi que l'inhomogénéité du dépôt des particules de Pt est confirmée par les caractérisations MET effectuées sur les échantillons **EG 2** (cf. Figure 4.8) et **EG 4** (cf. Figure 4.9). En effet, on peut voir sur la Figure 4.9 (échantillon **EG 4**), la présence de plus gros agglomérats (entourés par des ronds en orange) que sur la Figure 4.8 (échantillon **EG 2**). Sur ces deux échantillons on remarque aussi que les particules de Pt sont réparties de façon inhomogène sur les VACNFs. On peut voir des particules très bien réparties sur certains VACNFs (cf. Figure 4.8 B) tandis que d'autres endroits en sont presque exempts (ronds noirs sur les Figures 4.8 A et 4.9 B). Il n'est cependant pas possible de déterminer sur ces images si les particules sont réellement situées au niveau des défauts et groupements de surface.

Il faut noter que, pour confirmer les résultats présentés ci-dessus, il faudrait reproduire ces expériences ainsi que les caractérisations par CO stripping et compléter cela avec de l'XPS (cf. 2.3.4) et/ou de la spectroscopie Raman et/ou de la TPD pour analyser et quantifier la présence des groupements de surface.

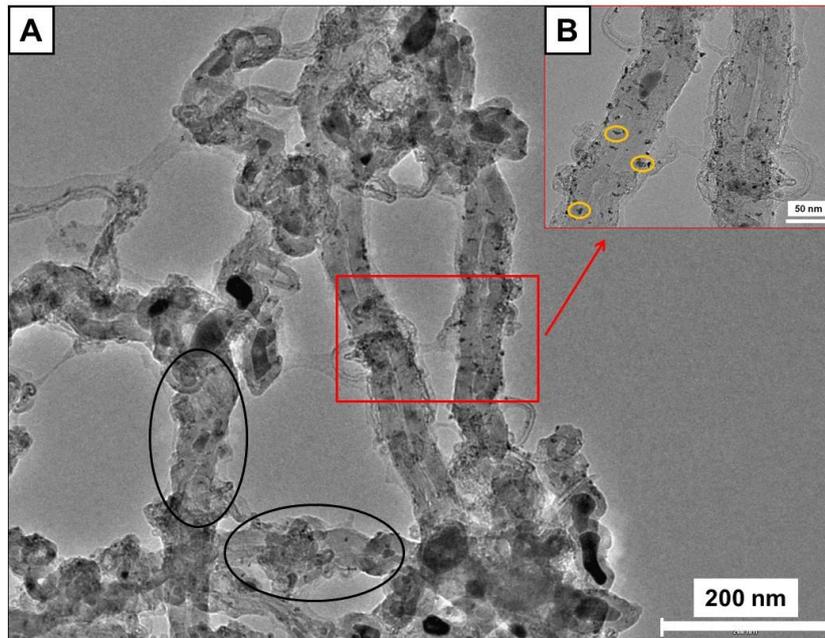


Figure 4.8 : (A) Image MET de l'échantillon **EG 2** ($L = 4 \mu\text{m}$, $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 3,6 \%$); (B) image MET à plus haute résolution correspondant à la partie en rouge de l'image MET (A).

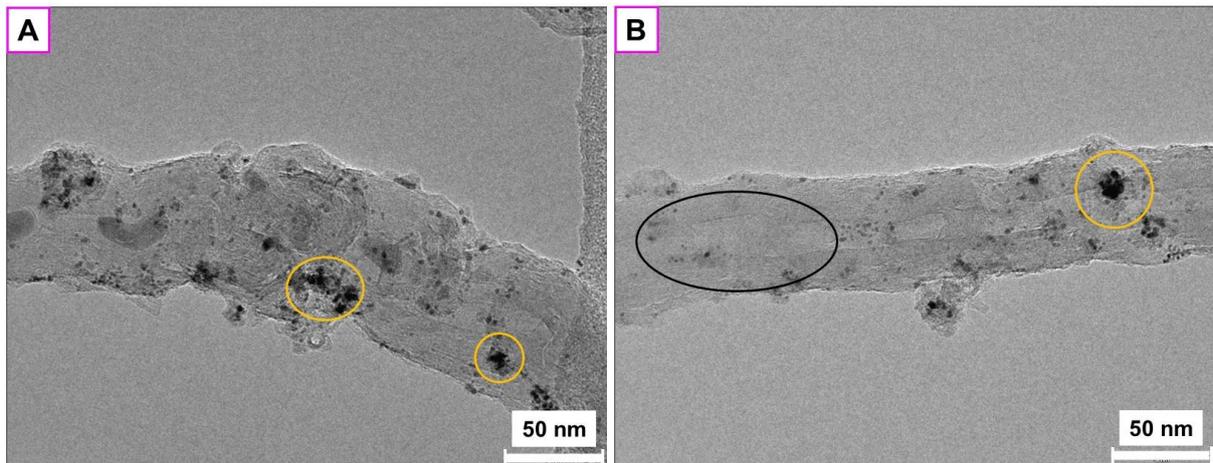


Figure 4.9 : (A), (B) Images MET de l'échantillon **EG 4** ($L = 2 \mu\text{m}$, $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 8,3 \%$).

Comme précisé précédemment et dans le chapitre 1, on peut noter qu'il existe d'autres prétraitements qui peuvent être plus adaptés aux VACNFs et qui ont montré leur efficacité tel qu'un traitement par plasma oxygène et/ou argon¹⁹. Celui-ci serait intéressant à exploiter par la suite.

La méthode basée sur le dépôt d'un colloïde de Pt sur les couches de VACNFs/Si(100) a montré des faiblesses quant à l'obtention de la quantité de Pt désirée. Grâce à différents prétraitements effectués sur la surface de Pt, celle-ci a pu être améliorée. Il faut noter

cependant, que la dispersion de Pt n'est pas optimale de par la présence d'agglomérats de Pt sur la surface des VACNFs.

Nous avons choisi par la suite de développer une méthode basée sur la réduction *in situ* du Pt dans les couches de VACNFs (méthode d'imprégnation adaptée pour les VACNFs) pour encore essayer d'améliorer la dispersion des particules de Pt et obtenir le taux de recouvrement désiré.

4.3.2 Pt/VACNFs/Si(100) obtenues par un dépôt par réduction *in situ*

Comme dit précédemment, dans le but d'obtenir un dépôt homogène et complet de petites nanoparticules de Pt sur la surface des VACNFs, nous avons tenté de développer une méthode de dépôt de Pt basée sur la réduction *in situ* des complexes de Pt (IV) dans les couches de VACNFs. Celle-ci est basée sur la méthode d'imprégnation, méthode très utilisée, facile à mettre en place à grande échelle (contrairement à la méthode de dépôt par voie électrochimique – cf. 2.1.3.1 – difficile à mettre en place pour des échantillons de grande taille) et permettant d'obtenir une haute dispersion et de hautes teneurs en Pt sur les supports carbonés^{16, 39}. Cependant, comme précisé dans la section 2.2.2, les VACNFs ne pouvant être homogénéisés dans la solution précurseur de sel de Pt par mélange physique de par leur configuration, nous avons choisi de faire un dépôt goutte par goutte d'une solution contenant le sel précurseur et l'agent réducteur. H_2PtCl_6 a été choisi comme sel de Pt et l'acide ascorbique comme agent réducteur mis en excès par rapport au sel. L'acide ascorbique est hautement soluble dans l'eau⁴⁰, faiblement toxique comparé à l'hydrazine (N_2H_4)⁴¹ ou le borohydrure de sodium (NaBH_4)⁴⁰, ne laisse pas de résidus organiques qui pourraient contaminer les particules de Pt et possède un pouvoir de réduction assez fort⁴¹, cependant moins fort que NaBH_4 (ce dernier a été utilisé sur trois essais sur des VACNFs avec une épaisseur de couche d'environ 10 μm mais a provoqué leur détachement du substrat pour chaque essai celui-ci n'a donc pas été choisi -on peut supposer que ceci est lié au dégagement de H_2 lors de la décomposition de NaBH_4 -).

Différents paramètres intrinsèques à la méthode ont été variés (la température de dépôt, la température de réduction ainsi que les ratios -en volume- entre le sel de Pt et l'agent réducteur) pour définir la méthode de dépôt optimale, c'est-à-dire celle qui nous permet d'obtenir la quantité de Pt sur les VACNFs souhaitée ainsi que des nanoparticules de Pt de petites tailles et dispersées de façon homogène sur la surface des VACNFs dont l'alignement est resté intact. Le protocole de méthode optimale obtenue sur des échantillons avec différentes épaisseurs de couche est le suivant : un mélange d' H_2PtCl_6 ($[\text{H}_2\text{PtCl}_6] = 0,0046$

M), d'acide ascorbique ($[AA] = 0,2 \text{ M}$ en excès par rapport au sel de Pt) avec un ratio (en volume) de 2/1 et d'isopropanol (quelques gouttes pour faire en sorte que le mélange se répartisse sur l'ensemble de la surface de VACNFs/Si(100)) a été déposé par gouttes sur le substrat VACNFs/Si(100) à température ambiante. Le nombre de gouttes déposées a été choisi pour faire en sorte de recouvrir le substrat VACNFs/Si(100) (obtenu par croissance CCVD sans eau). Une fois recouvert, le substrat a été placé sur une plaque chauffante à une température comprise entre 100 et 110°C pour la réduction du sel de Pt en nanoparticules de Pt. La procédure est ensuite répétée jusqu'à avoir déposé la quantité de mélange souhaitée. Quand la procédure est terminée, le substrat est nettoyé de l'acide ascorbique qui n'a pas réagi avec le sel de Pt avec de l'eau ultra-pure (Elga[®], 18,2 MΩ cm, TOC < 3 ppb) jusqu'à obtenir une eau ressortant claire après nettoyage. La quantité du sel de Pt a été calculée pour obtenir la teneur en Pt souhaitée sur les VACNFs.

Dans un premier temps, pour définir cette méthode optimale, la quantité de Pt après dépôt a été déduite par la pesée du substrat VACNFs/Si(100) avant et après dépôt (variation de l'ordre du mg) et nous avons estimé le diamètre des nanoparticules de Pt à partir de la FWHM (Full Width Half Maximum) du pic correspondant au Pt (1,1,1) sur les diffractogrammes obtenus par DRX (cf. Figure 4.10 A, B) puis par application de la formule de Scherrer (cf. 2.3.3.1). Le diamètre moyen obtenu est de $5,8 \pm 0,5 \text{ nm}$. La Figure 4.10 A montre un exemple de diffractogramme sur une large gamme d'angle de diffraction (0 à 100°) pour un échantillon de Pt/VACNFs synthétisé suivant le protocole décrit précédemment. Différents pics ont été identifiés : le pic à 68,5° attribué au Si (4,0,0) dont la structure est cubique face centrée (cfc) ; les pics à 25,7°, 41,7°, 43,8° et 76,7° ont été attribués au graphite (0,0,2), (1,0,0), (1,0,1) et (1,1,0), respectivement, dont la structure est hexagonale (fiches de référence ICDD et réfs. 42-44); les pics à 39,2°, 45,7°, 66,9°, 80,7° et 85,2° ont été attribués au Pt (1,1,1), (2,0,0), (2,2,0), (3,1,1) et (2,2,2) révélant que le Pt est cristallisé dans une structure cubique face centrée (cfc) (fiches de référence ICDD et réfs. 42, 44, 45). Il est important de noter tout d'abord, que les pics sont légèrement décalés vers des valeurs plus faibles dû au positionnement de l'échantillon Pt/VACNFs/Si(100) sur le porte-échantillon (utilisation de Pt/VACNFs sur le substrat de silicium et non d'une poudre de Pt/VACNFs). Ensuite il est important de noter que les diffractogrammes sont bruités dû à une faible quantité de Pt. Comme on peut le voir les pics de Pt (1,1,1) et (2,2,0) et les pics de graphite (1,0,0) et (1,0,1) peuvent avoir tendance à se chevaucher. Cette méthode nous permet donc d'établir seulement une estimation du diamètre des nanoparticules de Pt. En effet, comme le montre la Figure 4.10 B qui correspond à des

exemples de diffractogrammes obtenus pour des échantillons avec différentes épaisseurs de couche, on peut observer que les échantillons **1** ($L^* = 8,5 \mu\text{m}$, $\phi_{\text{Pt}} = 6,0 \text{ nm}$), **2** ($L^* = 6,1 \mu\text{m}$, $\phi_{\text{Pt}} = 6,4 \text{ nm}$) et **3** ($L^* = 5,0 \mu\text{m}$, $\phi_{\text{Pt}} = 5,5 \text{ nm}$) ont une FWHM (Full Width Half Maximum) moins large que l'échantillon **4** ($L^* = 40,3 \mu\text{m}$, $\phi_{\text{Pt}} = 5,0 \text{ nm}$). En effet, l'échantillon **4** ayant une épaisseur de couche plus importante, les pics correspondant au graphite (1,0,0) et (1,0,1) peuvent contribuer de façon plus importante au pic de Pt (1,1,1). De plus, en tenant compte du bruit et du facteur de forme, ceci peut expliquer les légères différences de diamètre de nanoparticules de Pt entre les échantillons ($5,8 \pm 0,5 \text{ nm}$).

* Epaisseur de couche de VACNFs.

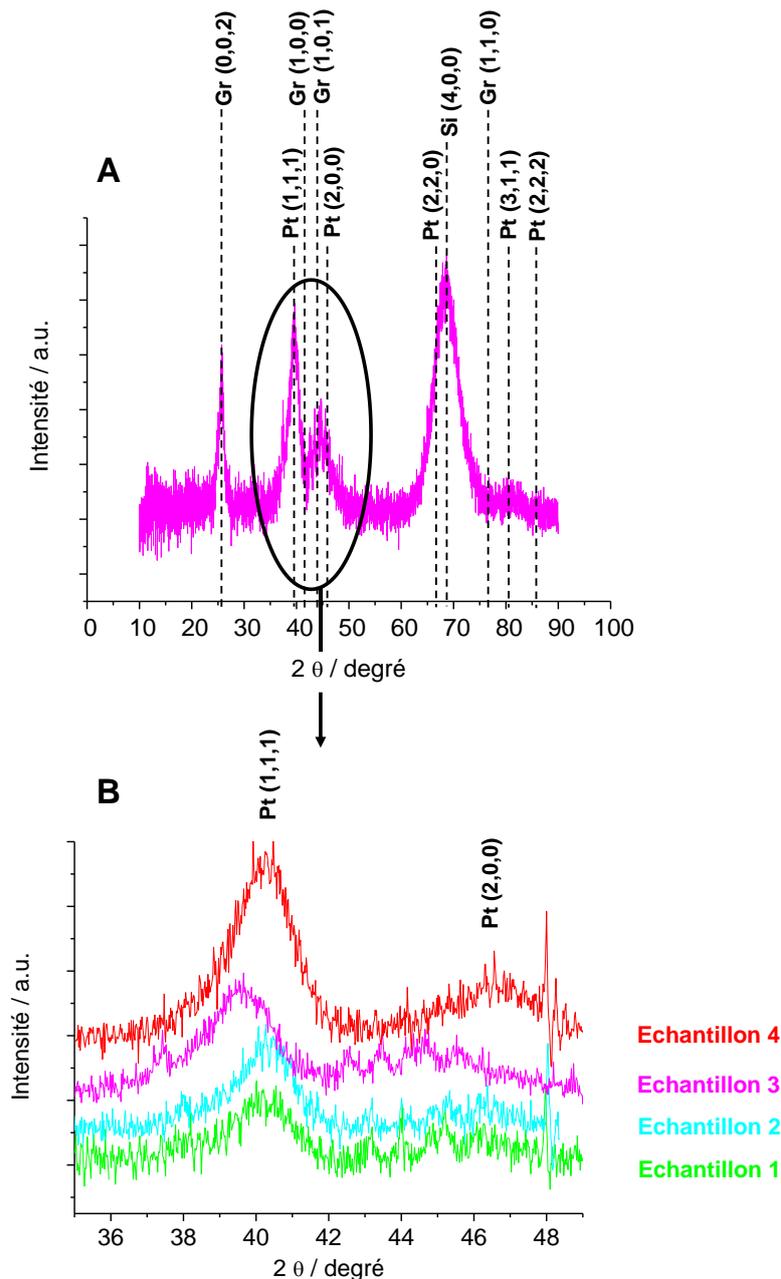


Figure 4.10 : (A) Exemple de diffractogrammes obtenus par DRX sur un échantillon synthétisé suivant la méthode décrite dans la section. « Gr » correspond au graphite, c'est-à-dire au carbone. (B) Agrandissement du diffractogramme Figure 4.10 A qui correspond à l'échantillon 3* ($L = 5,0 \mu\text{m}$, $\phi_{Pt} = 5,5 \text{ nm}$) et comparaison avec d'autres échantillons synthétisés suivant la même méthode : échantillon 1* ($L = 8,5 \mu\text{m}$, $\phi_{Pt} = 6,0 \text{ nm}$), échantillon 2* ($L = 6,1 \mu\text{m}$, $\phi_{Pt} = 6,4 \text{ nm}$) et échantillon 4* ($L = 40,3 \mu\text{m}$, $\phi_{Pt} = 5,0 \text{ nm}$).

* Echantillons 1, 2 et 3 synthétisés par CCVD avec intégration de l'eau et échantillon 4 sans intégration de l'eau.

+ Dépôt du mélange de sel de Pt et de l'agent réducteur directement sur la plaque chauffante à 100-110°C (fait uniquement sur ces deux échantillons, un léger détachement des couches ayant été observé).

Dans un deuxième temps, des caractérisations plus précises (MEB, MET et CO stripping) ont été effectuées sur un échantillon représentatif de la procédure de dépôt développée (échantillon 4 sur Figure 4.10 : $L = 40,3 \mu\text{m}$, $\phi_{\text{Pt}} = 5,0 \text{ nm}$ mesuré par DRX, $m_{\text{Pt}} = 3,1 \cdot 10^{-1} \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ déduite par pesée avant et après dépôt du substrat VACNFs/Si(100) pour $4,5 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ attendu) pour confirmer et apporter de nouvelles constatations sur cette procédure de dépôt quant à la présence et la dispersion des nanoparticules de Pt sur les VACNFs et la quantité réelle de Pt accessible électrochimiquement.

❖ Caractérisation MEB

Une caractérisation MEB a été réalisée dans le but, d'une part, de vérifier que la procédure de dépôt ne détruisait pas l'intégrité de la couche (son alignement) et d'autre part, de confirmer la présence de Pt. La Figure 4.11 représente les images MEB de l'échantillon avant dépôt de Pt (cf. Figures 4.11 A, B et C) et après dépôt de Pt (cf. Figures 4.11 A', B' et C') à différentes résolutions et différents modes d'opération (mode SEI pour les Figures 4.11 A, A', B et B'; mode Composition –cf. 2.3.1.1– pour les Figures 4.11 C et C'). En comparant tout d'abord les Figures 4.11 A et A', on peut voir que la procédure de dépôt n'affecte pas l'alignement des nanotubes. Ensuite en comparant les Figures 4.11 B et B' (images MEB à plus haute résolution), on remarque qu'une quantité importante de Pt a été déposée tout le long des VACNFs. Enfin en comparant les Figures 4.11 C et C' réalisées en mode Composition, on peut confirmer que ce que nous voyons est du Pt et non du Fe (catalyseur de croissance qui peut être encore présent même après traitement chimique –cf 4.2.2–). En regardant avec plus de précision la Figure 4.11 B', on peut s'apercevoir que des agglomérats de Pt compris entre 30 et 80 nm sont présents. De plus petits agglomérats et/ou particules isolées ne peuvent cependant être vus lors de cette caractérisation (à cause de la trop faible résolution). La présence de ces agglomérats va s'avérer être confirmée par la suite par des caractérisations CO stripping et MET. Ceux-ci seront discutés plus bas.

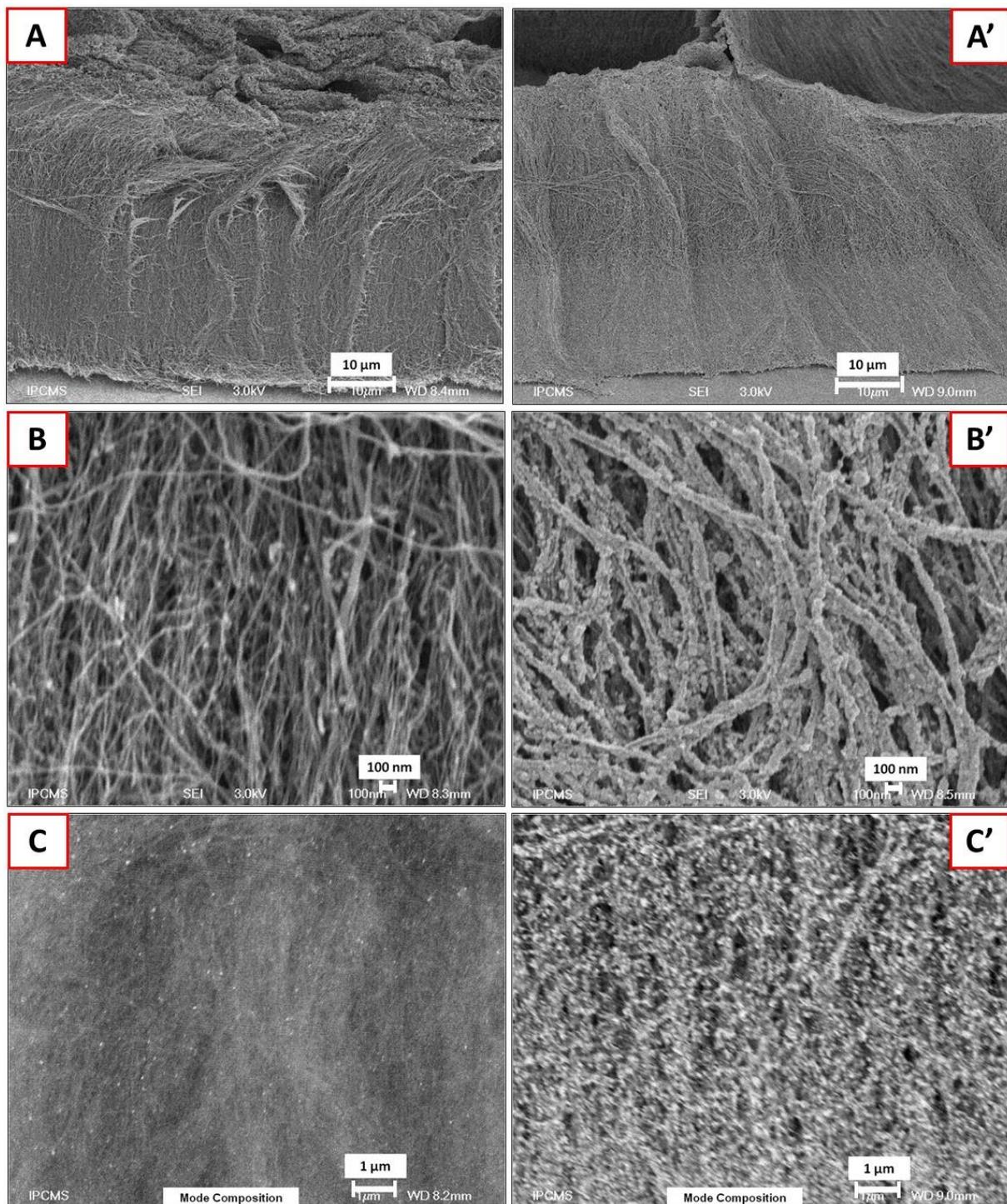


Figure 4.11 : Image MEB d'un échantillon synthétisé suivant la méthode de dépôt décrite dans la section (échantillon 4 sur la Figure 4.10 : $L = 40,3 \mu\text{m}$, $\phi_{\text{Pt}} = 5,0 \text{ nm}$, $m_{\text{Pt}} = 3,1 \cdot 10^{-1} \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$) avant (A, B, C) et après (A', B', C') dépôt de Pt sur la couche de VACNFs/Si(100) obtenue par croissance CCVD (sans eau). (A) et (A') montrent une partie de la couche à basse résolution et, (B) et (B') à plus haute résolution. Les images (A), (A'), (B) et (B') ont été prises en mode SEI, tandis que les images (C) et (C') ont été prises en mode Composition (cf. 2.3.1.1).

❖ Caractérisation par CO stripping et MET

La Figure 4.12 montre la caractérisation par CO stripping (cf. 2.4.4.2 pour la méthode) du même échantillon discuté ci-dessus.

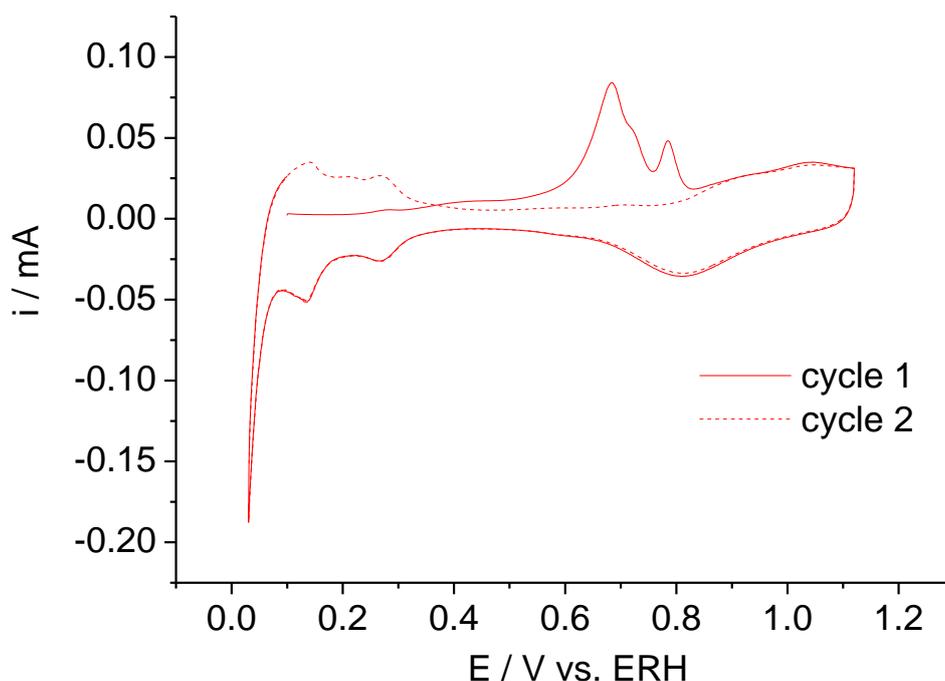


Figure 4.12 : CO stripping d'un échantillon synthétisé suivant la méthode de dépôt décrite dans la section (échantillon 4* sur la Figure 4.10 : $L = 40,3 \mu\text{m}$, $\phi_{Pt} = 5,0 \text{ nm}$, $\Gamma_{Pt \text{ exp}} = 8,1 \%$) réalisé dans $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (cf. 2.4.4.2 et 2.4.4.3) à une vitesse de balayage de $0,01 \text{ V.s}^{-1}$. Le cycle 1 (trait plein) correspond au courant de désorption du CO et le cycle 2 (trait pointillé), au courant sous N_2

* Un second CO stripping effectué sur cet échantillon pour reproductibilité est montré en Annexe 8 figure A8.2.

On observe un pic d'électrooxydation du CO à $\sim 0,78 \text{ V vs. ERH}$ comme présenté dans la littérature²⁹⁻³² et comme discuté dans la section précédente 4.3.1. On peut noter l'apparition d'un deuxième pic décalé d'environ 100 mV vers les potentiels négatifs par rapport au pic principal d'électrooxydation du CO. Comme discuté précédemment (cf. 4.3.1) celui-ci est

attribué à la formation d'agglomérats^{29, 31}. De plus, il confirme les précédentes remarques effectuées sur les images MEB (cf. Figure 4.11 B'). Le taux de recouvrement ($\Gamma_{\text{Pt exp}}^{**}$) en est donc affecté (8,1 % au lieu de 17 % pour le $\Gamma_{\text{Pt attendu}}^*$). Ces agglomérats sont aussi confirmés par la caractérisation MET (cf. Figures 4.13 A, B, C et E) où l'on peut voir une quantité importante de Pt le long des tubes mais une distribution non homogène. Des agglomérats de différentes tailles compris entre 7 et 50 nm peuvent être identifiés. Cependant, une distribution de taille effectuée sur 102 nanoparticules a révélé un diamètre pondéré par la surface de 3,7 nm et par le volume de plutôt 3,8 nm (pour le calcul cf. 2.3.2.1) (cf. Figure 4.13 D). Ce dernier, en comparaison avec le diamètre estimé par DRX, est plus petit. En effet ceci peut être dû, comme explicité précédemment, à une incertitude liée au facteur de forme ainsi qu'au bruit présent sur les diffractogrammes DRX.

* $\Gamma_{\text{Pt attendu}}$ calculé (voir section 2.1.3 pour le calcul) en tenant compte d'une surface spécifique des VACNFs de $76,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour un diamètre pondéré de la surface^{***} des VACNFs = 26 nm mesuré par MET, d'une densité des VACNFs de $0,45 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ mesurée par pesée avant et après croissance du substrat et par mesure de la hauteur des VACNFs par profilométrie⁶ et, d'un diamètre pondéré par la surface des nanoparticules de Pt de 3,7 nm mesuré par MET (comptage sur 102 nanoparticules).

** $\Gamma_{\text{Pt exp}}$ calculé (voir section 2.1.3 pour le calcul) en tenant compte d'une EASA = $2,3 \text{ cm}^{-2}$ calculée à partir de l'intégration du pic principal de CO electrooxydé (cf. Figure 4.12) et d'une surface spécifique des VACNFs de $76,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour un diamètre pondéré de la surface^{***} des VACNFs = 26 nm mesuré par MET.

*** voir section 2.3.2.1 pour le calcul.

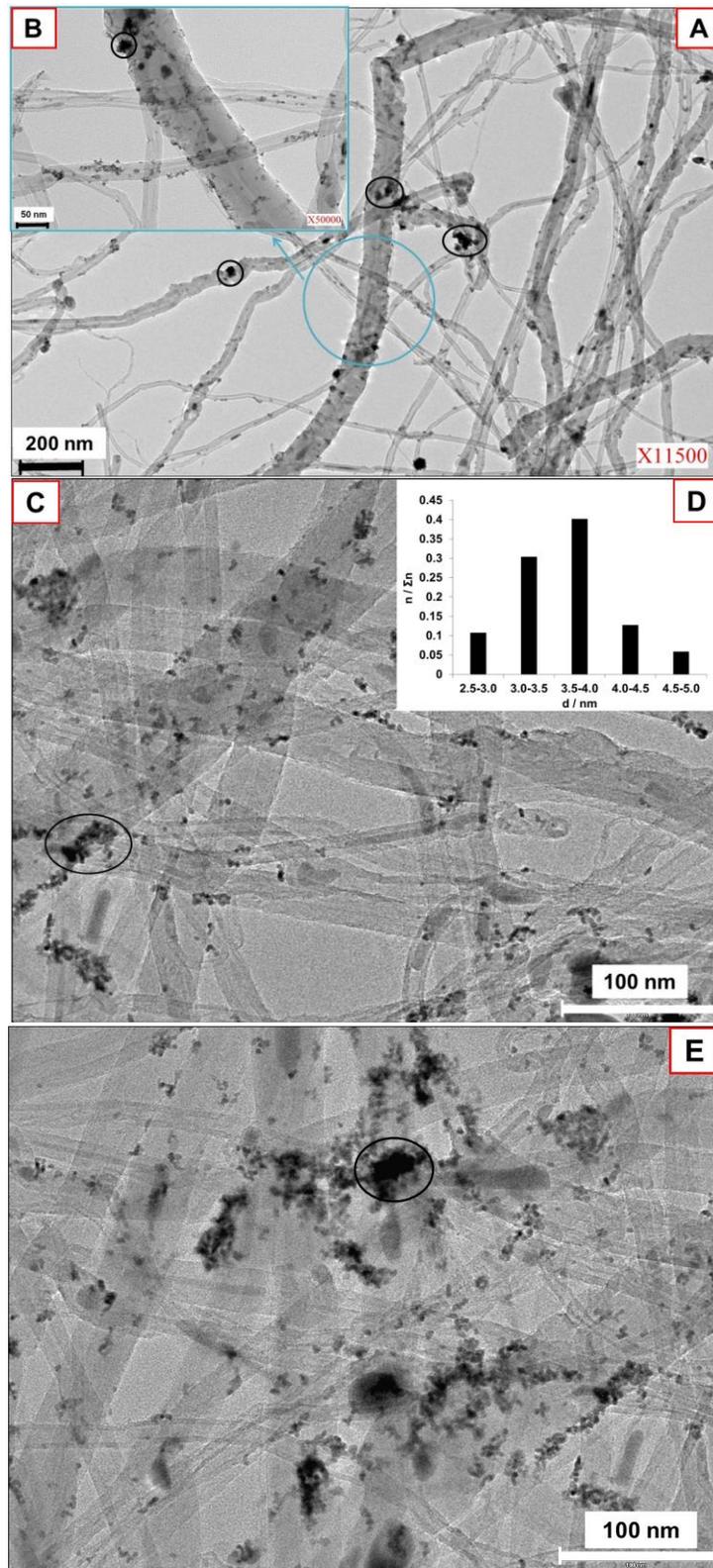


Figure 4.13 : (A, C, E) Images MET d'un échantillon synthétisé suivant la méthode de dépôt décrite dans la section (échantillon 4* sur la Figure 4.10 : $L = 40,3 \mu\text{m}$, $\phi_{Pt} = 5,0 \text{ nm}$, $\Gamma_{Pt \text{ exp}} = 8,1 \%$). (B) Image MET à plus haute résolution correspondant à la partie en bleue de l'image MET (A) ; (D) Histogramme de distribution de tailles des particules de Pt de cet échantillon.

Dans la littérature, la méthode d'imprégnation est en majorité associée à des prétraitements effectués sur les CNTs. Comme explicité précédemment (cf. 4.3.1), les CNTs possédant une faible quantité de défauts et fonctions de surface, il est nécessaire d'augmenter cette quantité par différentes méthodes de prétraitement. Les fonctions oxygénées de surface obtenues par différents prétraitements (cf. 4.3.1) permettraient l'accroche des ions métalliques par un échange d'ions (entre le métal et le proton du groupe oxygéné)^{23, 46} et ainsi favoriser la dispersion de petites nanoparticules métalliques. Par exemple Rajalakshmi et al²¹ ont obtenu de plus petites nanoparticules de Pt et une dispersion plus homogène pour des MWCNTs oxydés par rapport à ceux non-oxydés. Dans notre cas, ces échantillons n'ayant subi aucun prétraitement (à l'exception du traitement dans H₂SO₄ 0,1 M à T_{amb} pendant 1h pour enlever les particules de Fe de croissance résiduelles), le manque de défauts et fonctions de surface pourrait donc expliquer la formation d'agglomérats. Cette dispersion non uniforme et ces agglomérats de différentes tailles peuvent aussi s'expliquer par un chauffage non homogène le long de la couche et par le fait que les VACNFs n'aient pas été homogénéisés dans la solution afin de ne pas perdre leur alignement.

Il est important de noter que cette méthode de dépôt a permis cependant d'améliorer le taux de recouvrement en Pt par rapport à la méthode de dépôt précédemment utilisée (dépôt d'un colloïde de Pt/éthylène glycol –cf. 4.3.1–). En effet, si l'on compare cet échantillon (échantillon 4) et l'échantillon EG 1 (cf. Tableau 4.1) qui ont un taux de recouvrement attendu en Pt assez proche (17 % et 12,8 %, respectivement) et n'ont subi aucun prétraitement (à l'exception du traitement dans H₂SO₄ 0,1 M à T_{amb} pendant 1h pour enlever les particules de Fe de croissance résiduelles), on observe une augmentation de 37 % pour cette méthode de dépôt. On peut supposer que des groupements oxygénés déjà présents à la surface de l'échantillon (par le traitement à l'H₂SO₄) ont permis l'accroche des ions métalliques formés *in situ* par un échange d'ions comme expliqué précédemment. On peut donc penser que le taux de recouvrement sera encore amélioré sur des VACNFs prétraités. Cette méthode de dépôt s'avère donc être intéressante à exploiter par la suite.

Il est important de noter que les CNTs peuvent être aussi fonctionnalisés pas seulement par des fonctions oxygénées. Il existe par exemple la fonctionnalisation non-covalente par l'addition de molécules de polymère chargées (chlorure de PDDA pour « Poly(diallyldiméthylammonium) ») sur les CNTs qui d'après Wang et al³⁸ permet d'obtenir une haute dispersion et une haute teneur en Pt comparé à la fonctionnalisation par un traitement en milieu acide. De plus, cette méthode a l'avantage de ne pas avoir d'effets

néfastes sur la structure des CNTs. Il existe aussi l'utilisation de complexes de Pt à base d'amine (et non de sel) où Murata et al⁴⁷ ont obtenu de fines particules de Pt (entre 2 et 2,5 nm de diamètre) bien dispersées le long de VACNTs en utilisant du $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ (mélangé avec de l' HNO_3) réduit sous H_2 . Enfin, on peut également noter la fonctionnalisation par réduction d'ions diazonium stables thermiquement⁴⁸ qui a montré une influence positive sur la dispersion du Pt sur du carbon Vulcan XC72⁴⁹.

4.4 Transfert des électrodes Pt/VACNFs/Si(100) en AMEs pour piles à combustible haute température

4.4.1 Problématique

Comme précisé au chapitre 1, plusieurs études ont été réalisées pour l'intégration des VACNFs en AME (pour « Assemblage Membrane-Electrodes ») pour une application en PEMFCs basse température. Typiquement, les couches de Pt/VACNFs sont recouvertes d'une fine couche de Nafion, puis pressées à chaud sur une membrane Nafion[®], après quoi le substrat Si est détaché⁵⁰⁻⁵⁵. Une autre solution serait de faire croître les VACNFs directement sur du papier de carbone^{56, 57} qui servirait aussi de GDL (pour « Gas Diffusion Layer »), par exemple par CVD assistée⁵⁶ (en effet, il faut noter cependant que l'utilisation d'une CCVD non assistée ne permettra pas l'alignement des CNFs). Notre approche étant une croissance sur Si(100) et l'objectif futur étant d'utiliser des couches catalytiques sans ajout d'ionomère nous avons été confrontés au défi de trouver une autre méthode permettant le transfert des VACNFs en un assemblage avec la membrane polymère électrolytique et la couche de diffusion de gaz sans perte de leurs alignements. Tout d'abord, nous avons commencé par effectuer des tests pour des AMEs en PEMFCs basse température (étude associée avec P.S. Ruvinskiy lors de son doctorat¹) puis pour des AMEs en PEMFCs haute température, notre étude étant focalisée sur une application en PEMFCs haute température.

4.4.2 Préparation des AMEs

Une partie de cette section (cf. 4.4.2.1) est basée sur la publication « P.S. Ruvinskiy, M. Rouhet, A. Bonnefont, K. Andreas Friedrich, C. Pham-Huu and E.R. Savinova, ECS Transactions, 2011, **41**, 1089-1091⁵⁸ » où l'auteur de cette thèse a participé activement à la partie expérimentale en association avec **P.S. Ruvinskiy** lors de son doctorat¹.

4.4.2.1 Tests préliminaires : AMEs pour piles basse température

Dans la littérature, il a été montré que des couches épaisses de VACNFs (quelques centaines de μm) peuvent être détachées de leur substrat sans perdre leur alignement lors de la procédure de préparation d'AME⁵⁹. Cependant, Ruvinskiy¹ lors de son étude a constaté que le transfert complet d'une fine couche de VACNFs (par exemple 4 μm) n'était pas atteint (jusqu'à seulement 30% de la couche est transférée) lors d'un pressage à chaud de celle-ci sur une membrane Nafion 117, ceci pouvant être dû au fait que, pour une couche fine, l'interaction entre les filaments n'est pas assez forte pour maintenir les parties qui ne sont pas en contact direct avec la membrane (à cause de la rugosité à la fois de la membrane et des VACNFs) encore à l'intérieur du bloc de VACNFs. Pour pallier cet inconvénient, il a été nécessaire d'utiliser un agent protecteur tel qu'une résine polymère (comme une résine polystyrène) qui peut être dissoute une fois l'AME réalisé⁶⁰. Dans notre cas, afin de protéger l'intégrité de la couche de Pt/VACNFs (cathode préparée par CCVD avec eau –cf. 2.2.1– et dépôt d'un colloïde de Pt/éthylène glycol –cf. 2.2.2.1–), cette dernière a été recouverte d'une couche de 1 μm^* de résine polystyrène (PS). Elle a été ensuite pressée à l'aide de la presse 2 (cf. 2.2.3) avec une membrane conductrice de proton (Nafion 117 –175 μm d'épaisseur–prétraitée suivant la méthode décrite dans la référence 61) sur laquelle a été déposée une couche anodique de Pt/C (réalisée à partir d'une encre de 40 wt% Pt/Vulcan XC72 + Nafion - Pt : Nafion = 6 : 1 en concentration massique- déposée par gouttes sur la membrane et séchée sous vide à 130°C pendant 15 min -opération répétée jusqu'à ce que toute l'encre ait été déposée-) à 0,6 $\text{kN}\cdot\text{cm}^{-2}$ et 200°C pendant 5 minutes. L'AME a été ensuite détaché du substrat par immersion dans HCl 5M (acide chlorhydrique, HCl 37 %, Riedel-de Haën) une nuit puis rincé à l'eau ultra-pure, et après séchage trempé dans du toluène pendant une nuit pour retirer la couche de résine. Pour finir, l'AME a été immergé dans H₂SO₄ 0,1 M pendant une nuit puis dans l'eau ultra-pure et enfin séché à température ambiante.

La hauteur de la couche de résine polystyrène est calculée suivant la formule :

$$*h_{\text{PS}} = (V_{\text{à prélever}} * [\text{PS}]) / (S * \rho_{\text{PS}}) \quad [\text{Eq.4.1}]$$

Avec :

h_{PS} , l'épaisseur de la couche de PS en cm,

$V_{\text{à prélever}}$, le volume de la solution de PS (dans toluène) à prélever en mL pour obtenir l'épaisseur voulue,

[PS], la concentration de la solution de PS (dans toluène) en $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,

S, la surface du substrat en cm^2 ,

ρ_{PS} , la densité du polystyrène en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

On peut voir sur la Figure 4.14 des images MEB d'AMEs avec différentes hauteurs de couches préparées selon la procédure décrite ci-dessus. On remarque que cette procédure permet d'obtenir des AMEs basés sur des couches catalytiques de Pt/VACNFs (alignement conservé) sans ajout d'ionomère dans celles-ci. On remarque un léger détachement des couches qui peut être dû à la méthode de préparation des AMEs pour le MEB (ceux-ci ont été trempés dans de l'azote liquide puis cassés manuellement).

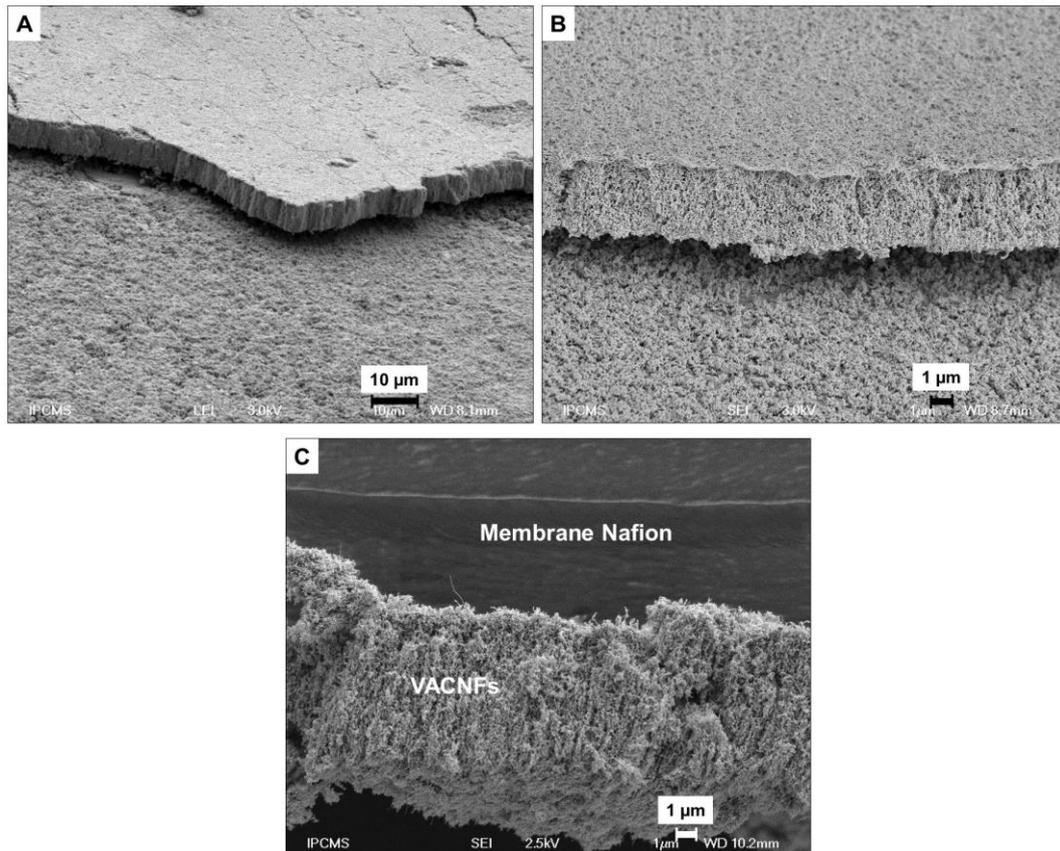


Figure 4.14 : Images MEB de différents AMEs préparés pour PEMFC basse température. (A), (B) et (C) ont une épaisseur de couche de 10 µm, 5 µm et 10 µm, respectivement. (C) a été adaptée de la réf. 58.

4.4.2.2 AMEs pour piles haute température

Comme précisé précédemment, notre étude étant focalisée sur une application en PEMFCs haute température, nous avons choisi d'axer nos recherches sur le développement d'AMEs en PEMFCs haute température. De par les propriétés de la membrane (cf. 2.2.3), la procédure explicitée ci-dessus pour les PEMFCs basse température ne va plus être applicable pour les PEMFCs haute température. En effet, la résine polymère et sa dissolution dans un solvant

organique tel que le toluène ne va pas être compatible avec la membrane dopée à l'acide phosphorique. Cette dernière ne pourrait plus être dopée correctement au détriment des performances de la pile⁶², l'acide phosphorique pouvant être lessivé de la membrane.

Comme précisé dans le chapitre 1, les études sur les PEMFCs haute température sont essentiellement focalisées sur le développement des membranes et leurs performances (~ 90% de la littérature)⁶³. Nous n'avons, à notre connaissance, pas trouvé d'études sur les couches catalytiques de Pt/VACNFs en PEMFCs haute température. Par conséquent, l'objectif étant, comme précédemment, d'obtenir des AMEs avec un transfert complet de la couche tout en conservant son intégrité (alignement des VACNFs), nous avons tenté de développer une méthode en faisant varier différents paramètres liés au pressage et ainsi trouver leur optimum. Les essais ont tout d'abord été réalisés sur des membranes non-dopées (pour des raisons pratiques et de gestion de temps, le dopage d'une membrane prenant 17 h) avec à l'anode uniquement une GDL (Toray carbon paper, PTFE treated, TGP-H-60, 190 µm d'épaisseur) sans encre de Pt/C (pour des questions d'économie des matériaux) et à la cathode les couches de VACNFs/Si(100).

Le Tableau 4.2 montre les premiers tests effectués par **Adrien Gola** et **Mathieu Mobert** (stagiaires ingénieurs 2^{ème} année à l'ECPM de Strasbourg) réalisés sur la presse 2 manuelle (cf. 2.2.3). Les AMEs ont été pressés à 0,53 kN.cm⁻² et 280°C pendant 15 minutes. La température de pressage a été choisie de façon à atteindre la T_v (température de transition vitreuse) de la membrane polymère comprise entre 250 et 270 °C^{62, 64-65} et ainsi favoriser l'accroche de la couche sur la membrane. A l'œil nu, un transfert complet de la couche catalytique sur la membrane a pu être obtenu. On peut voir cependant sur la Figure 4.15 qui représente une image MEB de l'**AME 2** un léger décollement partiel de la couche de VACNFs de la membrane. Ceci peut être dû, comme explicité précédemment (cf. 4.4.2.1) au fait que pour une couche fine, l'interaction entre les filaments n'est pas assez forte pour maintenir les parties qui ne sont pas en contact direct avec la membrane lors du détachement du substrat et/ou à la méthode de préparation des AMEs pour le MEB (application de résine puis découpage au scalpel –cf. 2.3.1.2–). Il faut noter que l'alignement des VACNFs n'a pas pu être observé à cause d'une mauvaise conductivité de l'échantillon durant la session MEB peut être dû à la couche de résine appliquée préalablement sur l'échantillon. Cette résine a été appliquée dans le but de réduire la probabilité d'un cassement de l'alignement lors du découpage au scalpel de l'AME pour l'observation au MEB.

	AME 1	AME 2
Epaisseur de couche (μm)	7	6
Température de pressage ($^{\circ}\text{C}$)	280	280
Pression (kN.cm^{-2})	0,53	0,53
Temps de pressage (min)	15	15
Observations À l'œil nu après détachement de Si(100)*	Transfert complet des VACNFs sur la membrane (plus rien sur Si(100))	Transfert complet des VACNFs sur la membrane (plus rien sur Si(100))
Observation au MEB	-	Détachement partiel

* Si (100) détaché dans 5M HCl (1 nuit)

Tableau 4.2 : Caractéristiques du premier set d'échantillons d'AMEs réalisés avec une membrane non dopée à l'acide phosphorique et sur la presse 2 (cf. 2.2.3). L'échantillon en couleur a été caractérisé par MEB.

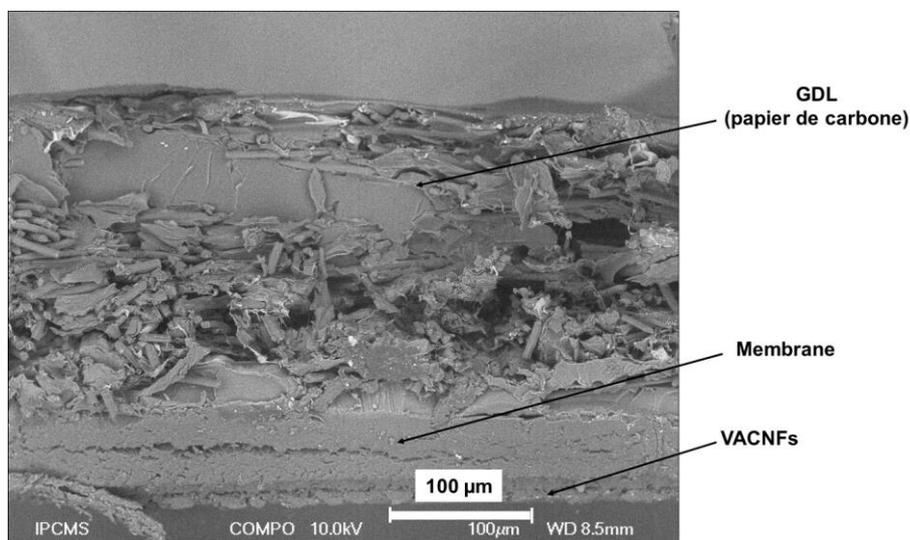


Figure 4.15 : Images MEB de l'échantillon **AME 2** ($L = 6 \mu\text{m}$) montrant les différentes parties de l'assemblage membrane-électrodes. Celui-ci a été réalisé avec une membrane non dopée à l'acide phosphorique et sur la presse 2 (cf. 2.2.3). Les caractéristiques de l'échantillon **AME 2** sont montrées plus haut dans le Tableau 4.2.

D'autres essais ont ensuite été réalisés sur la presse 1 automatisée (cf. 2.2.3) plus adaptée à la réalisation d'une AME. On peut voir sur le Tableau 4.3 que pour une pression appliquée inférieure ($0,4 \text{ kN.cm}^{-2}$ pour l'AME 3) aux échantillons précédents (AME 1 et AME 2 –cf. Tableau 4.2–), le substrat a été brisé. Ceci peut s'expliquer par le fait que la pression est appliquée de façon plus homogène sur cette presse comparé à la précédente. Il a donc fallu sur cette presse réadapter les paramètres de pressage. Nous avons donc commencé par diminuer la force de pression (AME 4). Ceci n'a pas été suffisant pour obtenir, à l'œil nu, un transfert complet des VACNFs sur la membrane. Cependant, en diminuant la température (AME 5 et AME 6), nous avons pu obtenir un transfert presque complet (AME 6). Une température trop haute pourrait déformer de façon trop importante la membrane et défavoriser l'accroche de la couche. Il est important de noter que le substrat de silicium après pressage à chaud se détache sans immersion dans HCl 5M mais uniquement manuellement (très légère pression appliquée manuellement), ceci nous permettant de supprimer l'étape correspondant à l'immersion de l'AME dans HCl qui pourrait être au détriment du dopage de la membrane et donc des performances de la pile⁶².

	AME 3	AME 4	AME 5	AME 6
Épaisseur de couche (μm)	> 100	6,5	6,5	6
Température de pressage ($^{\circ}\text{C}$)	280	280	270	250
Pression (kN.cm^{-2})	0,4	0,3	0,3	0,3
Temps de pressage (min)	5	5	5	5
Temps de préchauffage à la température de pressage sans pression appliquée (min)	0	5	5	5
Temps de refroidissement sans pression appliquée (min)	8	5	5	5
Observations À l'œil nu après détachement de Si(100)*	Echantillon brisé (Si (100) cassé en plusieurs morceaux)	Transfert partiel des VACNFs sur la membrane	Transfert partiel des VACNFs sur la membrane mais mieux que AME 4	Transfert presque complet des VACNFs sur la membrane
Observation au MEB	-	-	-	Alignement conservé mais détachement partiel

* Détachement de Si sans traitement chimique : manuel

Tableau 4.3 : Caractéristiques du second set d'échantillons d'AME réalisés avec une membrane non dopée à l'acide phosphorique et sur la presse 2 (cf.2.2.3). L'échantillon avec une couleur (AME 6 en vert) sera par la suite discuté en MEB.

Une caractérisation MEB a été effectuée sur l'AME 6 (celle-ci ayant obtenu les meilleurs résultats lors du pressage) pour observer l'attachement et l'intégrité (alignement) de la couche (cf. Figure 4.16). On observe une nouvelle fois un détachement partiel de la couche, à cause de l'interaction entre les filaments pas assez forte pour maintenir les parties qui ne sont pas en contact direct avec la membrane lors du détachement du substrat et/ou à la méthode de préparation des AMEs pour le MEB (ici juste découpage au scalpel) et/ou lors du détachement du substrat. On remarque cependant que l'alignement des VACNFs est conservé.

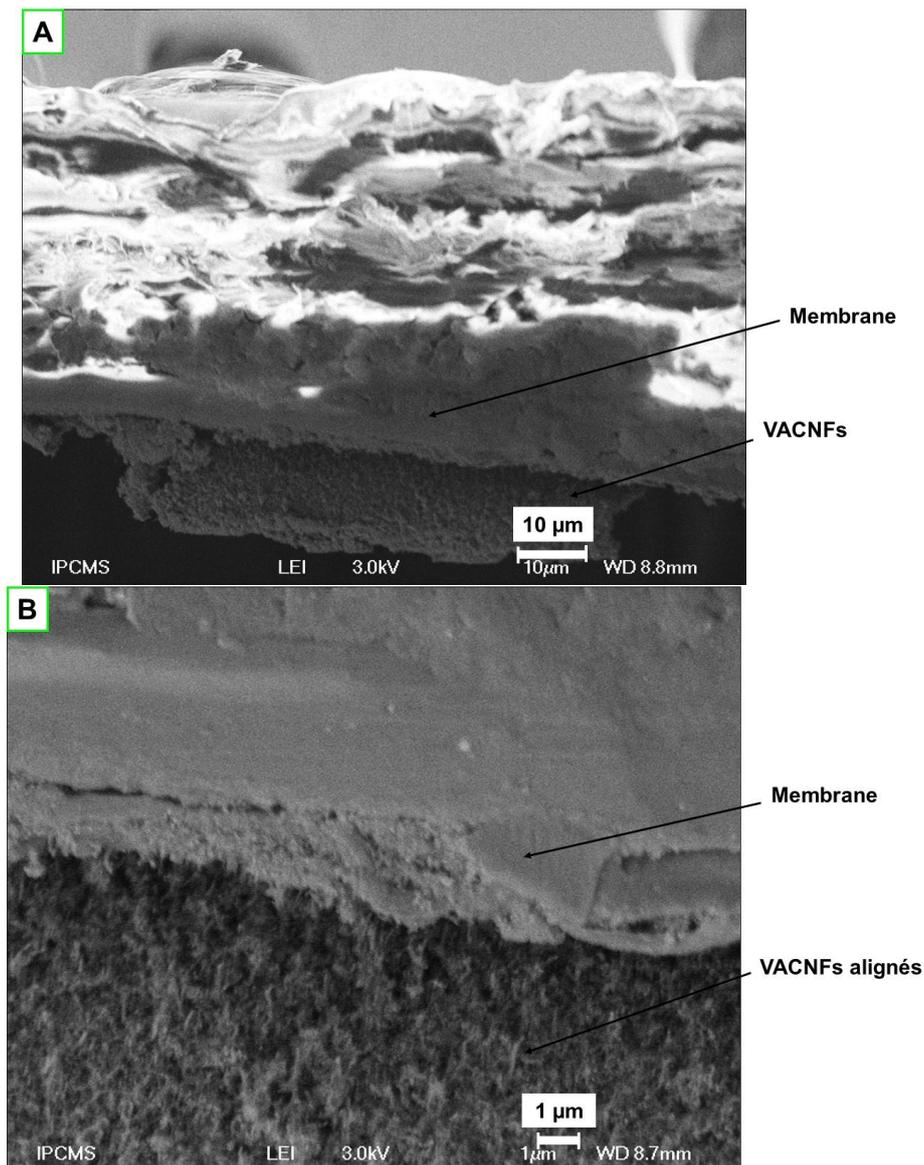


Figure 4.16 : Images MEB de l'échantillon **AME 6** avec une fine couche ($L = 6 \mu\text{m}$) réalisé avec une membrane non dopée à l'acide phosphorique et sur la presse 2 (cf.2.2.3). (B) montre une vue de dessus de la couche de VACNFs à plus haute résolution que l'image (A). Les caractéristiques de l'échantillon **AME 6** sont montrées plus haut dans le Tableau 4.3.

Ces tests préliminaires nous ont permis dans un premier temps de voir qu'il était possible de transférer les VACNFs sur la membrane sans perte de leur alignement. Comme on a pu le voir, il est cependant difficile de trouver les paramètres optimums pour un assemblage parfait (accroche complète). Il serait intéressant par la suite d'expérimenter ces mêmes paramètres de pressage sur une couche de VACNFs un peu plus épaisse pour confirmer l'hypothèse émise sur le détachement de la couche et d'augmenter le temps de pressage pour laisser plus le temps à la couche de s'accrocher à la membrane. Comme précisé précédemment, une autre

idée serait de faire croître les VACNFs sur la GDL⁵⁶⁻⁵⁷, par exemple par CVD assistée⁵⁶ (en effet, il faut noter cependant que l'utilisation d'une CCVD non assistée ne permettra pas l'alignement des CNFs) et ensuite presser le tout sur la membrane, ceci nous permettrait d'éviter de devoir détacher le substrat et peut être aussi de détacher partiellement la couche de la membrane.

Il faut noter que quelques tests ont aussi été réalisés sur des AMEs préparés pour des tests en pile comme explicité au 2.2.3 avec des membranes dopées (à l'exception de l'anode qui était seulement constituée de la GDL sans Pt/C et la cathode constitué de VACNFs sans Pt). Les paramètres de ces tests sont exposés dans le Tableau 4.4. Comme on peut le voir la température de pressage a été diminuée par rapport aux études précédentes. En effet, la membrane dopée ne va plus posséder la même T_v , l'acide phosphorique interagissant avec les groupements de pyridine. Celle-ci n'est cependant pas connue. Nous avons donc utilisé presque les mêmes températures que dans la littérature^{62, 64, 66-67}. Pour l'AME_{dopé 1} la pression est restée la même mais nous avons augmenté le temps de pressage pour les raisons précédemment expliquées. Le résultat a été seulement un transfert partiel des couches sur la membrane (à l'œil nu). La température a donc été légèrement augmentée pour favoriser la déformation de la membrane (AME_{dopé 2}), le transfert a été amélioré mais est resté incomplet. On peut voir qu'en diminuant la force de pression, un transfert complet des VACNFs sur la membrane a été obtenu et cela s'est avéré reproductible (AME_{dopé 3} et AME_{dopé 4}). Les couches étant plus épaisses, on peut penser que, celles-ci, par une pression trop forte ont été écrasées ou pliées et ne se sont donc pas accrochées à la membrane. Une caractérisation MEB serait nécessaire pour confirmer l'attachement et l'intégrité de la couche mais comme nous avons pu voir précédemment, l'alignement des couches est conservé pour des forces de pression relativement équivalentes. De plus, on peut penser que, pour des couches plus épaisses, l'accroche complète a été réalisée, l'interaction entre les filaments étant plus importante.

	AME _{dopé 1}	AME _{dopé 2}	AME _{dopé 3}	AME _{dopé 4}
Épaisseur de couche (µm)	46	48	35	34
Température de pressage (°C)	150	165	165	165
Pression (kN.cm ⁻²)	0,3	0,3	0,2	0,2
Temps de pressage (min)	15	15	15	15
Dopage membrane** (wt%)	203	209	191	208
Observations À l'œil nu après détachement de Si(100)*	Transfert partiel des VACNFs sur la membrane	Transfert partiel des VACNFs sur la membrane mais mieux que AME _{dopé 1}	Transfert complet des VACNFs sur la membrane	Transfert complet des VACNFs sur la membrane

* détachement de Si sans traitement chimique

** Calcul (cf. 2.2.3)

Tableau 4.4 : Caractéristiques des échantillons d'AME réalisés avec une membrane dopée à l'acide phosphorique et sur la presse 2 (cf.2.2.3).

4.5 Intégration des AMEs en pile à combustible haute température

4.5.1 Caractéristiques des échantillons testés

Le Tableau 4.5 montre les caractéristiques des échantillons testés en pile à combustible sous différentes conditions. Les encres de Pt ont été préparées suivant le protocole décrit dans la section 2.2.3 et les couches de Pt/VACNFs ont été préparées suivant le protocole décrit dans les sections 2.2.1 et 2.2.2 où la croissance des VACNFs a été réalisée sur Si(100) par CCVD (sans eau) et le dépôt de Pt par réduction *in situ* de H₂PtCl₆ dans la couche, méthode qui s'est avérée prometteuse comme explicité plus haut (cf. 4.3.2). Pour finir, les trois AMEs ont été réalisés suivant le protocole décrit dans la section 2.2.3 par pressage à chaud à 165°C et 0,25 kN.cm⁻² pendant 15 min, les paramètres de pressage ayant été testés préalablement et ayant été concluants comme explicité précédemment (cf. 4.4.2.2). La quantité de Pt a été estimée de la façon suivante : à l'anode, par pesée avant et après dépôt de l'encre sur la GDL (cf. 2.2.3) et, à la cathode, de la même façon pour l'AME_{standard} mais pour les AME_{SVACNFs}, elle correspond à la quantité de Pt attendue. Il est cependant important de noter que lors du pressage des AME_{SVACNFs} **1** et **2**, une petite partie de la couche de Pt/VACNFs à la cathode n'a pas adhéré à la membrane. Une analyse par ICP-AES (pour « Inductively Coupled Plasma

Atomic Emission Spectrometry) a été effectuée pour connaître la masse de Pt qui n'a pas été transférée pour ainsi recalculer la masse de Pt présente à la cathode (masse de Pt attendue moins la masse de Pt obtenue par ICP-AES).

		AME_{standard}	AME_{VACNFs 1}	AME_{VACNFs 2}
Anode	Support du catalyseur	Vulcan XC-72	Vulcan XC-72	Vulcan XC-72
	Catalyseur	Encre Pt (20wt % Pt/Vulcan XC-72) 0,52 mg _{Pt} .cm ⁻²	Encre de Pt (20wt % Pt/Vulcan XC-72) 0,45 mg _{Pt} .cm ⁻²	Encre de Pt (20wt % Pt/Vulcan XC-72) 0,09 mg _{Pt} .cm ⁻²
	Quantité d'H ₃ PO ₄ (g _{H3PO4} .g _{Pt} ⁻¹)	3,0	2,6	3,8
Cathode	Support du catalyseur	Vulcan XC-72 L = 81 μm	VACNFs L = 43,7 μm	VACNFs L = 40,7 μm
	Catalyseur	Encre de Pt (20wt % Pt / Vulcan XC-72) 0,54 mg _{Pt} .cm ⁻²	Pt déposé par réduction in situ 0,39 mg _{Pt} .cm ⁻²	Pt déposé par réduction in situ 0,063 mg _{Pt} .cm ⁻²
	Quantité d'H ₃ PO ₄ (g _{H3PO4} .g _{Pt} ⁻¹)	2,8	3,5	3,5
Membrane	Structure	Advent TPS® Membrane*	Advent TPS® Membrane*	Advent TPS® Membrane*
	dopage** à l'H ₃ PO ₄ (wt %)	194	210	226

* Descriptif de la membrane décrit dans la section 2.2.3.

** Protocole de dopage et calcul décrit dans la section 2.2.3.

Tableau 4.5 : Caractéristiques des AMEs intégrés en PEMFC haute température.

4.5.2 Caractérisation en PEMFC haute température

Les différents AMEs ont été intégrés en PEMFC suivant le protocole décrit dans la section 2.5 avec un serrage de 4 N.m pour l'AME_{standard} et l'AME_{VACNFs 1} et un serrage de 5 N.m pour l'AME_{VACNFs 2} et ont été testés suivant différentes conditions (variation du débit de gaz, du type de gaz et de la température) sans incorporation d'eau. La surface géométrique active des AMEs est de 4,8 cm². Ci-dessous, nous allons discuter de l'influence de ces paramètres sur les performances en piles des AMEs et comparer les AMEs basés sur des couches de

Pt/VACNFs ($AME_{VACNFs\ 1}$ et $AME_{VACNFs\ 2}$) à l' $AME_{standard}$ basé sur des couches de Pt/Vulcan.

❖ $AME_{standard}$:

Les Figures 4.17 A et B présentent les courbes de polarisation obtenues à 180°C et 100 mL.min⁻¹ de chaque côté pour l' $AME_{standard}$, à différents jours (t1 à t5 correspond aux mêmes mesures répétées chaque jour), sous O₂ ou air à la cathode et sans et avec correction de la chute ohmique, respectivement. Il est important de noter, comme le montre la Figure 4.17 C, que la résistance ohmique a été prise à chaque densité de courant jusqu'à 2,5 A (520,8 mA.cm⁻²) pour les courbes sous O₂ à t4 et jusqu'à 3,0 A (625,0 mA.cm⁻²) pour les courbes sous air à t5. Pour les densités de courant supérieures, nous avons utilisé la valeur de la résistance prise à ces dernières densités de courant, celles-ci commençant à se stabiliser. Il est aussi important de mentionner que, compte tenu du temps qui nous était imparti, mais voulant quand même avoir une estimation de la résistance et ainsi une estimation des performances en pile, les valeurs des résistances ont été prises seulement à t4 pour les courbes sous O₂ et t5 pour les courbes sous air, et ont été utilisées pour les autres « t ».

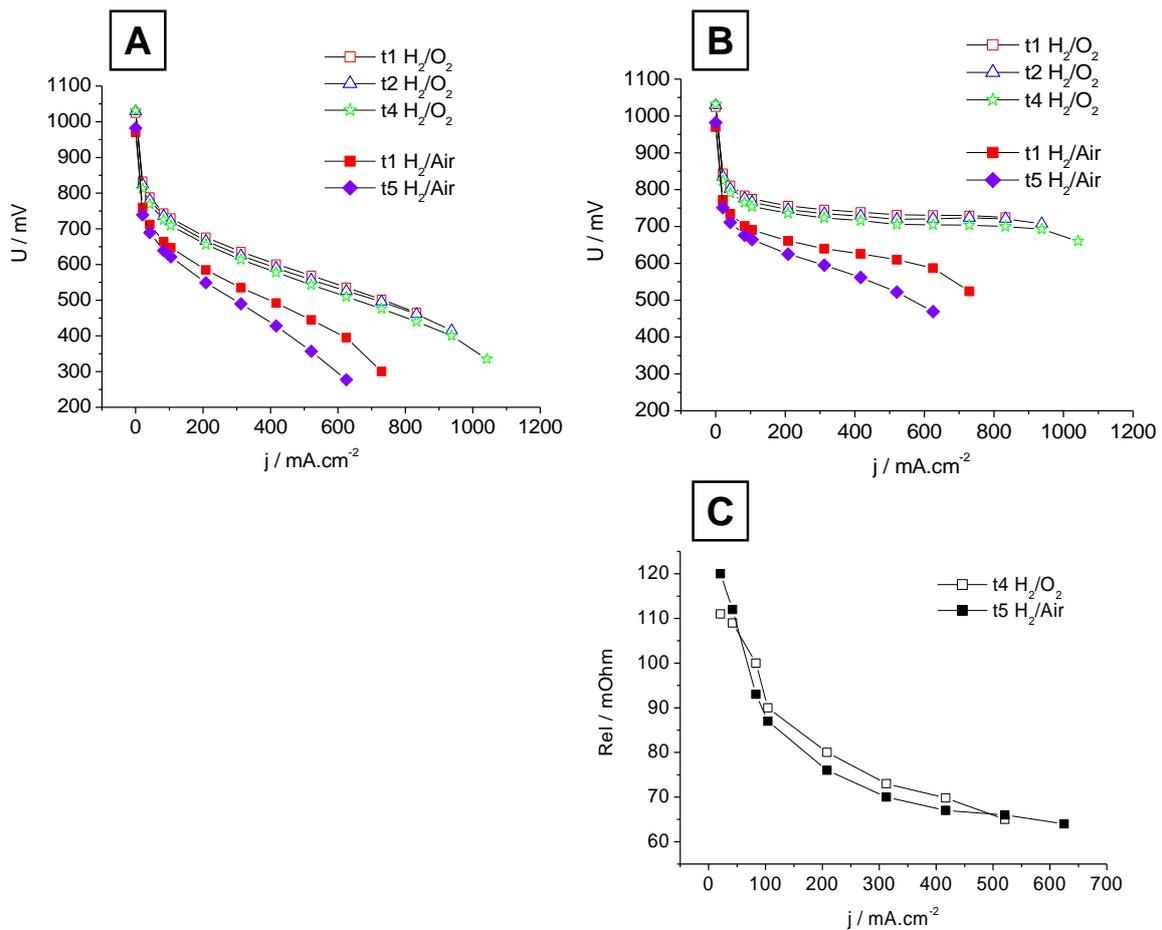


Figure 4.17 : (A, B) Courbes de polarisation* de l'AME_{standard} à 180°C sous un flux de 100 mL.min⁻¹ à l'anode et la cathode, sans et avec correction de la chute ohmique, respectivement. Les courbes ont été effectuées à différents jours et différents types de gaz à la cathode (O₂ –symboles vides– ou Air –symboles pleins–). Les courants ont été normalisés par la surface géométrique de l'électrode. (C) Influence de la densité de courant sur la résistance ohmique.

* En Annexe 9 Figure A9.1 sont représentées les mêmes mesures effectuées sur l'AME_{standard} à 200 mL.min⁻¹ où l'on peut observer les mêmes effets discutés plus bas.

Tout d'abord, on remarque que les performances de l'AME (cf. Figure 4.17 B) sont en accord avec les performances obtenues par nos partenaires du projet DEMMEA^{65, 68} sous des conditions relativement équivalentes (cf. Annexe 10 Figure A10.1). On remarque ensuite une bonne stabilité de l'AME sous O₂ où l'écart entre t1 et t2 n'est seulement que d'environ 10 mV et entre t2 et t4 d'environ 10-15 mV, pour les courbes corrigées et non corrigées de la chute ohmique (ce qui est correct en PEMFC haute température et qui peut être dû à une perte d'H₃PO₄). Ceci n'est cependant pas le cas pour les courbes sous air où l'on remarque un écart plus important entre t1 et t5. On remarque aussi une limitation par le transport de matière dès

3,0 A ($625 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Ceci peut être dû à une déshydratation trop importante des couches et de la membrane sous air. Normalement, si la membrane est dopée correctement et les couches catalytiques ont été correctement vaporisées d'acide phosphorique (de façon homogène et en quantité suffisante), la pression partielle d'eau ne va pas jouer un rôle important dans la conduction des protons et la quantité d'eau produite à la cathode sera suffisante pour obtenir de bonnes performances. En effet il a été observé que l'eau produite hydrate la membrane et augmente la conductivité des protons dans la membrane et les électrodes dû à ses effets sur les réactions d'équilibre avec l'acide ⁶⁹⁻⁷². Cependant, si ce n'est pas le cas, de l'eau doit être ajoutée pour améliorer la conductivité des protons. On peut donc supposer que la quantité d'acide phosphorique pulvérisée sur la couche est insuffisante à cause d'une épaisseur de couche assez importante ($81 \mu\text{m}$). On peut aussi supposer qu'une légère fuite est présente dans le système (il est connu que des fuites peuvent influencer les performances) ou qu'une dégradation de la couche catalytique (pores bouchés, agglomération des particules de Pt) à t5 après quatre jours d'expériences seraient responsables de cette plus importante perte de performances.

La Figure 4.17 C représente la résistance ohmique (résistance protonique lié à l'électrolyte et résistance électrique) en fonction de la densité de courant. On peut voir que la résistance diminue quand la densité de courant augmente. En effet plus le courant appliqué est important, plus la quantité d'eau produite est importante. Comme précisé précédemment, l'eau améliore la conductivité des protons dans la membrane et les électrodes. Il est important de préciser que, en accord avec la littérature ⁷², nous avons observé (cf. Annexe 11 Figure A11.1) que la résistance augmente avec le flux gazeux à cause d'une déshydratation plus importante à haut flux.

❖ Comparaison de l'AME_{standard} avec les AME_{VACNFs} :

La Figure 4.18 compare, à l'aide des courbes de polarisation effectuées à 180°C sous 100 mL.min⁻¹/100 mL.min⁻¹ H₂/O₂ (cf. Figures 4.18 A et A'), ou 100 mL.min⁻¹/100 mL.min⁻¹ H₂/Air (cf. Figures 4.18 B et B'), les performances obtenues pour l'AME_{standard} (0,52 mg_{Pt}.cm⁻² / 0,54 mg_{Pt}.cm⁻²)* et les AME_{VACNFs 1} (0,45 mg_{Pt}.cm⁻² / 0,39 mg_{Pt}.cm⁻²)* et AME_{VACNFs 2} (0,09 mg_{Pt}.cm⁻² / 0,063 mg_{Pt}.cm⁻²)* possédant des couches catalytiques de Pt/VACNFs à la cathode. Les courants ont été normalisés par la surface géométrique de l'AME (cf. Figures 4.18 A et B), ou par la teneur en Pt de la cathode (cf. Figures 4.18 A' et B'). Il est important de préciser que dans le temps qui nous était imparti, nous avons pu mesurer la résistance ohmique des AME_{VACNFs} uniquement pour une ou deux valeurs en courant. Comme précisé précédemment, la résistance diminuant en fonction du courant, il ne serait donc pas correct d'utiliser une ou deux valeurs pour la soustraction. Voulant cependant observer et établir des hypothèses sur les performances des AMEs basés sur des couches catalytiques de Pt/VACNFs, nous avons choisi dans ce qui suit d'établir les discussions sur les courbes qui n'ont pas été corrigées de la chute ohmique. Il est important de noter qu'il serait cependant nécessaire par la suite de confirmer les résultats et hypothèses exposés sur les courbes corrigées de la chute ohmique.

Tout d'abord, on remarque un OCV plus faible pour les deux AMEs basés sur les couches de Pt/VACNFs. Ensuite, on peut observer que leurs performances chutent de façon importante dans la zone d'activation (faibles densités de courant) et encore un peu plus dans la zone linéaire par rapport à celles de l'AME_{standard} basé sur du Pt/Vulcan. Ceci est encore un peu plus marqué quand l'air est utilisé à la cathode. En observant les courbes où le courant est normalisé par la teneur en Pt à la cathode, on s'aperçoit que l'écart est moins important mais que les performances restent cependant plus faibles pour ces deux AMEs qui ont le même comportement quelle que soit la masse de Pt.

* Anode/Cathode

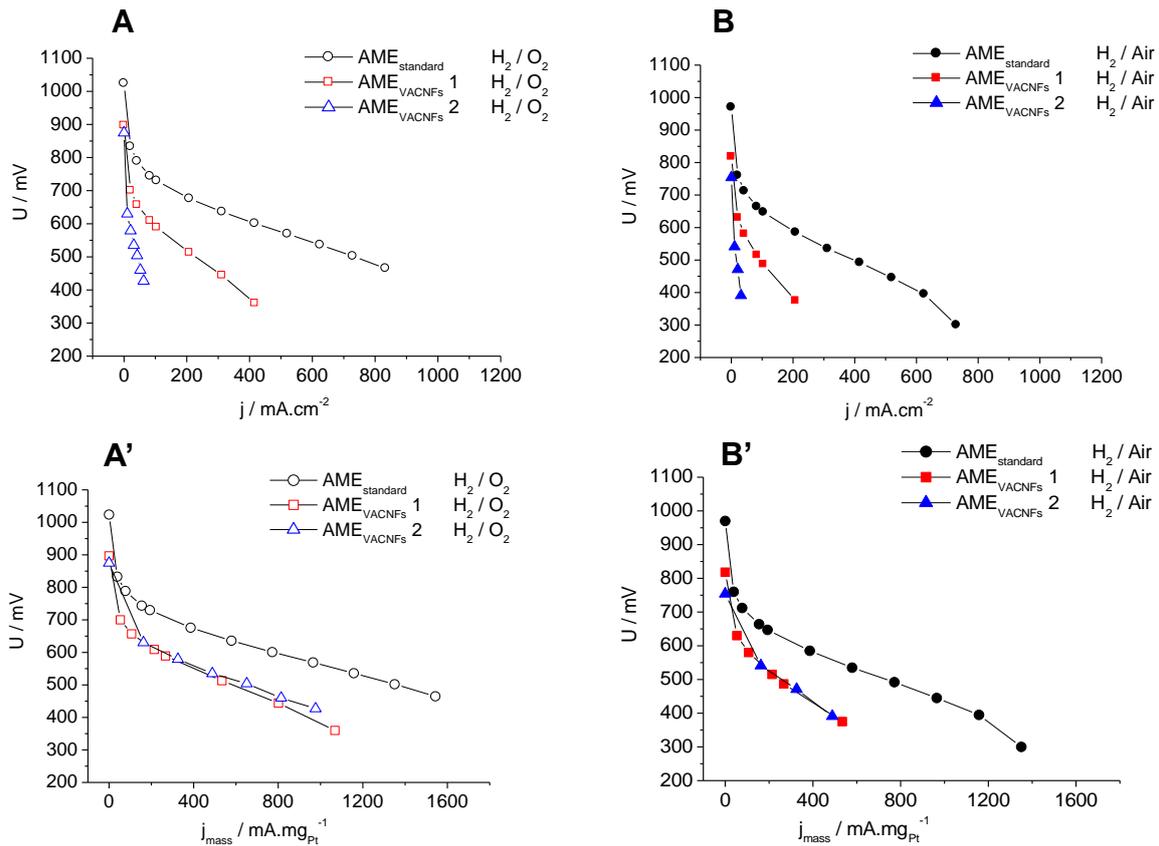


Figure 4.18 : Comparaison des courbes de polarisation* entre l'AME_{standard} et les AME_{VACNFs} (AME_{VACNFs} 1 et AME_{VACNFs} 2) effectuées à 180°C et sous un flux de 100 mL.min⁻¹ à l'anode et la cathode, au jour t1. (A, B) Les courants ont été normalisés par la surface géométrique de l'AME et (A', B') par la teneur en Pt de la cathode. La correction de la chute ohmique n'a pas été effectuée.

* En Annexe 12 Figures A12.1 et A12.2 sont représentées les mêmes mesures effectuées sur l'AME_{standard} et les AME_{VACNFs} à 20 mL.min⁻¹ et 200 mL.min⁻¹, respectivement, où l'on peut observer les mêmes effets discutés plus bas.

Ceci peut être expliqué par différentes hypothèses. Tout d'abord, la chute de l'OCV peut être due à une mauvaise distribution du Pt comme on a pu le voir en section 4.3.2. Ensuite la chute de performances des AME_{VACNFs} par rapport à l'AME_{standard} peut être causée par différents phénomènes. Tout d'abord l'inhomogénéité spatiale des couches sur la GDL, diminuant le contact électrique. En effet, comme précisé précédemment, lors de la réalisation de l'assemblage, une petite partie de la couche est restée sur le substrat. De plus, comme on a pu le voir en section 4.2.3, les couches de VACNFs ne sont pas homogènes à cause de la formation de blocs VACNFs agglomérés et de trous entre ces blocs. Ensuite, en comparaison avec les couches de Pt/Vulcan, les couches de Pt/VACNFs peuvent s'assécher beaucoup plus

pour un même flux. Cette hypothèse peut être appuyée par le fait que, comme précisé précédemment, on peut voir que sous air l'écart de performances est encore plus important entre ces AMEs et l'AME standard (assèchement facilité par la présence de molécules de diazote). En effet, tout d'abord, ceci peut être dû à leur structure ouverte ainsi qu'à la présence de macropores entre les blocs de VACNFs. Ensuite, les VACNFs ont une surface spécifique et une porosité différentes du Vulcan. Etant moins poreux, l'acide phosphorique ainsi que l'eau formée vont moins facilement rester dans la couche. Il serait donc nécessaire d'optimiser la quantité d'acide phosphorique pour des AMEs basés sur des couches catalytiques de Pt/VACNFs. Ces hypothèses sont appuyées par le fait que la résistance ohmique, pour une même densité de courant, est plus importante pour les AMEs_{VACNFs} (par exemple sous H₂/O₂ à 104 mA.cm⁻², elle est de 120 mΩ pour l'AME_{VACNFs 1} et 90 mΩ pour l'AME_{standard}).

Enfin, ces performances plus faibles peuvent aussi s'expliquer par la présence d'agglomérats de Pt sur les couches de VACNFs comme on a pu le voir dans la section 4.3.2. Par conséquent toute la surface des nanoparticules de Pt n'est pas entièrement utilisée. Par la suite des mesures par CO stripping seraient nécessaires pour confirmer ceci (elles n'ont pu être réalisées dans le cadre de cette thèse à cause d'un problème technique). Il est aussi connu que la quantité d'acide phosphorique dans la membrane et dans les couches catalytiques peut influencer la surface électrochimiquement accessible de par un blocage des nanoparticules par différentes espèces d'acide phosphorique telles que les acides pyrophosphoriques⁶⁷ (étude cependant réalisées à l'anode). Cependant, ceci n'est pas uniquement valable pour les VACNFs.

❖ **Influence du flux :**

Les Figures 4.19 A, B et C montrent l'influence des flux sur les performances des AMEs à l'aide des courbes de polarisation effectuées à 180°C sous H₂/O₂ ou H₂/Air pour l'AME_{standard}, l'AME_{VACNFs 1} et l'AME_{VACNFs 2}, respectivement.

On peut observer une diminution des performances, essentiellement dans la zone linéaire, quand le flux augmente pour les AMEs basés sur les couches catalytiques de Pt/VACNFs comparé à l'AME_{standard}. Ceci n'est pas en accord avec les résultats obtenus par nos collaborateurs dans le cadre du projet DEMMEA^{65, 68} où les performances augmentent avec le flux (cf. Annexe 10 Figure A10.1). Ceci confirme les hypothèses émises précédemment quant à un assèchement plus important des couches de Pt/VACNFs comparé aux couches de

Pt/Vulcan de par leur propriétés différentes (structure, porosité, surface spécifique). Par la suite il serait important d'optimiser la quantité d' H_3PO_4 dans les couches pour éviter ce phénomène de déshydratation intense et ainsi obtenir de bonnes performances sans ajout d'eau.

On peut aussi cependant noter, pour l' $AME_{standard}$, une limitation par le transport de matière pour une densité de courant de $625 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (correspond à un courant de 3 A) et un flux de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. En effet, pour un courant de 3A, environ $23 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ sont consommés pour 2 électrons échangés. A partir de 3A, un flux de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ d' H_2 commence à devenir insuffisant pour délivrer de bonnes performances.

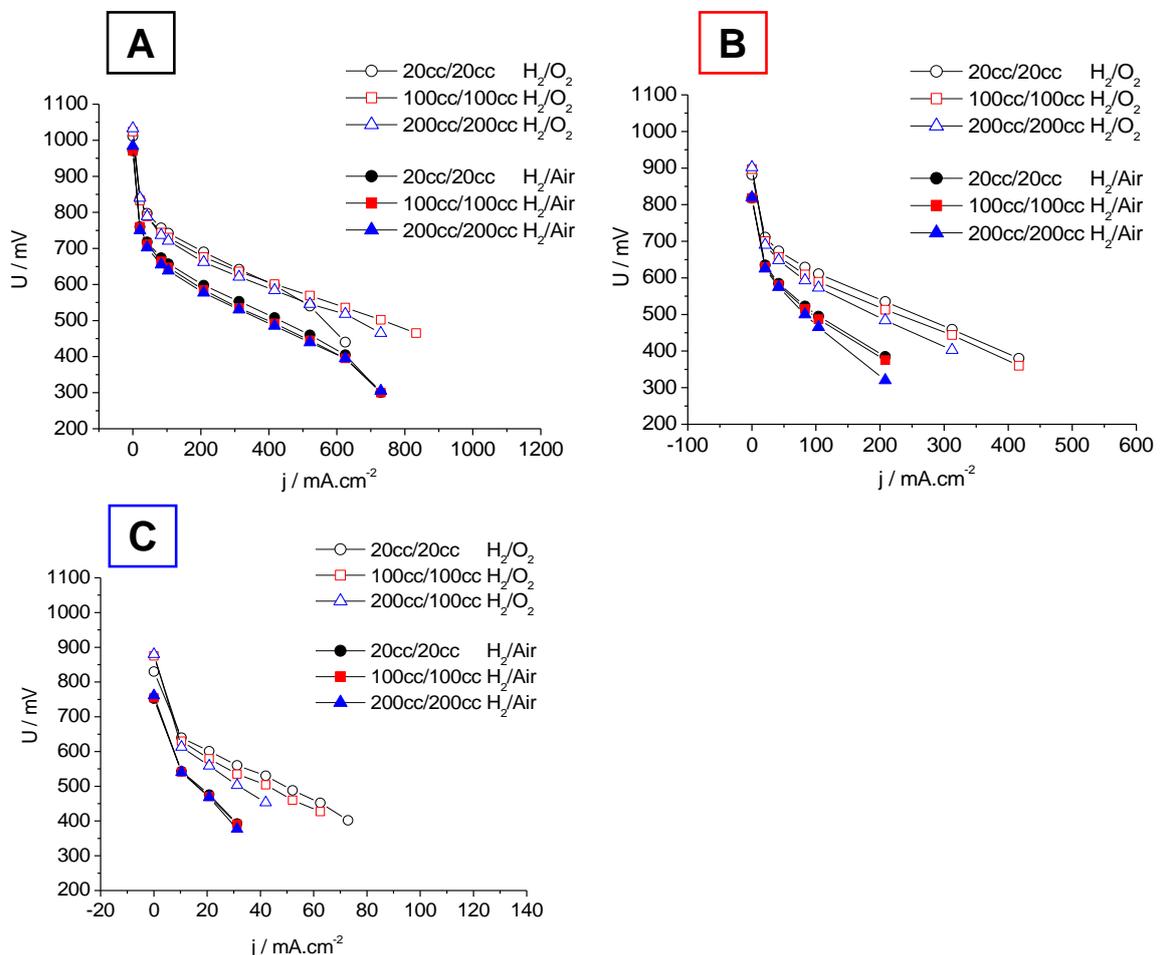


Figure 4.19 : Influence du flux sur les performances de la pile pour (A) l' $AME_{standard}$, (B) l' $AME_{VACNFs 1}$ et (C) l' $AME_{VACNFs 2}$. Les courbes de polarisation ont été effectuées à 180°C , au jour t1. Les courants ont été normalisés par la surface géométrique de l' AME . La correction de la chute ohmique n'a pas été effectuée.

❖ **Stabilité (courbes de polarisation effectuées sur plusieurs jours) :**

Les Figures 4.20 A, B et C représentent les courbes de polarisations effectuées sur différents jours (« t ») sous les mêmes conditions à 180°C sous un flux d'H₂/O₂ à 100 mL.min⁻¹ de chaque côté pour l'AME_{standard}, l'AME_{VACNFs 1} et l'AME_{VACNFs 2}, respectivement.

On peut voir que les performances de l'AME_{standard} sont stables (très faibles pertes de potentiels pour une densité de courant donnée) face à des mesures de courant-potentiel effectuées sur quelques jours et surtout qu'il en est de même pour les AMEs basés sur les couches de Pt/VACNFs avec une légère baisse pour l'AME_{VACNFs 1}. On peut même constater une légère amélioration pour l'AME_{VACNFs 2} où l'on peut supposer que ce dernier a eu besoin de plus de temps d'activation pour une meilleure hydratation des couches et une meilleure conductivité protonique.

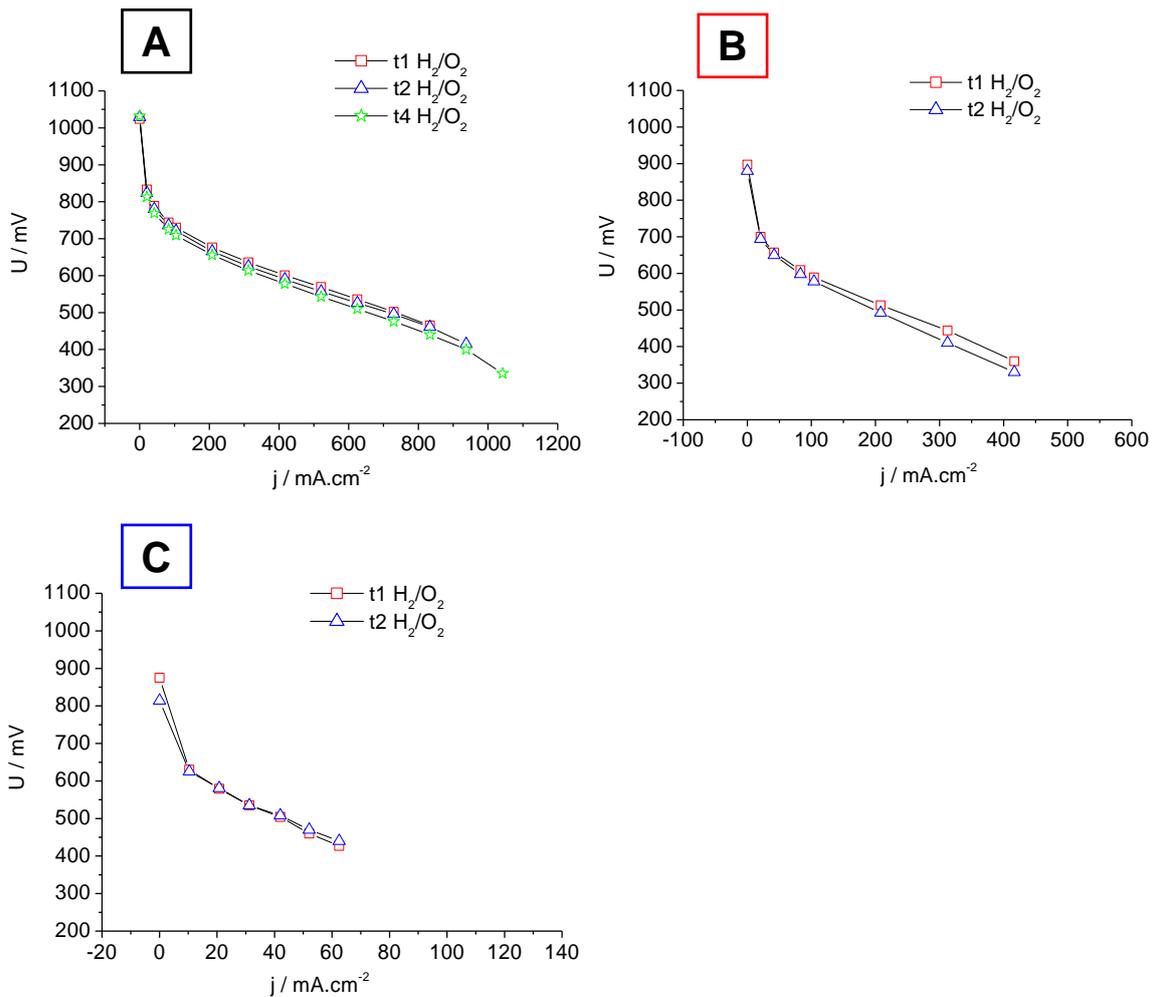


Figure 4.20 : Stabilité de (A) l' $\text{AME}_{\text{standard}}$, (B) l' $\text{AME}_{\text{VACNFs 1}}$ et (C) l' $\text{AME}_{\text{VACNFs 2}}$. Les courbes de polarisation* ont été effectuées à 180°C sous un flux de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ à l'anode et la cathode. Les courants ont été normalisés par la surface géométrique de l'AME. La correction de la chute ohmique n'a pas été effectuée.

* En Annexe 13 Figures A13.1 et A13.2 sont représentées les mêmes mesures effectuées sur l' $\text{AME}_{\text{standard}}$ et les $\text{AME}_{\text{VACNFs}}$ à $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ respectivement, où l'on peut observer la même stabilité face aux mesures de courant-potentiel effectuées sur plusieurs jours.

❖ Influence de la température :

Nous avons complété cette étude par l'observation de l'influence de la température sur les performances de chaque AME. Les Figures 4.21 A, B et C montrent les courbes de polarisations obtenues sous un flux de H_2/O_2 à $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de chaque côté et trois températures (180°C , 160°C et 140°C) pour l' $\text{AME}_{\text{standard}}$, l' $\text{AME}_{\text{VACNFs 1}}$ et l' $\text{AME}_{\text{VACNFs 2}}$, respectivement.

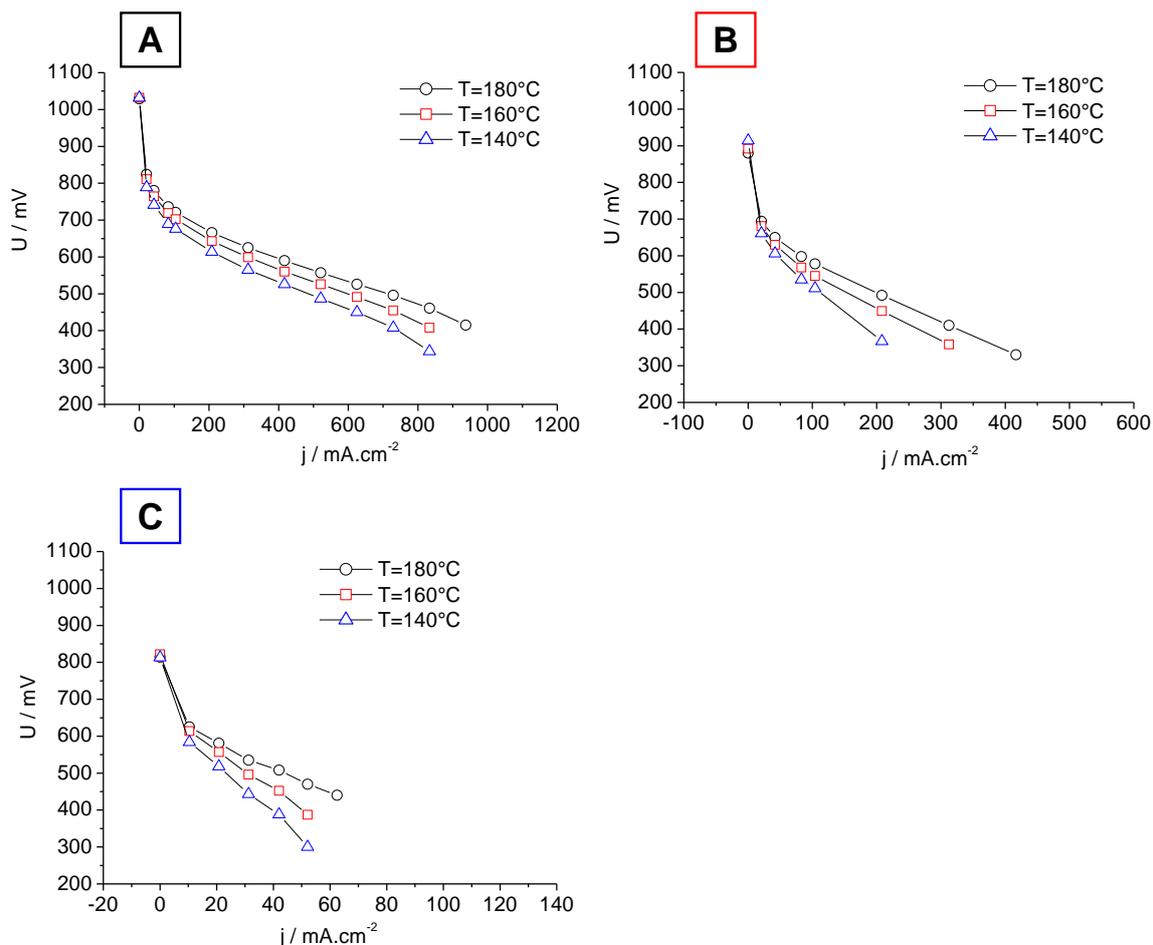


Figure 4.21 : Influence de la température sur les performances de la pile pour (A) l'AME_{standard}, (B) l'AME_{VACNFs 1} et (C) l'AME_{VACNFs 2}. Les courbes de polarisation* ont été effectuées sous un flux de H₂/O₂ à 100 mL.min⁻¹ à l'anode et la cathode, au jour t2 (t3 pour l'AME_{standard} à 140°C). Les courants ont été normalisés par la surface géométrique de l'AME. La correction de la chute ohmique n'a pas été effectuée.

* En Annexe 14 Figures A14.1 et A14.2 sont représentées les mêmes mesures effectuées sur l'AME_{standard} et les AME_{VACNFs} à 20 mL.min⁻¹ et 200 mL.min⁻¹ respectivement, où l'on peut observer les mêmes effets discutés plus bas. On note cependant de plus faibles performances pour l'AME_{standard} pour un flux de 20 mL.min⁻¹ limitées par la quantité de H₂/O₂.

On peut observer que les performances diminuent quand la température diminue, quels que soient les AMEs, avec cependant un effet plus marqué (écart de performances plus important entre chaque température) pour les AME_{VACNFs}. Tout d'abord, dans la zone de faible courant (zone d'activation), comme précisé au chapitre 1 (cf. 1.3.4.3), la cinétique de l'ORR est améliorée avec l'augmentation de la température⁶³. Ensuite, dans la zone linéaire (influence des résistances) plusieurs études ont montré une amélioration de la conductivité de la membrane avec une augmentation de la température^{66, 73-74}. En effet, il a été observé que la

résistance de la membrane (électrolyte) diminuait avec l'augmentation de la température et qu'il en était de même pour la résistance électrocinétique (résistance de polarisation) ⁶⁶. Comme précisé plus haut, on peut voir que les performances des AMEs basés sur les couches catalytiques de Pt/VACNFs sont plus impactées dans la zone linéaire par le changement de température que celles de l'AME_{standard} de par les mêmes raisons explicitées précédemment (cf. « comparaison de l'AME_{standard} avec les AME_{SVACNFs} »).

4.6 Conclusion du chapitre 4

Au cours de ce chapitre nous avons exposé la préparation complète des AMEs pour PEMFCs haute température ainsi que leurs performances en pile.

Des VACNFs dont la hauteur peut être variée ont été obtenus par CCVD sur un substrat de Si(100) de grande surface géométrique. Ces couches caractérisées par différentes techniques ont montré un réel alignement avec cependant quelques limites dues à la présence de catalyseur de croissance (Fe) encore présent à l'intérieur des cavités malgré un traitement chimique effectué, et à la présence de blocs de VACNFs agglomérés.

Différentes méthodes de dépôt de Pt sur les VACNFs ont ensuite été testées, développées et améliorées dans le but d'obtenir un dépôt homogène et complet de petites nanoparticules de Pt sur la surface des VACNFs. La méthode de dépôt à partir d'un colloïde de Pt/EG a pu être améliorée par différents traitements apportés sur la surface des VACNFs. De plus, une nouvelle méthode de dépôt basée sur la méthode d'imprégnation, adaptée pour les VACNFs a montré un réel potentiel quant à l'amélioration du taux de recouvrement en Pt par rapport à la précédente méthode. Cette dernière mérite d'être reproduite et améliorée par des techniques de prétraitements de surface des VACNFs qui d'après la littérature et la précédente méthode ont montré leur potentiel.

Ensuite, nous avons été mis au défi d'intégrer ces couches de Pt/VACNFs en AMEs pour PEMFCs haute température. Pour cela, différents tests préliminaires ont été réalisés et ont montré qu'il était possible de transférer les VACNFs sur une membrane non dopée sans perte de leur alignement. La méthode d'assemblage demande à être par la suite optimisée pour obtenir un transfert complet des VACNFs puis confirmée par des caractérisations MEB sur des membranes dopées.

Pour finir, des tests préliminaires de ces AMEs ont été effectués en PEMFCs haute température. On a pu voir qu'il était possible de réaliser des mesures de ces AMEs en PEMFCs haute température. Malgré des performances plus basses que des couches de Pt/Vulcan, elles ont cependant montré une bonne stabilité après plusieurs jours de tests. En

optimisant les caractéristiques de la couche de Pt/VACNFs (couches de VACNFs homogènes, fort taux de recouvrement de Pt) et la procédure d'assemblage (paramètres de pressage et quantité d'acide phosphorique), nous pensons réellement, au vu des premiers tests, qu'il sera possible d'obtenir de hautes performances en accord avec les tests effectués en électrolyte liquide.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse a consisté à étudier les propriétés et les performances des couches catalytiques de Pt/VACNFs du point de vue de la compréhension fondamentale des propriétés de ces couches et du point de vue de leurs applications en PEMFCs haute température. Pour cela, deux approches ont été réalisées.

Tout d'abord ces couches catalytiques ont été synthétisées sur un substrat de TiO_x/Ti puis un dépôt de Pt a été réalisé par voie électrochimique ou par dépôt d'un colloïde de Pt préalablement synthétisé pour une **étude en électrolyte liquide**. La microscopie électronique à transmission a permis de caractériser les nanofilaments de carbone et les nanoparticules de Pt. Cette technique a aussi permis de mettre en évidence la présence d'agglomérats de Pt par la méthode de dépôt du colloïde pour des quantités importantes de Pt. Une caractérisation électrochimique basée sur l'électrooxydation du CO adsorbé nous a permis d'accéder à la surface de Pt électrochimiquement active de chaque échantillon et de confirmer la présence d'agglomérats pour les échantillons avec une quantité plus importante de Pt.

A l'aide de différentes méthodes de caractérisations électrochimiques (CV, RDE et RRDE), nous avons pu mettre en évidence l'influence du transport de protons dans ces couches catalytiques, lorsque l'électrolyte contient une concentration faible en protons, impliquant des changements de pH local (déplétion en protons) et leurs conséquences sur les processus d'oxydo-réduction du Pt, sur la cinétique et les mécanismes de l'ORR et sur la quantité de H_2O_2 qui s'échappe de la couche. En étendant le modèle de l'ORR présenté par Ruvinskiy et al (réf. 33 chapitre 3), nous avons pu reproduire et expliquer la plupart des phénomènes observés expérimentalement.

Plus précisément, nous avons tout d'abord montré par une étude par voltampérométrie cyclique qu'une trop faible concentration en protons dans l'électrolyte peut résulter en une possible mauvaise estimation de la surface électrochimiquement active des nanoparticules de Pt à partir de l'intégration des pics d'adsorption des protons (H_{upd}) pour une concentration faible en protons ($\text{pH} \geq 3$) et même pour de relativement faibles vitesses de balayage. Ensuite, dans le cas de l'ORR, en combinant une étude expérimentale par RDE / RRDE avec la modélisation mathématique, nous avons pu montrer que (i) les protons sont impliqués dans l'étape cinétiquement déterminante de la réaction, (ii) qu'un $\text{pH} \geq 3$ résulte en l'apparition d'un plateau correspondant au courant limité par la diffusion des protons et d'un maximum de H_2O_2 détecté à l'anneau et, (iii) qu'à faible concentration en protons ($\text{pH} \geq 3$), les mécanismes de l'ORR n'impliquent pas seulement les ions hydroniums comme source de protons mais aussi les molécules d'eau. Il est important de noter que cette étude a mis aussi en évidence les limites de la méthode RRDE pour de faibles concentrations en protons. En effet, pour un

pH \geq 3,5, cette méthode ne permet plus de détecter la quantité de H₂O₂ qui s'échappe de la couche catalytique.

Nous pensons que le modèle proposé présente un intérêt dans la compréhension et la quantification de H₂O₂ qui s'échappe de la couche catalytique au cours de l'ORR dans des couches catalytiques en PEMFC fonctionnant sans ajout d'ionomère. En effet, ces résultats sont très importants sachant qu'ils peuvent avoir de grosses conséquences sur les performances et la durabilité des PEMFCs dans des conditions de faible concentration en protons dans les couches catalytiques, les oxydes présents sur la surface du Pt diminuant son activité électrocatalytique vis-à-vis de l'ORR et H₂O₂ pouvant s'attaquer à la membrane polymère électrolytique et aux couches catalytiques.

Il serait intéressant par la suite, pour compléter cette étude, de tracer le diagramme de « Koutecky-Levich » pour l'ORR à différents potentiels et différents pH de la solution de manière à comprendre comment ce dernier est influencé par le transport de protons. Il serait aussi intéressant de reproduire cette étude sur des couches dont la structure spatiale va différer : avec différentes épaisseurs de couches, différents espacements entre les VACNFs (croissance avec un masque) et ainsi voir l'influence de ces paramètres sur les phénomènes observés au cours de cette étude.

Les couches de VACNFs ont ensuite été synthétisées avec succès (alignement) sur un substrat de silicium avec une grande surface géométrique **pour une application en PEMFCs haute température**. Différentes méthodes de dépôt de Pt sur les VACNFs ont ensuite été testées, développées et améliorées dans le but d'obtenir un dépôt homogène et complet de petites nanoparticules de Pt sur la surface des VACNFs. La méthode de dépôt à partir d'un colloïde de Pt/EG a pu être améliorée par différents traitements apportés sur la surface des VACNFs. Il serait nécessaire cependant d'analyser ces couches par XPS ou TPD pour confirmer la présence des fonctions de surface. De plus, une nouvelle méthode de dépôt basée sur la méthode d'imprégnation, adaptée pour les VACNFs a montré un réel potentiel quant à l'amélioration du taux de recouvrement en Pt par rapport à la précédente méthode. Ces couches caractérisées par différentes techniques ont montré cependant quelques limites dues à la présence de catalyseur de croissance (Fe) à l'intérieur des cavités, à la présence de blocs de VACNFs agglomérés et une distribution des nanoparticules de Pt à la surface des VACNFs pas très homogène.

Ces couches de Pt/VACNFs ont ensuite été intégrées en AMEs pour PEMFCs haute température. Pour cela, différents tests préliminaires ont été réalisés et ont montré, par une caractérisation MEB, qu'il était possible de transférer les VACNFs sur une membrane non dopée sans perte de leur alignement. Un détachement partiel de la couche a cependant été observé que l'on a attribué à une interaction entre les filaments pas assez forte pour maintenir les parties qui ne sont pas en contact direct avec la membrane lors du détachement du substrat et/ou à la méthode de préparation des AMEs pour le MEB et/ou lors du détachement manuel du substrat. En effet, la membrane échangeuse de protons pour une application en PEMFCs haute température étant dopée à l'acide phosphorique, il nous a été impossible de détacher le substrat par un traitement chimique, celui-ci risquant de lixivier l'acide phosphorique. D'autres tests ont ensuite été réalisés sur une membrane dopée à l'acide phosphorique et ont montré à l'œil nu un transfert complet de la couche catalytique sur la membrane. Une caractérisation MEB serait par la suite nécessaire à effectuer pour confirmer le transfert complet et homogène de la couche sur la membrane sans perte de l'alignement des VACNFs. Pour finir, ces AMEs ont été testés en PEMFCs haute température. On a pu voir qu'il était possible de réaliser des mesures de ces AMEs en PEMFCs haute température. Malgré des performances plus basses que des couches de Pt/Vulcan, elles ont cependant montré une bonne stabilité après plusieurs jours de tests. En optimisant les caractéristiques de la couche de Pt/VACNFs (couches de VACNFs homogènes, fort taux de recouvrement de Pt) et la procédure d'assemblage (paramètres de pressage, quantité d'acide phosphorique, transfert homogène de la couche sur la membrane), nous pensons réellement, au vu des premiers tests, qu'il sera possible d'obtenir de hautes performances en PEMFCs haute température.

Différentes possibilités pour optimiser la synthèse de ces couches catalytiques en vue d'une intégration en AMEs pour PEMFCs haute température seraient intéressantes par la suite à exploiter. Une idée serait de faire croître les VACNFs directement sur la GDL en s'inspirant de la littérature (réfs. 56 et 57 chapitre 4), par exemple par CVD assistée (réf. 56 chapitre 4), pour ensuite presser le tout sur la membrane, ceci nous permettrait d'éviter de devoir détacher le substrat et peut être aussi de détacher partiellement la couche de la membrane mais aussi d'avoir une couche spatialement homogène sur la GDL. Il faut noter que l'utilisation d'une CCVD non assistée ne permettra pas l'alignement des CNFs. Le dépôt de Pt pourrait être amélioré par une fonctionnalisation plus efficace et adapté aux VACNFs par exemple en phase gaz par plasma oxygène. D'autres méthodes de dépôt pourraient aussi être testées comme le dépôt par pulvérisation ou l'utilisation de complexes de Pt à base d'amine réduits sous H_2 (réf. 47 chapitre 4). Enfin, il serait nécessaire d'étudier l'influence de la quantité

d'acide phosphorique au sein des couches de Pt/VACNFs et de trouver la quantité optimum pour de bonnes performances en PEMFCs haute température, leurs propriétés (structure, porosité, surface spécifique) étant différentes des couches basées sur du Pt/Vulcan.

Annexes

Annexe 1 : Caractérisation par « CO stripping » des échantillons **Pt/VACNFs 2** et **Pt/VACNFs 3**

Dans cette annexe sont représentées les courbes obtenues par électrooxydation du CO adsorbé ou « CO stripping » des échantillons **Pt/VACNFs 2** et **Pt/VACNFs 3** discutés dans le chapitre 3 section 3.3.1.

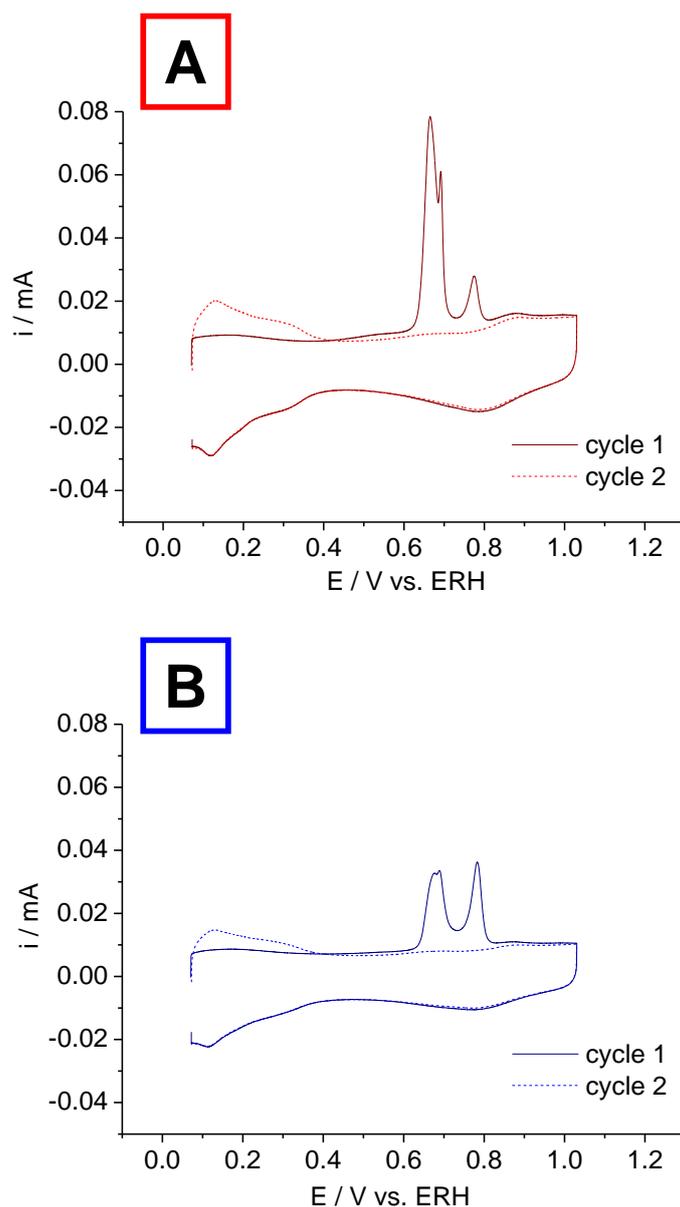


Figure A1.1 : « CO stripping » de (A) **Pt/VACNFs 2** ($L = 8 \mu\text{m}$, $\Gamma = 3,7 \%$, $EASA = 1,0 \text{ cm}^2$) et, (B) **Pt/VACNFs 3** ($L = 8 \mu\text{m}$, $\Gamma = 2,4 \%$, $EASA = 0,67 \text{ cm}^2$). Les mesures ont été réalisées dans $0,1 \text{ M HClO}_4$ à une vitesse de balayage de $0,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Le cycle 1 (trait plein) correspond au courant de désorption du CO et le cycle 2 (trait pointillé), au courant sous N_2 .

Annexe 2 : Influence du transport de matière sur une électrode de Pt polycristallin²⁵

Dans cette annexe sont représentés les CVs extraits de la référence 25 du chapitre 3 pour une électrode de Pt polycristallin dans 0,1 mM HClO₄ + 0,5 M NaClO₄ à une vitesse de balayage constante et différentes vitesses de rotation. Cette annexe est discutée dans le chapitre 3 section 3.4.2.

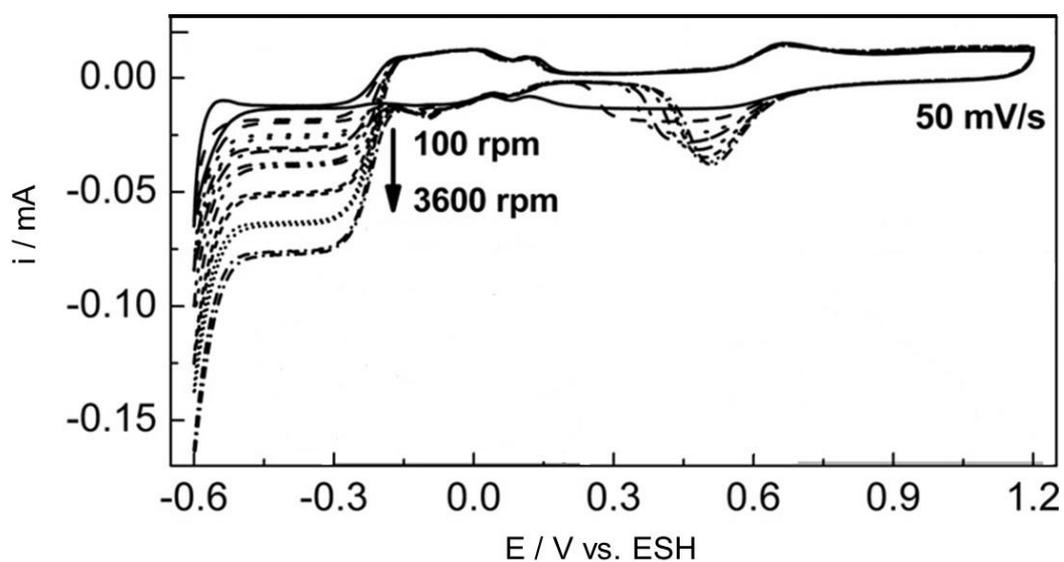


Figure A2.1 : CVs d'une électrode de Pt polycristallin réalisés dans un électrolyte de 0,1 mM HClO₄ + 0,5 M NaClO₄ saturé en N₂ à une vitesse de balayage de 0,05 V.s⁻¹ et différentes vitesses de rotation (100, 400, 900, 1600, 2500 et 3600 rpm). Adaptée de la réf. 25.

Annexe 3 : Influence de la concentration en protons sur la formation/réduction des oxydes et la formation de H_{upd} sur une électrode de Pt polycristallin ²⁵

Dans cette annexe sont représentés les CVs extraits de la référence 25 du chapitre 3 pour une électrode de Pt polycristallin à une vitesse de balayage constante et différentes concentrations en protons. Cette annexe est discutée dans le chapitre 3 section 3.4.2.

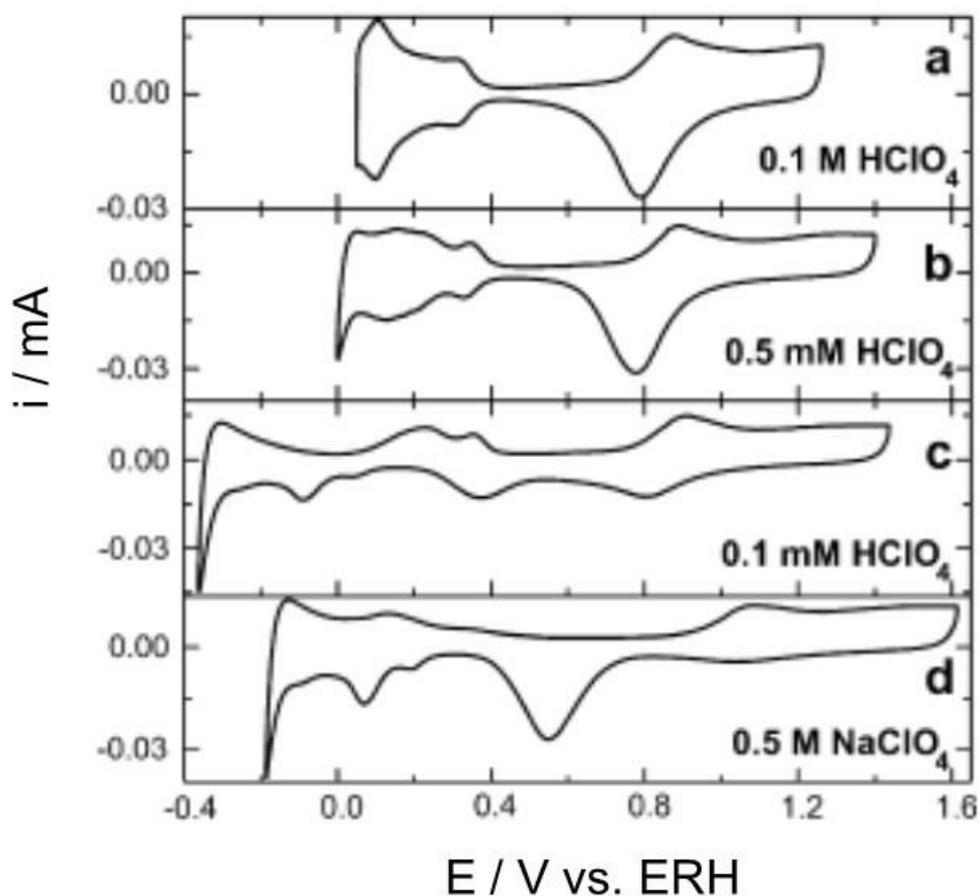


Figure A3.1 : CVs d'une électrode de Pt polycristallin effectués à une vitesse de balayage de $0,05 V.s^{-1}$ dans (a) 0,1 M $HClO_4$, (b) 0,5 mM $HClO_4$ + 0,5 M $NaClO_4$, (c) 0,1 mM $HClO_4$ + 0,5 M $NaClO_4$, (d) 0,5 M $NaClO_4$. Adaptée de la réf. 25.

Annexe 4 : Influence du pH sur l'ORR sur une électrode de Pt polycristallin^{25, 30}

Dans cette annexe sont représentés les courants du disque extraits des références 25 et 30 du chapitre 3 pour une électrode de Pt polycristallin à une vitesse de balayage et rotation constante et différents pH. Cette annexe est discutée dans le chapitre 3 sections 3.5.1 et 3.5.2.

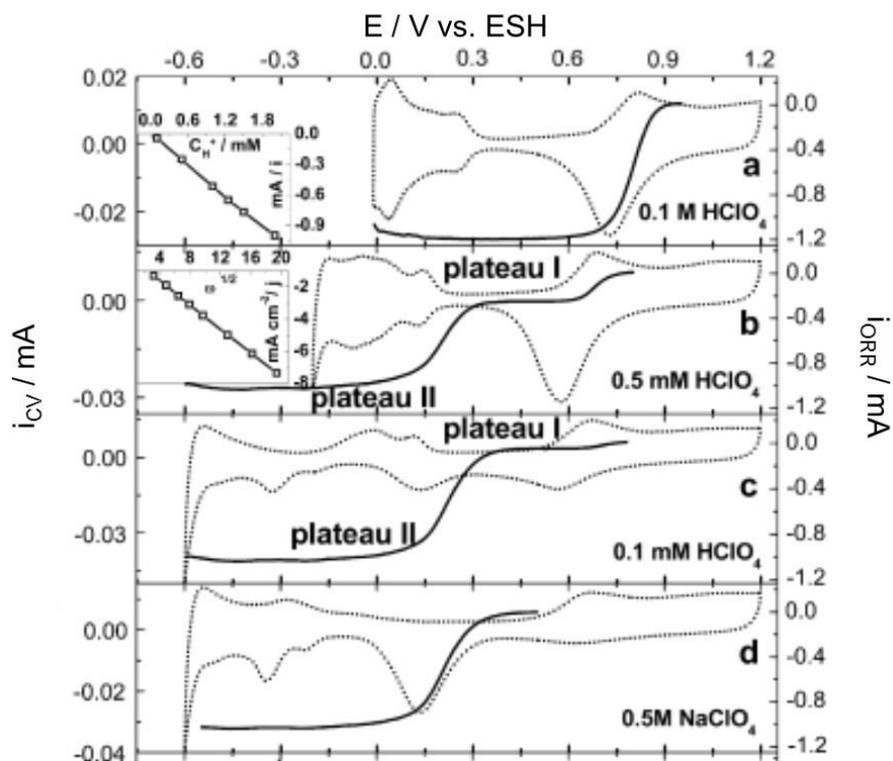


Figure A4.1 : Courants du disque pour le balayage vers les potentiels positifs de l'ORR (courbes en traits pleins, axe droit) d'une électrode de Pt polycristallin obtenus pour une vitesse de balayage de $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ et une vitesse de rotation de 1600 rpm dans (a) $0,1 \text{ M HClO}_4$, (b) $0,5 \text{ mM HClO}_4 + 0,5 \text{ M NaClO}_4$, (c) $0,1 \text{ mM HClO}_4 + 0,5 \text{ M NaClO}_4$, (d) $0,5 \text{ M NaClO}_4$. Les CVs obtenus sous N_2 (courbes en pointillées, axe gauche) sont aussi données pour comparaison. Adaptée de la réf. 25.

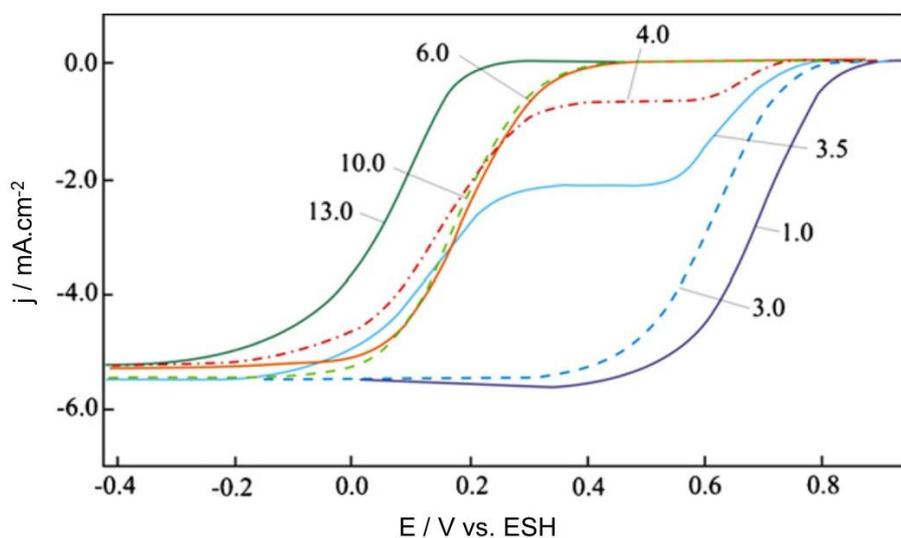


Figure A4.2 : Courants du disque pour le balayage vers les potentiels positifs de l'ORR d'une électrode de Pt polycristallin obtenus pour une vitesse de balayage de $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ et une vitesse de rotation de 1600 rpm à différents pH. Les mesures ont été effectuées dans $0,5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ et ajout de différentes quantités de $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ pour pH 3,0, 3,5 et 4,0 ou $0,1 \text{ M KOH}$ pour pH 10,0. Les mesures ont été effectuées dans un électrolyte contenant uniquement $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ pour pH 1,0 et uniquement $0,1 \text{ M KOH}$ pour pH 13,0. Adaptée de la réf. 30.

Annexe 5 : Evolution du pH local à la surface d'une électrode de Pt (111) en ORR²⁹

Dans cette annexe sont représentées les densités de courant extraites de la référence 29 du chapitre 3 obtenues pour l'ORR et en parallèle une estimation de l'évolution du pH local à la surface d'une électrode de Pt (111) dans un électrolyte composé de HClO₄ à différents pH + 0,5 M NaClO₄. Cette annexe est discutée dans le chapitre 3 sections 3.5.4.

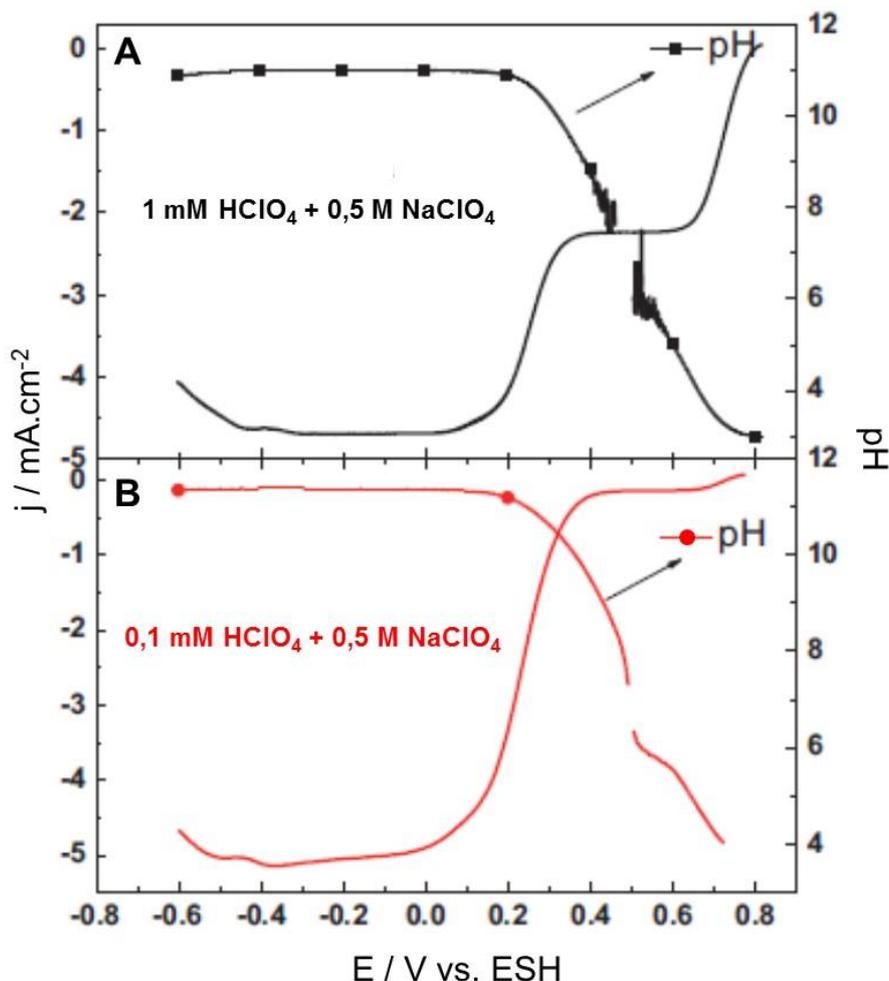


Figure A5.1 : Densités de courant pour le balayage vers les potentiels positifs de l'ORR pour une électrode de Pt (111) (axe gauche) et l'évolution en parallèle du pH local à la surface de cette électrode (axe droit) dans (A) 1 mM HClO₄ + 0,5 M NaClO₄ et, (B) 0,1 mM HClO₄ + 0,5 M NaClO₄. Adaptée de la réf. 29.

Annexe 6 : Influence du pH sur la cinétique de l'ORR par RDE pour différentes vitesses de rotation

Dans cette annexe sont représentées les densités de courant obtenues sur le disque pour l'ORR pour différentes vitesses de rotation (autres que celle discutée dans la section 3.5.2) pour les trois échantillons **Pt/VACNFs 2**, **Pt/VACNFs 3** et **Pt/VACNFs 4**. Les mêmes effets discutés dans la section 3.5.2 sont observés avec cependant une diminution du courant où celui-ci est limité par le transport de matière quand la vitesse de rotation diminue.

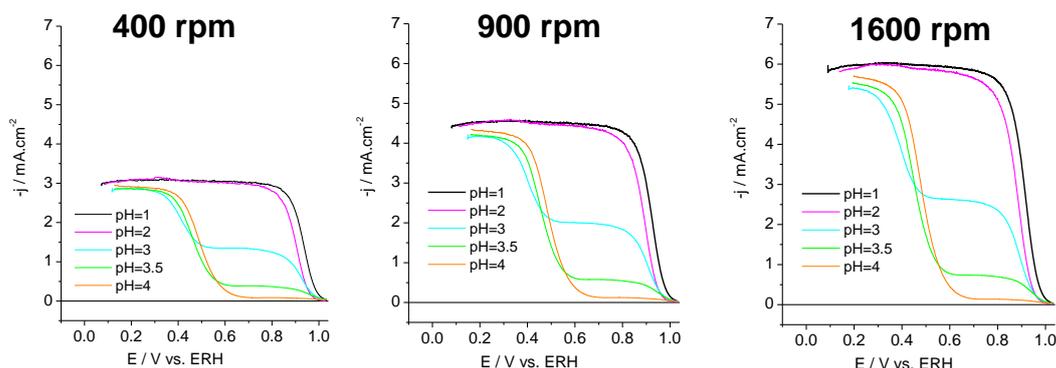
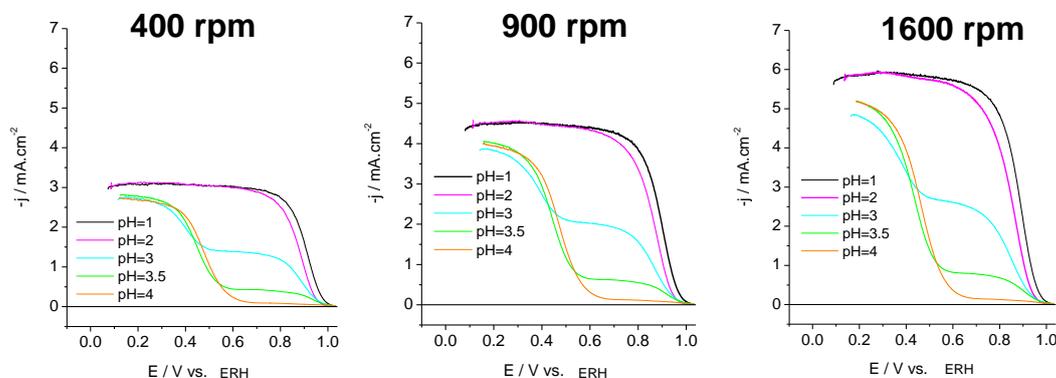
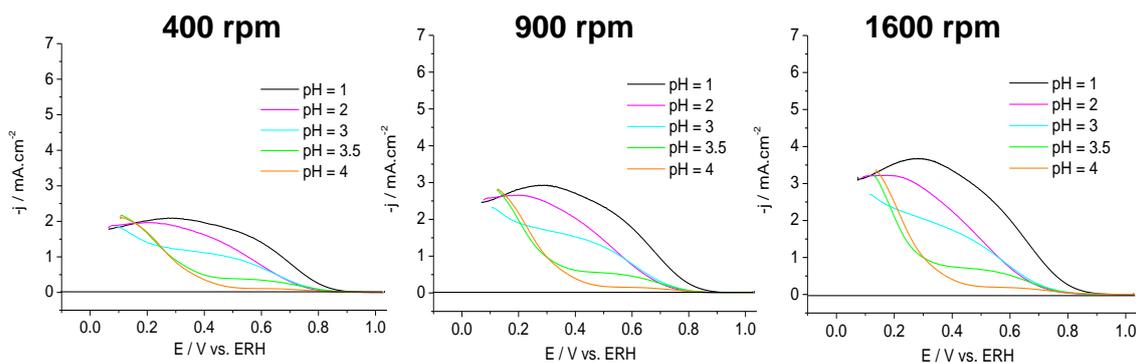
A**B****C**

Figure A6.1 : Densités de courant du disque normalisées par la surface géométrique de l'électrode pour le balayage vers les potentiels positifs de l'ORR à différentes rotations pour (A) **Pt/VACNFs 2** ($L = 8 \mu\text{m}$, $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 3,7 \%$, $E\text{ASA} = 1,0 \text{ cm}^2$), (B) **Pt/VACNFs 3** ($L = 8 \mu\text{m}$, $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 2,4 \%$, $E\text{ASA} = 0,67 \text{ cm}^2$) et (C) **Pt/VACNFs 4** ($L = 8 \mu\text{m}$, $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 0,11 \%$, $E\text{ASA} = 0,03 \text{ cm}^2$). L'échelle des potentiels a été corrigée de la chute ohmique. Les mesures ont été réalisées à une vitesse de balayage de $0,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ et différentes vitesses de rotation (400, 900 et 1600 rpm). Les courants du disque ont été corrigés des courants mesurés sous N_2 .

Annexe 7 : Influence du pH sur l'ORR par RRDE pour différentes vitesses de rotation

Dans cette annexe sont représentées les densités de courant à l'anneau (proportionnelles à la quantité d' H_2O_2 qui s'échappe de la couche -cf. 2.4.6.2 pour le calcul-) obtenues pour l'ORR pour différentes vitesses de rotation (autres que celle discutée dans la section 3.5.3) pour les trois échantillons **Pt/VACNFs 2**, **Pt/VACNFs 3** et **Pt/VACNFs 4**. Les mêmes effets discutés dans la section 3.5.3 sont observés avec cependant une diminution du courant (correspondant à une plus faible quantité d' H_2O_2 détectée) où celui-ci est limité par le transport de matière quand la vitesse de rotation diminue.

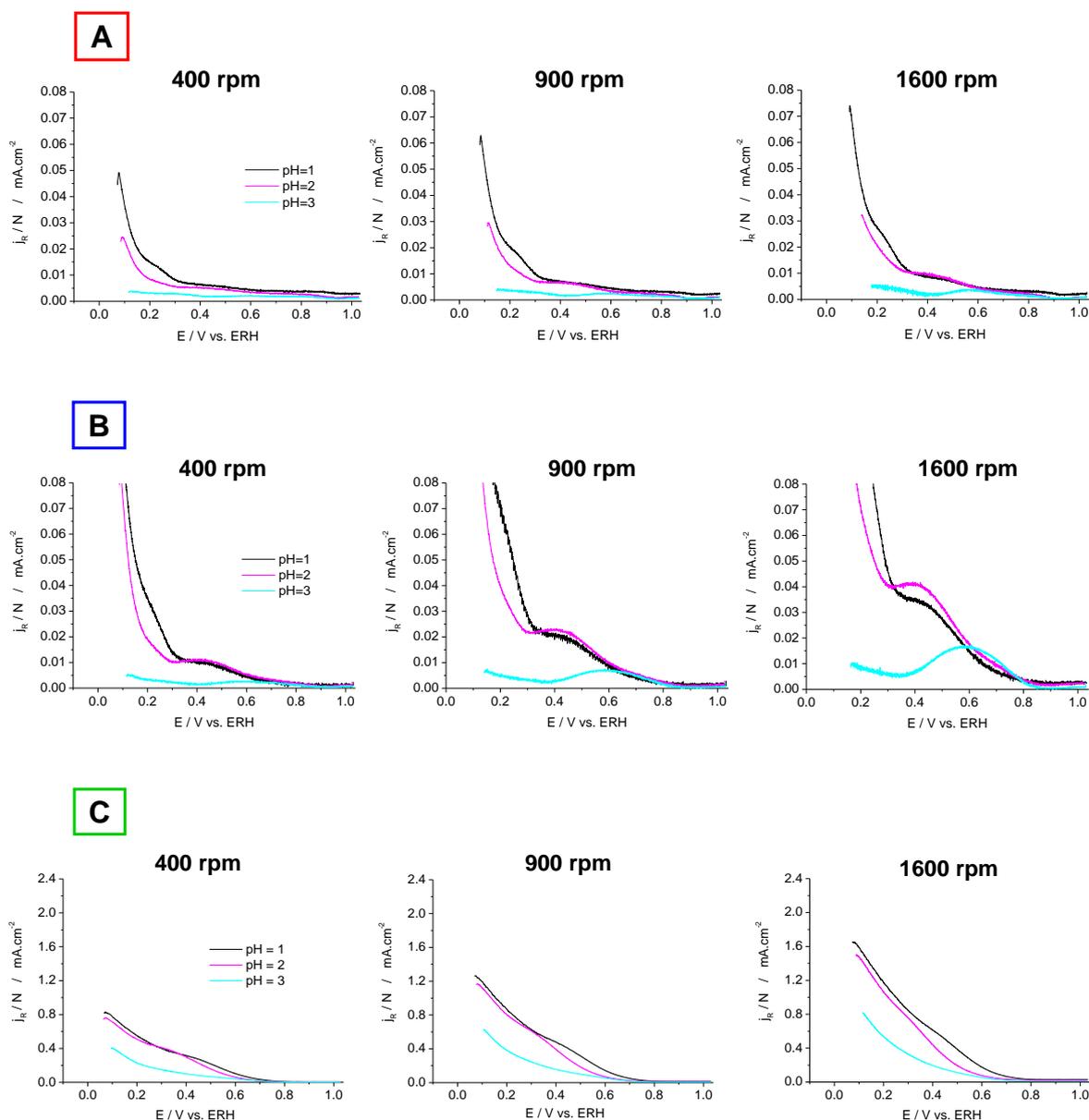


Figure A7.1 : Densités de courant à l'anneau normalisées par la surface géométrique de l'électrode et par le coefficient de collection pour le balayage vers les potentiels positifs de l'ORR à différentes rotations pour (A) **Pt/VACNFs 2** ($L = 8 \mu\text{m}$, $\Gamma_{Pt \text{ exp}} = 3,7 \%$, $EASA = 1,0 \text{ cm}^2$), (B) **Pt/VACNFs 3** ($L = 8 \mu\text{m}$, $\Gamma_{Pt \text{ exp}} = 2,4 \%$, $EASA = 0,67 \text{ cm}^2$) et (C) **Pt/VACNFs 4** ($L = 8 \mu\text{m}$, $\Gamma_{Pt \text{ exp}} = 0,11 \%$, $EASA = 0,03 \text{ cm}^2$). L'échelle des potentiels a été corrigée de la chute ohmique. Les mesures ont été réalisées à une vitesse de balayage de $0,01 \text{ V.s}^{-1}$ et différentes vitesses de rotation (400, 900 et 1600 rpm). Le potentiel à l'anneau a été fixé à $1,13 \text{ V vs. ERH}$.

Annexe 8 : Exemple de second CO stripping effectué pour reproductibilité

Dans cette annexe sont représentés des exemples de second CO stripping effectué sur l'échantillon **EG 1** (cf. Figure A8.1) discuté dans la section 4.3.1 et sur l'échantillon **4** (cf. Figure A8.2) dans la section 4.3.2.

On remarque que les mesures sont reproductibles à environ 20 % près.

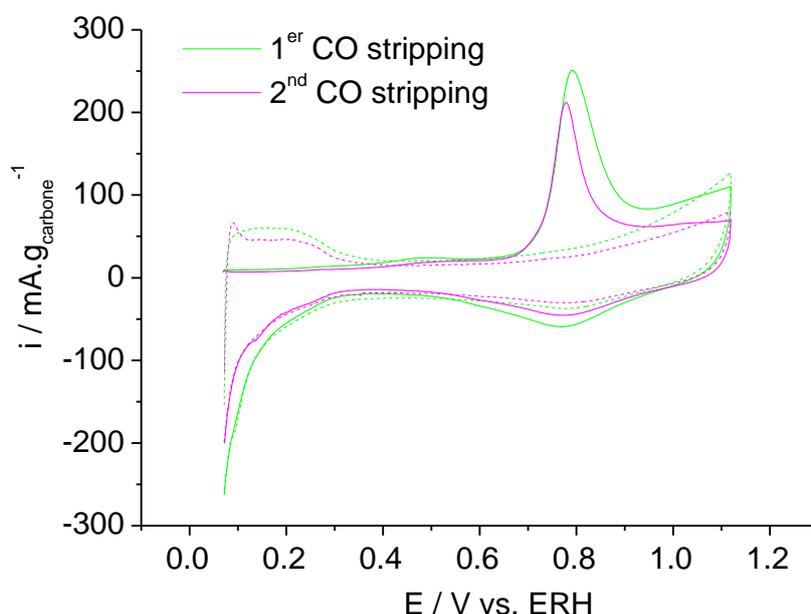


Figure A8.1 : Mesures de CO stripping obtenus pour **EG 1**. En vert est représentée le 1^{er} CO stripping ($EASA = 0,87 \text{ cm}^2$) et, en rose est représenté le 2nd CO stripping ($EASA = 0,67 \text{ cm}^2$). Le 1^{er} cycle est représenté en trait plein et le 2^{ème} cycle en trait pointillé. Les caractéristiques de l'échantillon sont montrées dans le Tableau 4.1 section 4.3.1. Le CO stripping a été effectué dans $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ et à une vitesse de balayage de $0,01 \text{ V.s}^{-1}$. Le courant a été normalisé par la masse de carbone de la suspension Pt/VACNFs déposée sur la surface de l'électrode utilisée pour les mesures (carbone vitreux).

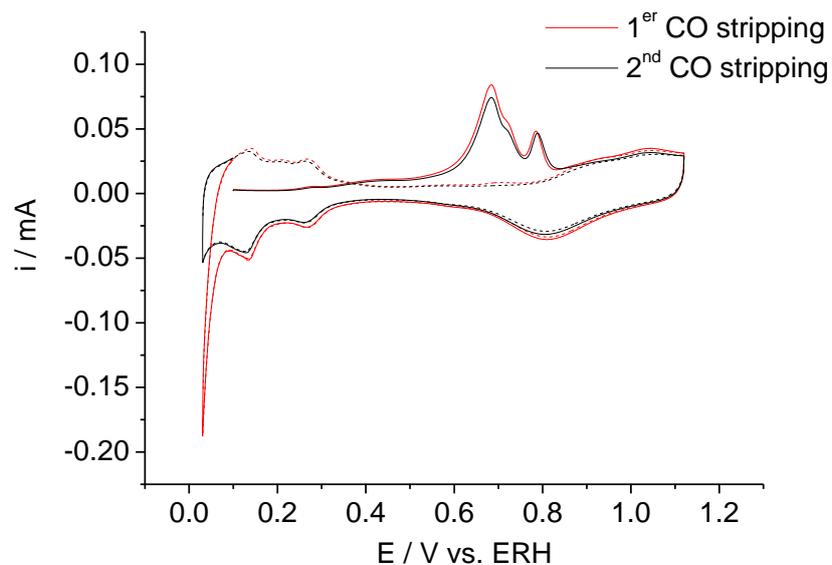


Figure A8.2 : Mesures de CO stripping obtenus pour l'échantillon **4** section 4.3.2 ($L = 40,3 \mu\text{m}$, $\Gamma_{\text{Pt exp}} = 8,1 \%$). En rouge est représentée le 1^{er} CO stripping ($E\text{ASA} = 2,3 \text{ cm}^2$) et, en noir est représenté le 2nd CO stripping ($E\text{ASA} = 2,2 \text{ cm}^2$). Le 1^{er} cycle est représenté en trait plein et le 2^{ème} cycle en trait pointillé. Le CO stripping a été effectué dans $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ et à une vitesse de balayage de $0,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Annexe 9 : Courbes de polarisation de l'AME_{standard} à 200 mL.min⁻¹

Dans cette annexe sont représentées les courbes de polarisation obtenues à 180°C et 200 mL.min⁻¹ de chaque côté pour l'AME_{standard} (cf. section 4.5.1 pour les caractéristiques de l'échantillon) à différents jours (t1 à t5 correspond aux mêmes mesures répétées chaque jour), sous O₂ ou air à la cathode et sans (cf. Figure A9.1 A) et avec (cf. Figure A9.1 B) correction de la chute ohmique. Les mêmes effets discutés dans la section 4.5.2 pour l'AME_{standard} à 100 mL.min⁻¹ sont observés avec cependant une limite de densité de courant atteinte plus tôt à cause d'un plus grand flux asséchant de façon trop importante la membrane et la couche.

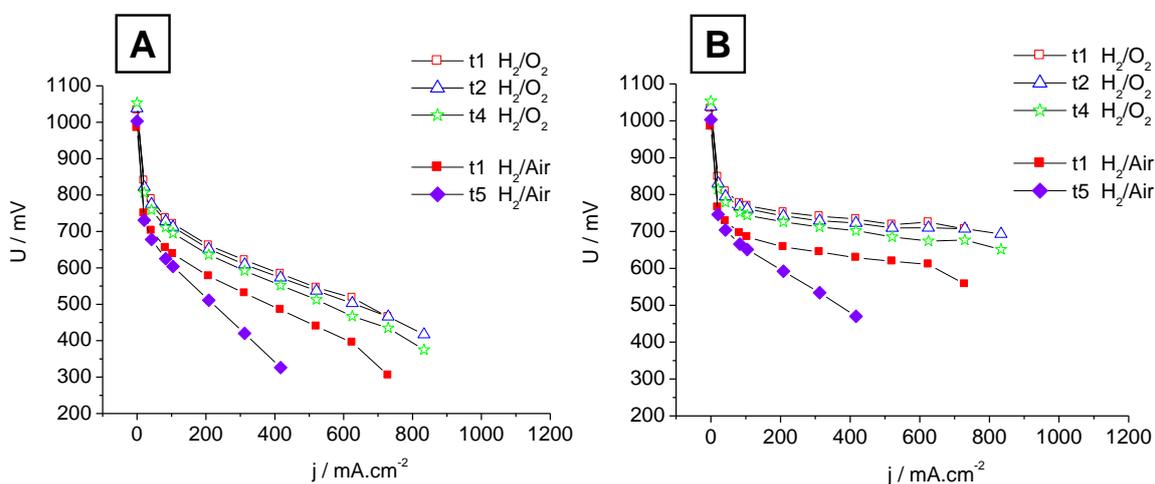


Figure A9.1 : (A, B) Courbes de polarisation de l'AME_{standard} à 180°C sous un flux de 200 mL.min⁻¹ à l'anode et la cathode, sans et avec correction de la chute ohmique, respectivement. Les courbes ont été effectuées à différents jours et différents types de gaz à la cathode (O₂ -symboles vides- ou Air -symboles pleins-). Les courants ont été normalisés par la surface géométrique de l'électrode.

Annexe 10 : Courbes de polarisation à haute température sur Pt/Vulcan extraite du projet DEMMEA^{65, 68}

Dans cette annexe sont représentées des courbes de polarisation obtenues par nos collaborateurs du projet DEMMEA (réfs. 65 et 68 du chapitre 4) sur du Pt/Vucan à 180°C et différents flux et type de gaz.

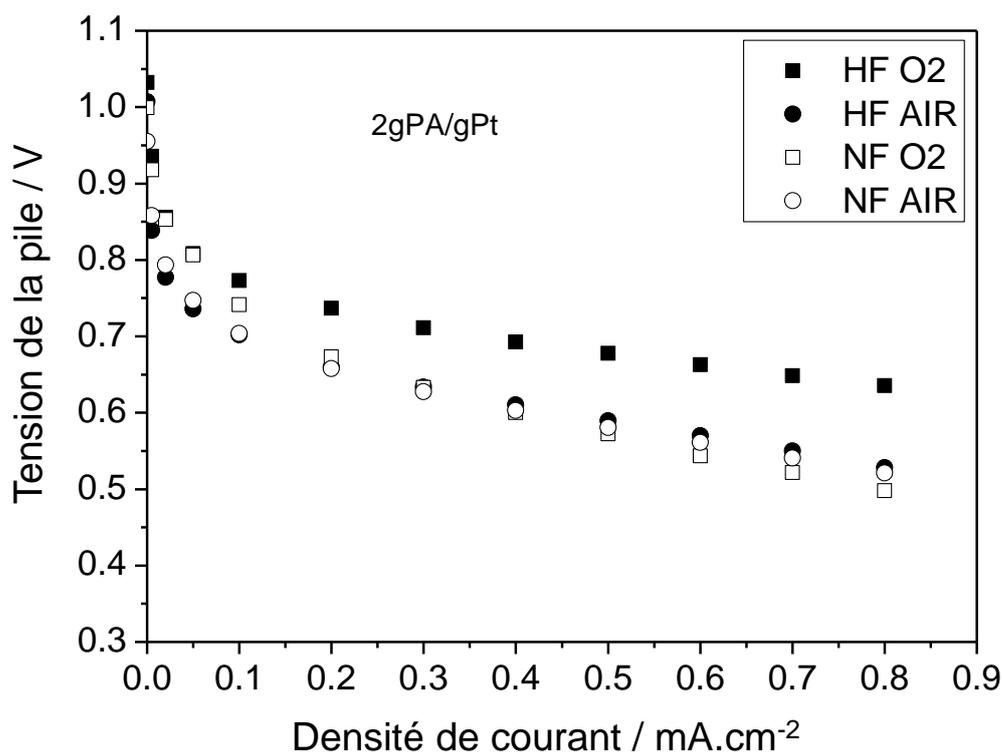


Figure A10.1 : Courbes de polarisation à 180°C sous un flux de 200 mL.min⁻¹/200 mL.min⁻¹ (HF pour « High Flow » ou $\lambda^* = 1.2/2.0$ (NF pour « Normal Flow ») à l'anode/cathode avec H₂/O₂ ou H₂/Air. Les couches catalytiques sont constituées de 30 wt% Pt sur Vulcan. La teneur en Pt de l'AME est de 1,5 mg_{Pt}.cm⁻² à l'anode et 0,6 mg_{Pt}.cm⁻² à la cathode. Les électrodes ont été vaporisées d'acide phosphorique (2g_{PA}/g_{Pt}). Les courbes sont corrigées de la chute ohmique. Extrait du projet DEMMEA^{65, 68}.

$$* flux_{anode} = 7,5 * \lambda * i / flux_{cathode} = 3,75 * \lambda * i$$

Annexe 11 : Influence du flux sur la résistance ohmique pour l'AME_{standard}

Dans cette annexe est représentée l'influence du flux sur la résistance ohmique pour l'AME_{standard} (cf. section 4.5.1 pour les caractéristiques de l'échantillon) sous O₂ ou sous air à la cathode (cf. Figures A11.1 A et B, respectivement). En accord avec la littérature (réf. 72 chapitre 4), nous avons observé que la résistance augmentait avec le flux à cause d'une déshydratation plus importante de la membrane à haut flux.

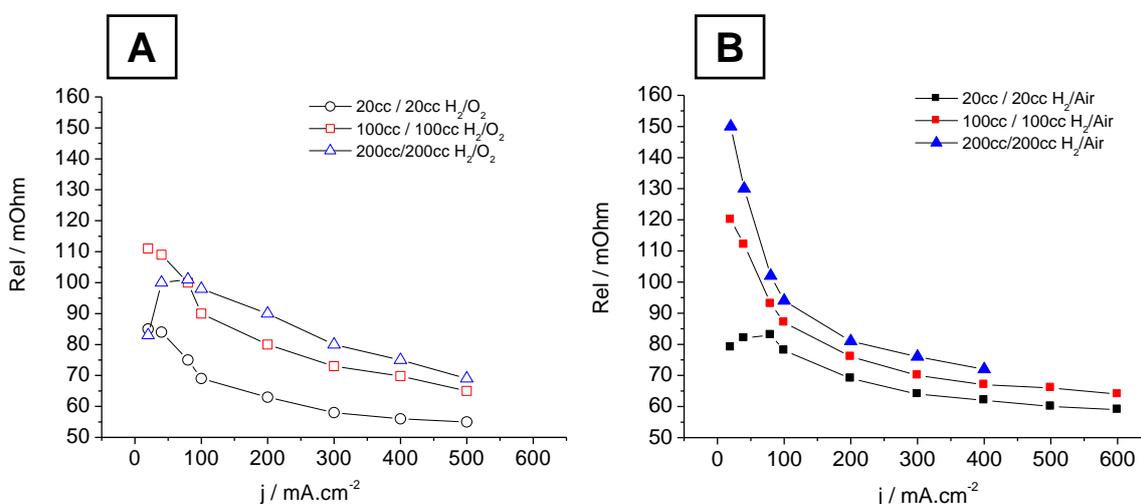


Figure A11.1 : Influence du flux sur la résistance ohmique pour l'AME_{standard}. Les mesures ont été effectuées à 180°C sous (A) H₂/O₂ à t4 et (B) H₂/Air à t5. Les courants ont été normalisés par la surface géométrique de l'AME.

Annexe 12 : Comparaison des performances en PEMFC haute température entre l'AME_{standard} et les AMES_{VACNFs}

Dans cette annexe sont représentées les courbes de polarisation pour les AMEs basés sur des couches de Pt/VACNFs en comparaison avec l'AME_{standard} basé sur des couches de Pt/Vulcan (cf. section 4.5.1 pour les caractéristiques de l'échantillon) pour des flux de 20 mL.min⁻¹ (cf. Figure A12.1) et 200 mL.min⁻¹ (cf. Figure A12.2). Les mêmes effets discutés dans la section 4.5.2 sont observés pour ces deux flux.

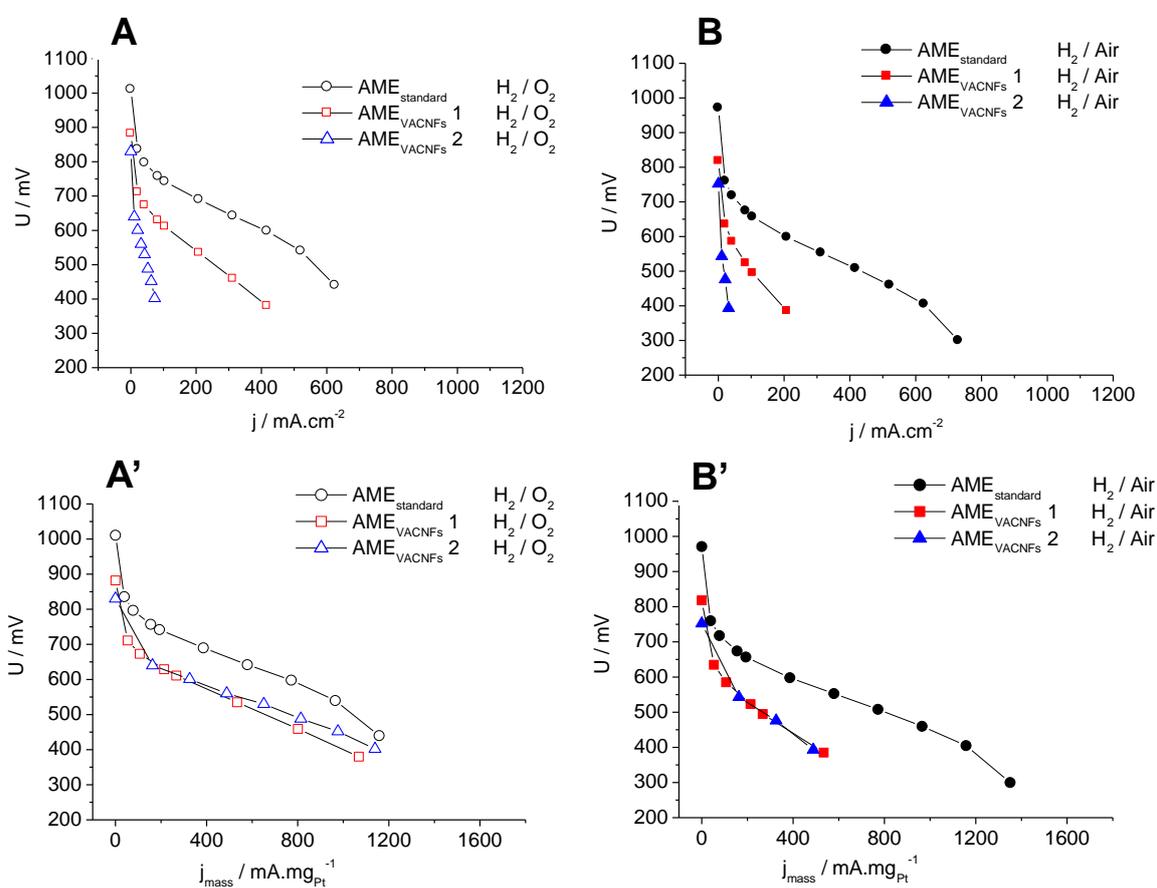


Figure A12.1 : Comparaison des courbes de polarisation entre l'AME_{standard} et les AMES_{VACNFs} (AME_{VACNFs} 1 et AME_{VACNFs} 2) effectuées à 180°C et sous un flux de 20 mL.min⁻¹ à l'anode et la cathode, au jour t1. (A, B) Les courants ont été normalisés par la surface géométrique de l'AME et (A', B') par la teneur en Pt de la cathode. La correction de la chute ohmique n'a pas été effectuée.

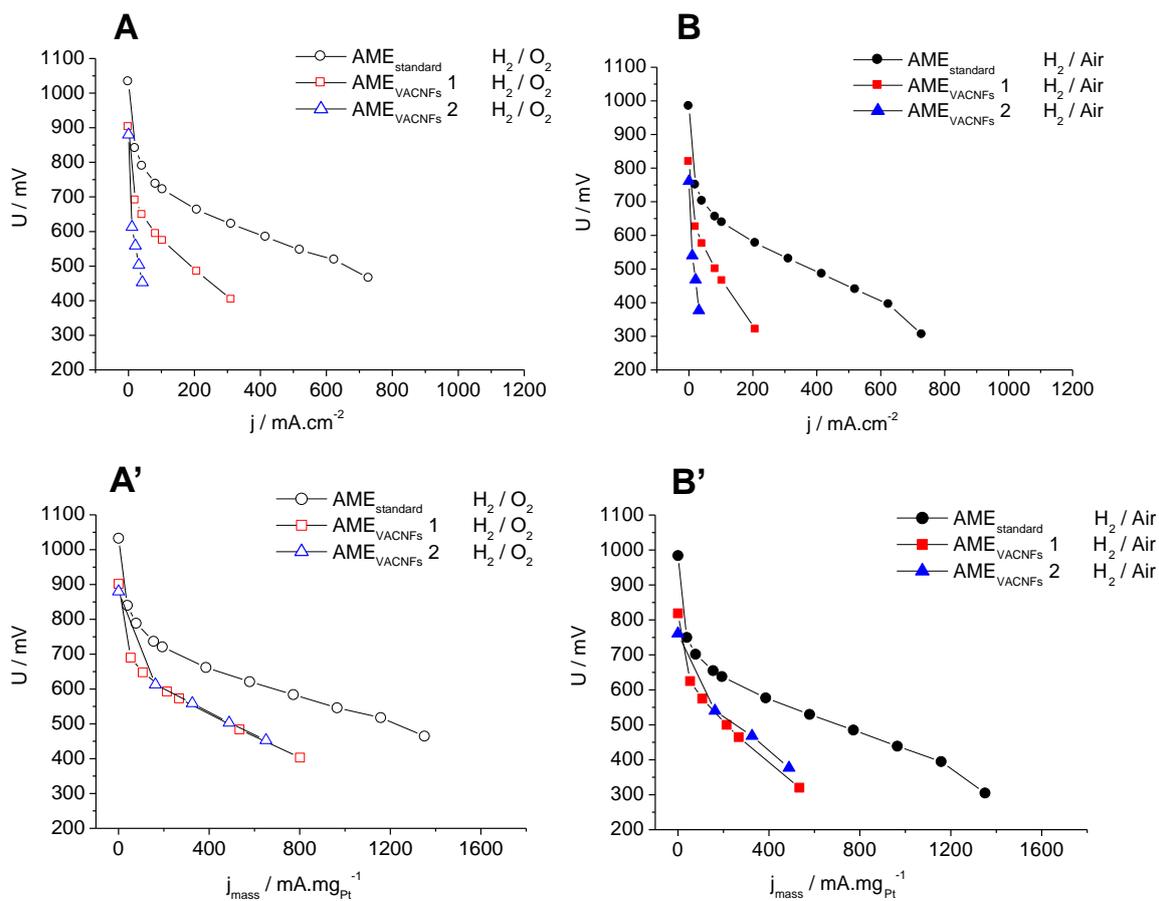


Figure A12.2 : Comparaison des courbes de polarisation entre l' $AME_{standard}$ et les AME_{VACNFs} ($AME_{VACNFs\ 1}$ et $AME_{VACNFs\ 2}$) effectuées à $180^{\circ}C$ et sous un flux de $200\ mL.min^{-1}$ à l'anode et la cathode, au jour t1. (A, B) Les courants ont été normalisés par la surface géométrique de l'AME et (A', B') par la teneur en Pt de la cathode. La correction de la chute ohmique n'a pas été effectuée.

Annexe 13 : Stabilité face aux mesures de courant-potentiel en PEMFC haute température de l'AME_{standard} et des AME_{VACNFs} pour différents flux

Dans cette annexe sont représentées les courbes de polarisations effectuées sur différents jours (« t ») sous les mêmes conditions à 180°C sous un flux d'H₂/O₂ à 20 mL.min⁻¹ (cf. Figure A13.1) et 200 mL.min⁻¹ (cf. Figure A13.2) de chaque côté pour l'AME_{standard}, l'AME_{VACNFs} 1 et l'AME_{VACNFs} 2 (A, B, C, respectivement) (cf. section 4.5.1 pour les caractéristiques de l'échantillon). La même stabilité face aux mesures de courant-potentiel sur plusieurs jours discutée dans la section 4.5.2 est observée pour ces deux flux.

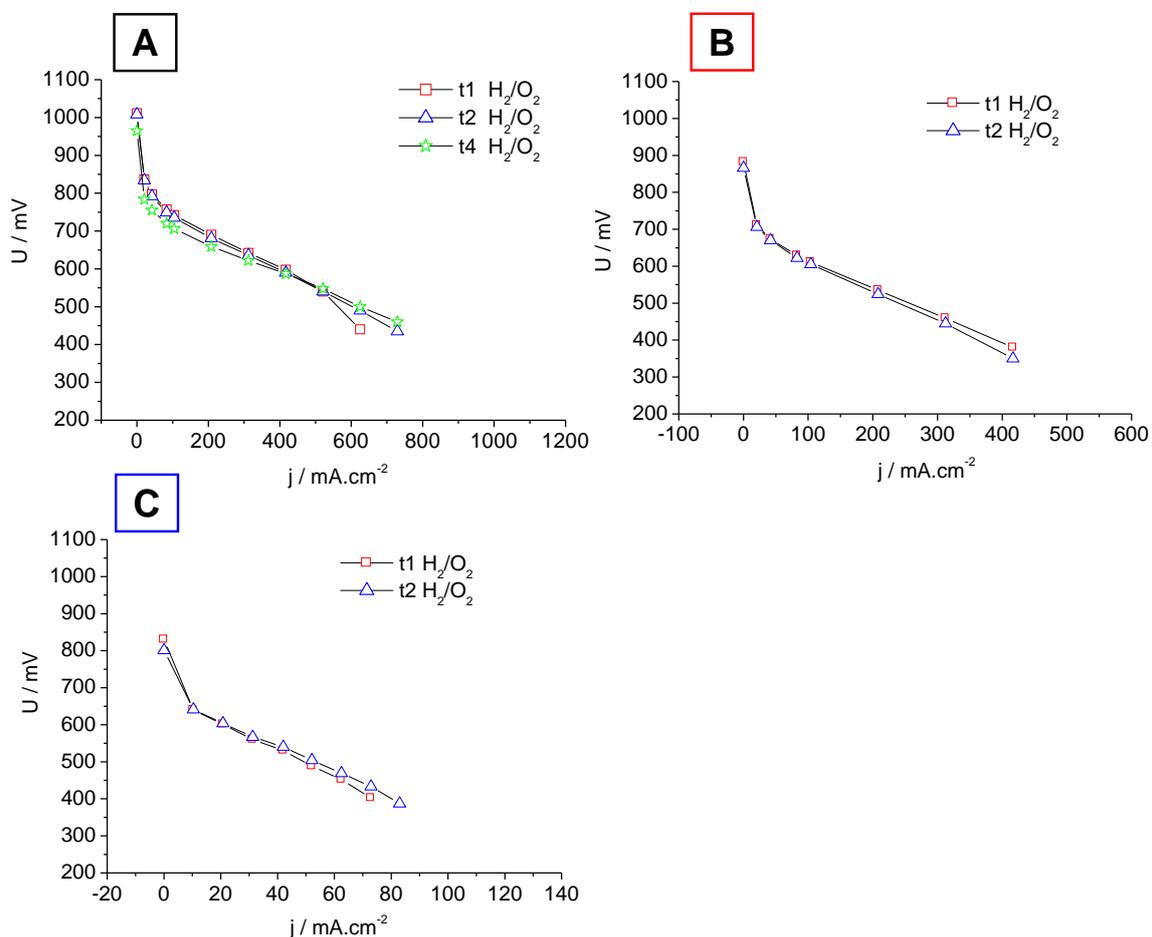


Figure A13.1 : Comparaison de la stabilité de (A) l'AME_{standard}, (B) l'AME_{VACNFs} 1 et (C) l'AME_{VACNFs} 2. Les courbes de polarisation ont été effectuées à 180°C sous un flux de 20 mL.min⁻¹ à l'anode et la cathode. Les courants ont été normalisés par la surface géométrique de l'AME. La correction de la chute ohmique n'a pas été effectuée.

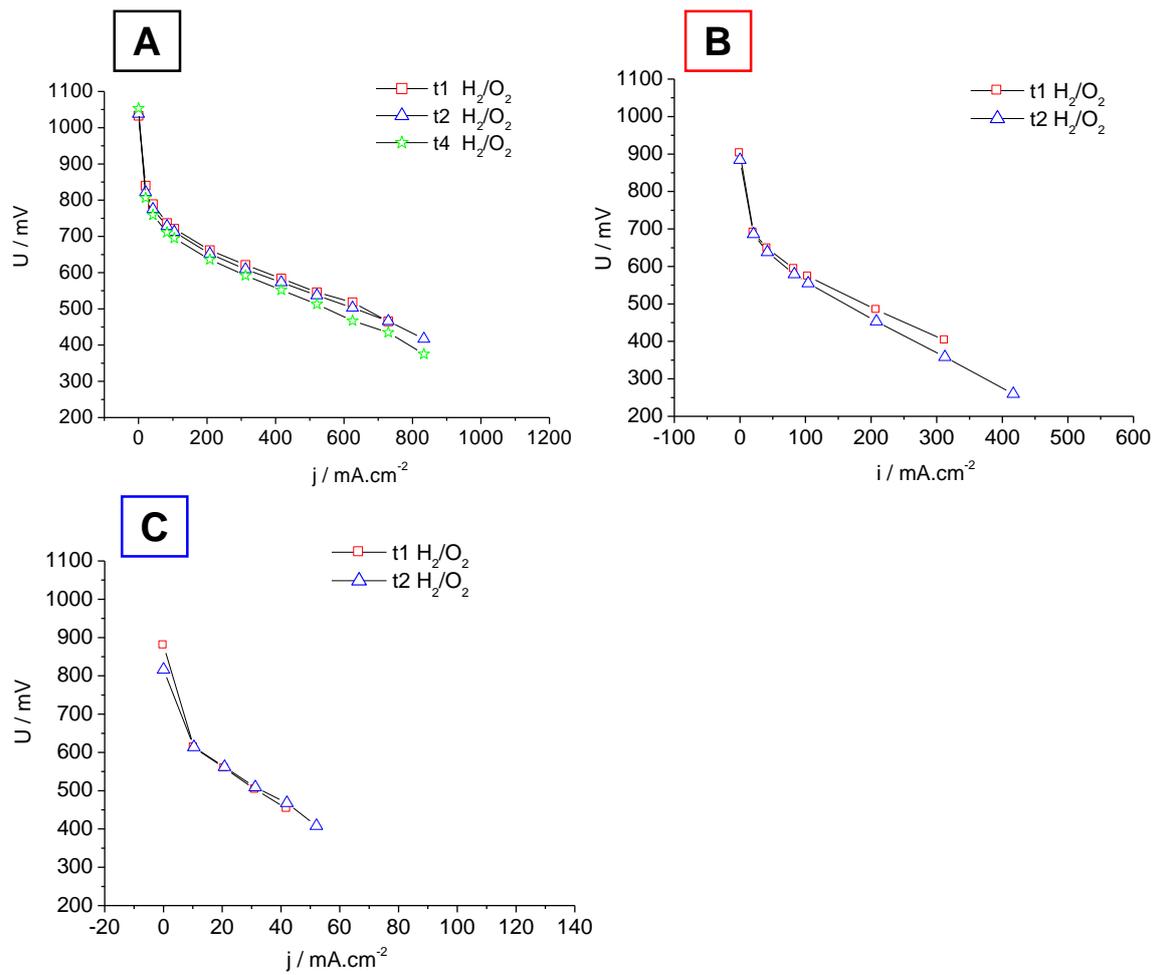


Figure A13.2 : Comparaison de la stabilité de (A) l' $\text{AME}_{\text{standard}}$, (B) l' $\text{AME}_{\text{VACNFs 1}}$ et (C) l' $\text{AME}_{\text{VACNFs 2}}$. Les courbes de polarisation ont été effectuées à 180°C sous un flux de 200 mL.min^{-1} à l'anode et la cathode. Les courants ont été normalisés par la surface géométrique de l'AME. La correction de la chute ohmique n'a pas été effectuée.

Annexe 14 : Influence de la température sur les performances en PEMFC de l'AME_{standard} et des AME_{VACNFs} pour différents flux

Dans cette annexe sont représentées les courbes de polarisation effectuées à différentes températures sous un flux d'H₂/O₂ à 20 mL.min⁻¹ (cf. Figure A14.1) et 200 mL.min⁻¹ (cf. Figure A14.2) de chaque côté pour l'AME_{standard}, l'AME_{VACNFs 1} et l'AME_{VACNFs 2} (A, B, C, respectivement) (cf. section 4.5.1 pour les caractéristiques de l'échantillon). Les mêmes effets discutés dans la section 4.5.2 sont observés pour ces deux flux. On remarque cependant pour l'AME_{standard} un écart de performances plus important entre les différentes températures dans la zone linéaire pour un flux de 20 mL.min⁻¹, celui-ci étant trop bas pour obtenir de bonnes performances.

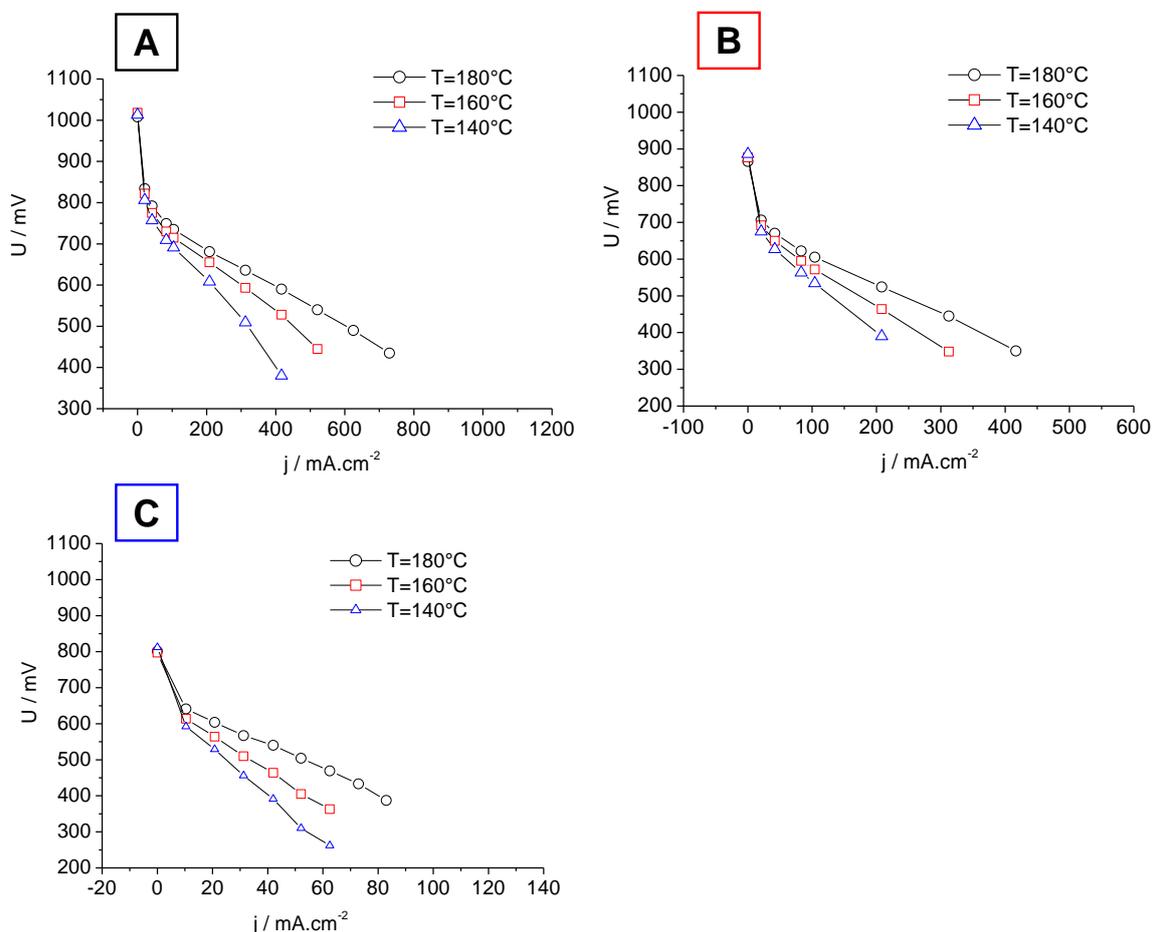


Figure A14.1 : Influence de la température sur les performances de la pile pour (A) l'AME_{standard}, (B) l'AME_{VACNFs 1} et (C) l'AME_{VACNFs 2}. Les courbes de polarisation ont été effectuées sous un flux de H₂/O₂ à 20 mL.min⁻¹ à l'anode et la cathode, au jour t2 (t3 pour l'AME_{standard} à 140°C). Les courants ont été normalisés par la surface géométrique de l'AME. La correction de la chute ohmique n'a pas été effectuée.

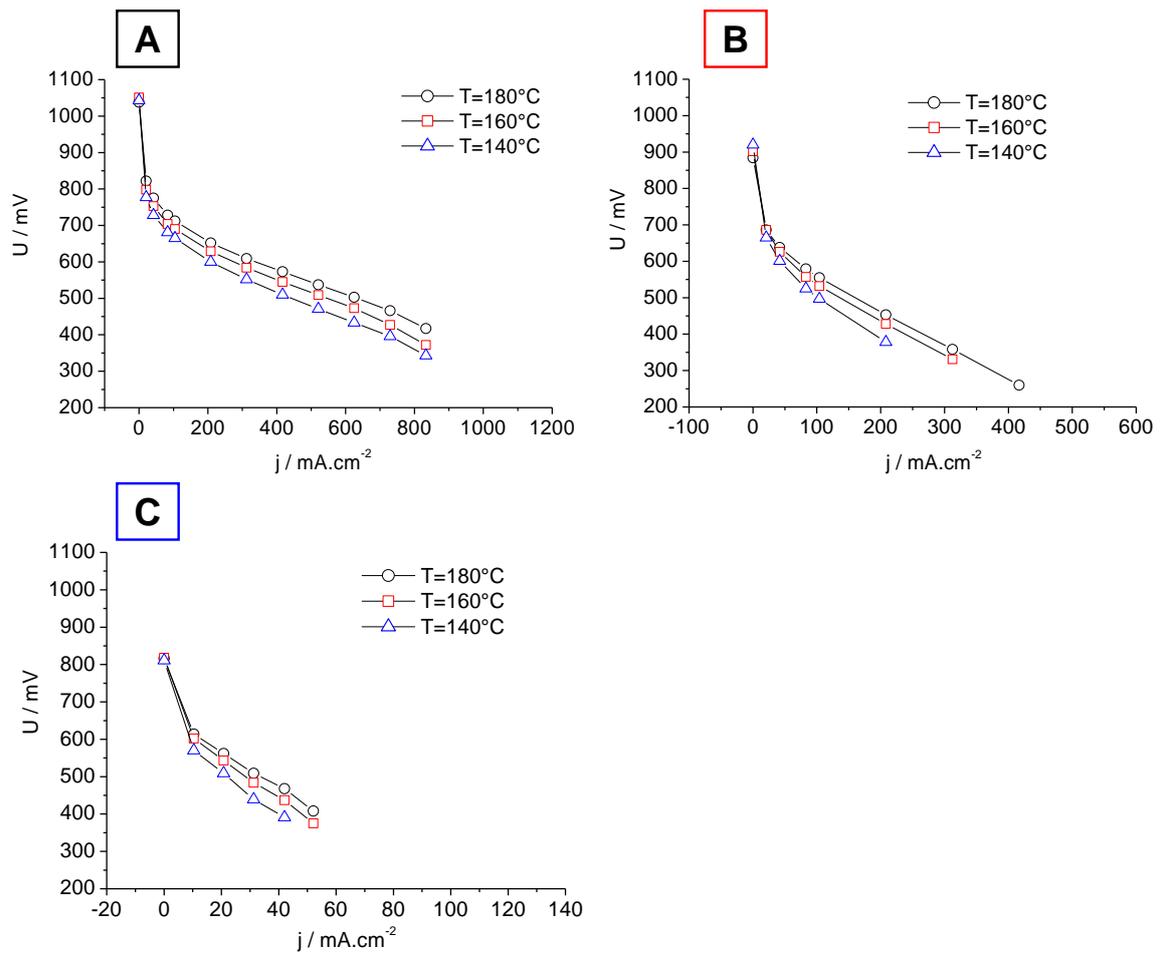


Figure A14.2 : Influence de la température sur les performances de la pile pour (A) l' $AME_{standard}$, (B) l' $AME_{VACNFs\ 1}$ et (C) l' $AME_{VACNFs\ 2}$. Les courbes de polarisation ont été effectuées sous un flux de H_2/O_2 à $200\ mL.min^{-1}$ à l'anode et la cathode, au jour t_2 (t_3 pour l' $AME_{standard}$ à $140^\circ C$). Les courants ont été normalisés par la surface géométrique de l'AME. La correction de la chute ohmique n'a pas été effectuée.

Références bibliographiques

Références Chapitre 1

1. World Resources Institute, *Sustainable Development Information Service*, Washington, DC, <http://www.wri.org/wri/trends/autos.html>, 2002.
2. International Energy Agency, I.E.A, *World Energy Outlook 2010*, IEA PUBLICATIONS: France, 2010, 738.
3. U.S. Energy Information Administration, *International Energy Outlook 2013*, publication on www.eia.gov/ieo/, 2013.
4. Intergovernmental Panel on Climate Change, *Changement climatique 2007 - Rapport de synthèse*, 2007.
5. T. Alleau, *Clefs CEA*, N° 50/51, Hiver 2004-2005.
6. EG&G Technical Services, Inc., *Fuel Cell Handbook*, Morgantown, 7th ed., 2004.
7. E. Chen, in *Fuel Cell Technology Handbook*, ed. G. Hoogers, CRC Press, Boca Raton, 2003, **vol. 1**, 60-89.
8. W. Vielstich, in *Handbook of Fuel Cells : Fundamentals, Technology and Applications*, eds W. Vielstich, A. Lamm and H.A. Gasteiger, John Wiley & Sons, 2003, **vol. 1**, 26-30.
9. G. Sandstede, E. J. Cairns, V.S. Bagotsky and K. Wiesener, in *Handbook of Fuel Cells Fundamentals, Technology and Applications*, eds. W. Vielstich, A. Lamm and H. A. Gasteiger, John Wiley & Sons, 2003, **vol. 1**, 145-218.
10. E. Hipp, S. Kersch, T. Pflanz and C. Gruber, *Fuel Cells*, 2003, **3**, 133-140.
11. Y. Wang, K.S. Chen, J. Mishler, S. Chan Cho and X. Cordobes Adroher, *Applied Energy*, 2011, **88**, 981-1007.
12. U.S. Department of Energy: Office of Energy Efficiency & Renewable Energy, *Stationary/Distributed generation projects*, energy.gov/eere/fuelcells/stationarydistributed-generation-projects.
13. U. Bossel, *The Birth of the Fuel Cell*, Presented at the European Fuel Cell Forum, 2000, Oberrohrdorf, Switzerland.
14. C.F. Schoenbein, *London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1839, **14**, 43-45.
15. W.R. Grove, *London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1839, **14**, 127-130.
16. W. R. Grove, *London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1842, **21**, 417-420.
17. <http://www.toyota.com>.
18. A. Hamnett, in *Handbook of Fuel Cells Fundamentals, Technology and Applications*, eds. W. Vielstich, A. Lamm and H. A. Gasteiger, John Wiley & Sons, 2003, **vol. 1**, 36-43.

19. J. M. King and H.R. Kunz, in *Handbook of Fuel Cells Fundamentals, Technology and Applications*, eds. W. Vielstich, A. Lamm and H. A. Gasteiger, John Wiley & Sons, 2003, **vol. 1**, 287-300.
20. A. Hamnett, in *Handbook of Fuel Cells Fundamentals, Technology and Applications*, eds. W. Vielstich, A. Lamm and H. A. Gasteiger, John Wiley & Sons, 2003, **vol. 1**, 305-322.
21. P. Holtappels and U. Stimming, in *Handbook of Fuel Cells Fundamentals, Technology and Applications*, eds. W. Vielstich, A. Lamm and H. A. Gasteiger, John Wiley & Sons, 2003, **vol. 1**, 335-354.
22. L. Carrette, K.A. Friedrich and U. Stimming, *Fuel Cells*, 2001, **1**, 5-39.
23. U.S. Department of Energy: Office of Energy Efficiency & Renewable Energy, Fuel Cell Technologies Office, 2012,
www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/2012_market_report.pdf.
24. U.S. Department of Energy: Office of Energy Efficiency & Renewable Energy, *Type of Fuel Cells*, energy.gov/eere/fuelcells/types-fuel-cells.
25. Smart Fuel Cell, The ideal fuel for portable fuel cells - hydrogen or methanol?,
www.smartfuelcells.com and www.hydrogenambassadors.com.
26. E. Katz, A.N. Shipway and I. Willner, in *Handbook of Fuel Cells Fundamentals, Technology and Applications*, eds. W. Vielstich, A. Lamm and H. A. Gasteiger, John Wiley & Sons, 2003, **vol. 1**, 355-381.
27. O. Haas, F. Holzer, K. Müller and S. Müller, in *Handbook of Fuel Cells Fundamentals, Technology and Applications*, eds. W. Vielstich, A. Lamm and H. A. Gasteiger, John Wiley & Sons, 2003, **vol. 1**, 382-408.
28. H.A. gasteiger and N.M. Marković, *Science*, 2009, **324**, 48-49.
29. M.S. Saha, V. Neburchilov, D. Ghosh and J. Zhang, *WIREs Energy and Environment*, 2013, **2**, 31-51.
30. N.M. Markovic, in *Handbook of Fuel Cells : Fundamentals, Technology and Applications*, eds W. Vielstich, A. lamm and H.A. Gasteiger, John Wiley & Sons, 2003, **vol. 2**, 368-393.
31. T.R. Ralph and M.P. Hogarth, *Platinum Metals Review*, 2002, **46**, 117-135.
32. H.A. Gasteiger, E.A. Panels and S.G. Yan, *Journal of Power Sources*, 2004, **127**, 162-171.
33. C.H. Kjaergaard, J. Rossmeisl and J.K. Norskov, *Inorganic Chemistry*, 2010, **49**, 3567-3572.
34. H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli and F.T. Wagner, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, **56**, 9-35.
35. A. Damjanovic, *Electrochemistry in Transition*, eds. Murphy O.J., Srinivasan S., Conway B.E., Plenum Press, New York, 1992, 107-126.
36. A. Damjanovic and V. Brusic, *Electrochimica Acta*, 1967, **12**, 615-628.
37. Q. Dong, S. Santhanagopalan and R.E. White, *Journal of The Electrochemistry Society*, 2007, **154**, A888-A899.

38. N.M. Markovic and P.N. Ross Jr, *Surface Science Reports*, 2002, **45**, 117-229.
39. H.S. Wroblowa, Y-C. Pan and G. Razumney, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1976, **69**, 195-201.
40. K.J. Vetter, *Elektrochemische Kinetik*, Springer-Verlag, Berlin, 1961.
41. E. Yeager, *Electrochimica Acta*, 1984, **29**, 1527-1537.
42. A. Damjanovic, A. Dey and J.O'M. Bockris, *Electrochimica Acta*, 1966, **11**, 791-814.
43. P.S. Ruvinskiy, A. Bonnefont, C. Pham-Huu and E.R. Savinova, *Langmuir*, 2011, **27**, 9018-9027.
44. M. Gattrell and B. MacDougall, in *Handbook of Fuel Cells : Fundamentals, Technology and Applications*, eds W. Vielstich, A. lamm and H.A. Gasteiger, John Wiley & Sons, 2003, **vol. 2**, 443-464.
45. In *Handbook of Fuel Cells – Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability*, eds. W. Vielstich, H. A. Gasteiger and H. Yokokawa, John Wiley & Sons, Chichester, 2009, **vol. 5**, ch.5.
46. A. Morozan, B. Josselme and S. Palacin, *Energy and Environmental Science*, 2011, **4**, 1238-1254.
47. O. Antoine and R. Durand, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2000, **30**, 839-844.
48. N.M. Markovic, H.A. Gasteiger and P.N. Ross, Jr, *Journal of Physical Chemistry*, 1995, **99**, 3411-3415.
49. S. Chen and A. Kucernak, *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**, 3262-3276.
50. A. Schneider, L. Colmenares, Y.E. Seidel, Z. Jusys, B. Wickman, B. Kasemo and R.J. Behm, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, **10**, 1931-1943.
51. G.O. Mepsted and J.M. Moore, in *Handbook of Fuel Cells : Fundamentals, Technology and Applications*, eds W. Vielstich, A. Lamm and H.A. Gasteiger, John Wiley & Sons, 2003, **vol. 3**, 286-293.
52. F.N. Buchi and M.Ruge, in *Energy and Electrochemical Processes for a Cleaner Environment*, eds C. Comninellis, M. Doyle and J. Winnick, New Jersey, 2001, 165-173.
53. M. Kumagai, S-T. Myung, T. Ichikawa and H. Yashiro, *Journal of Power Sources*, 2010, **195**, 7181-7186 + réf. dans cette dernière.
54. D.P. Wilkinson and O. Vanderleeden, in *Handbook of Fuel Cells : Fundamentals, Technology and Applications*, eds W. Vielstich, A. lamm and H.A. Gasteiger, John Wiley & Sons, 2003, **vol. 3**, 315-324 + réf. dans ce dernier.
55. T.V. Nguyen and W. He, in *Handbook of Fuel Cells : Fundamentals, Technology and Applications*, eds W. Vielstich, A. lamm and H.A. Gasteiger, John Wiley & Sons, 2003, **vol. 3**, 325-336 + réf. dans ce dernier.

56. M.F. Mathias, J. Roth, J. Fleming and W. Lehnert, in *Handbook of Fuel Cells : Fundamentals, Technology and Applications*, eds W. Vielstich, A. Iamm and H.A. Gasteiger, John Wiley & Sons, 2003, **vol. 3**, 517-537.
57. M. Eikerling, A. Kornyshev and A. Kulikovskiy, *The Fuel Cell Review*, 2004-2005, fcr.iop.org.
58. S.S. Kocha, in *Handbook of Fuel Cells : Fundamentals, Technology and Applications*, eds W. Vielstich, A. Iamm and H.A. Gasteiger, John Wiley & Sons, 2003, **vol. 3**, 538-565 + réf dans ce dernier.
59. R. Borup et al, *Chemical Reviews*, 2007, 107, 3904-3951.
60. S. Gottesfeld and T.A. Zawodzinski, in *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, eds R.C. Alkire, H. Gerischer, D.M. Kolb and C.W. Tobias, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, **vol. 5**.
61. M.S. Wilson and S. Gottesfeld, *Journal of Applied Electrochemistry*, 1992, **22**, 1-7.
62. M.S. Wilson and S. Gottesfeld, *Journal of The Electrochemical Society*, 1992, **139**, L28-L30.
63. M.K. Debe, *Nature*, 2012, **486**, 43-51.
64. M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka and Z. Ogumi, *Electrochimica Acta*, 2006, **51**, 5746-5753.
65. B.T. Huang, Y. Chatillon, C. Bonnet, F. Lapicque, S. Leclerc, M. Hinaje and S. Raël, *Fuel Cells*, 2012, **12**, 347-355.
66. M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla and J. E. McGrath, *Chemical Reviews*, 2004, **104**, 4587-4612.
67. P. Costamagna and S. Srinivasan, *Journal of Power Sources*, 2001, **102**, 242-252.
68. M. Doyle and G. Rajendran, in *Handbook of Fuel Cells : Fundamentals, Technology and Applications*, eds W. Vielstich, A. Iamm and H.A. Gasteiger, John Wiley & Sons, 2003, **vol. 3**, 351-395 + réf. dans ce dernier.
69. M. Nakao and M. Yoshitake, in *Handbook of Fuel Cells : Fundamentals, Technology and Applications*, eds W. Vielstich, A. Iamm and H.A. Gasteiger, John Wiley & Sons, 2003, **vol. 3**, 412-419 + réf. dans ce dernier.
70. K.D. Kreuer, in *Handbook of Fuel Cells : Fundamentals, Technology and Applications*, eds W. Vielstich, A. Iamm and H.A. Gasteiger, John Wiley & Sons, 2003, **vol. 3**, 420-435 + réf. dans ce dernier.
71. D.J. Jones and J. Rozière, in *Handbook of Fuel Cells : Fundamentals, Technology and Applications*, eds W. Vielstich, A. Iamm and H.A. Gasteiger, John Wiley & Sons, 2003, **vol. 3**, 447-455 + réf. dans ce dernier.
72. J. Zhang, Z. Xie, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, T. Navessin, Z. Shi, D. Song, H. Wang, D.P. Wilkinson, Z.-S. Liu and S. Holdcroft, *Journal of Power Sources*, 2006, **160**, 872-891.
73. M. Eikerling, A.A. Kornyshev and A.R. Kucernak, *Physics Today*, 2006, **59**, 38-44.

74. Z. Xia, Q. Wang, M. Eikerling and Z. Liu, *Canadian Journal of Chemistry*, 2008, **86**, 657-667.
75. H. Tsuchiya and O. Kobayashi, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, **29**, 985-990.
76. U.S. Department of Energy Office of Energy Efficiency & Renewable Energy, Fuel Cell Technologies Office Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan, 2012, energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cell-technologies-office-multi-year-research-development-and-demonstration-plan.
77. A. Bonnefont, P. Ruvinskiy, M. Rouhet, A. Orfanidi, S. Neophytides et E. Savinova, *WIREs Energy and Environment*, 2014, **3**, 505-521.
78. O.A. Baturina, Y. Garsany, T.J. Zega, R.M. Stroud, T. Schull and K.E. Swider-Lyons, *Journal of The Electrochemical Society*, 2008, **155**, B1314-B1321.
79. N.P. Ugarte and K.E. Swider-Lyons, in *Proton Conducting Membrane Fuel Cells III*, eds M. Murthy, T.F. Fuller, J.W. Van Zee and S. Gottesfeld, The Electrochemical Society, Inc., New Jersey, 2005, **PV 2002-31**, 67-73.
80. L. Zhang, L. Wang, C.M.B. Holt, B. Zahiri, Z. Li, K. Malek, T. Navessin, M.H. Eikerling and D. Mitlin, *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**, 6156-6172.
81. R. Bashyam and P. Zelenay, *Nature*, 2006, **443**, 63-66.
82. G. Wu and P. Zelenay, *Accounts of Chemical Research*, 2013, **46**, 1878-1889.
83. F. Jaouen et al, *Applied Materials & Interfaces*, 2009, **1**, 1623-1639.
84. R. Jasinski, *Nature*, 1964, **201**, 1212-1213.
85. M. Lefèvre, E. Proietti, F. Jaouen and J-P. Dodelet, *Science*, 2009, **324**, 71-74.
86. K. Sasaki, H. Naohara, Y. Cai, Y.M. Choi, P. Liu, M.B. Vukmirovic, J.X. Wang and R.R. Adzic, *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, **49**, 8602-8607.
87. D-J. Liu and J. Yang, *US Patent*, 2010, 7758921.
88. D-J. Liu, J. Yang and X. Wang, *US Patent*, 2010, 7767616.
89. E. Middelmann, *Fuel Cells Bulletin*, 2002, **2002**, 9-12.
90. M.K. Debe, in *Handbook of Fuel Cells : Fundamentals, Technology and Applications*, eds W. Vielstich, A. Lamm and H.A. Gasteiger, John Wiley & Sons, 2003, **vol.3**, 576-589.
91. M.K. Debe, *Journal of The Electrochemical Society*, 2013, **160**, F522-F534.
92. M.K. Debe, A. Schmoeckel, S. Hendricks, G. Vernstrom, G. Haugen and R. Atanasoski, *ECS transactions*, 2006, **1**, 51-66.
93. A. Garsuch, D.A. Stevens, R.J. Sanderson, S. Wang, R.T. Atanasoski, S. Hendricks, M.K. Debe and J.R. Dahn, *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, **157**, B187-B194.
94. H. Rabat, C. Andreazza, P. Brault, A. Caillard, F. Béguin, C. Charles and R. Boswell, *Carbon*, 2009, **47**, 209-214.

95. P.S. Ruvinskiy, A. Bonnefont, M. Houllé, C. Pham-Huu and E.R. Savinova, *Electrochimica Acta*, 2010, **55**, 3245-3256.
96. A.V. Melechko, V.I. Merkulov, T.E. McKnight, M.A. Guillorn, K.L. Klein, D.H. Lowndes and M.L. Simpson, *Journal of Applied Physics*, 2005, **97**, 041301_1-041301_39.
97. S-G. Wang, J-H. Wang and J-J. Han, *Journal of Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, 2004, **19**, 4-6.
98. G. Che, B.B. Lakshmi, E.R. Fisher and C.R. Martin, *Nature*, 1998, **393**, 346-349.
99. A. Bonakdarpour, R.T. Tucker, M.D. Fleischauer, N.A. Beckers, M.J. Brett and D.P. Wilkinson, *Electrochimica Acta*, 2012, **85**, 492-500.
100. M.K. Debe, A.K. Schmoekkel, G.D. Vernstrom and R. Atanasoski, *Journal of Power Sources*, 2006, **161**, 1002-1011.
101. C. Lamy, D.J. Jones, C. Coutanceau, P. Brault, S. Martemianov and Y. Bultel, *Electrochimica Acta*, 2011, **56**, 10406-10423.
102. Z. Mo, S. Liao, Y. Zheng and Z. Fu, *Carbon*, 2012, **50**, 2620-2627.
103. K.K. Kam, M.K. Debe, R.J. Poirier and A.R. Drube, *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 1987, **5**, 1914-1916.
104. D. van der Vliet, C. Wang, M. Debe, R. Atanasoski, N.M. Markovic and V.R. Stamenkovic, *Electrochimica Acta*, 2011, **56**, 8695-8699.
105. A. Bonakdarpour, K. Stevens, G.D. Vernstrom, R. Atanasoski, A.K. Schmoekkel, M.K. Debe and J.R. Dahn, *Electrochimica Acta*, 2007, **53**, 688-694.
106. L. Dubau, J. Durst, F. Maillard, L. Guétaz, M. Chatenet, J. André and E. Rossinot, *Electrochimica Acta*, 2011, **56**, 10658-10667
107. L. Dubau, F. Maillard, M. Chatenet, J. André and E. Rossinot, *Electrochimica Acta*, 2010, **56**, 776-783;
108. S. Zhang, X-Z. Yuan, J. N. C. Hin, H. Wang, K.A. Friedrich and M. Schulze, *Journal of Power Sources*, 2009, **194**, 588-600 + réf. dans cette dernière.
109. A.J. Steinbach, M.K. Debe, M.J. Pejsa, D.M. Peppin, A.T. Haug, M.J. Kurkowsky and S.M. Hendricks, *ECS transactions*, 2011, **41**, 449-457.
110. M. Cavarroc, A. Ennadjaoui, M. Mougnot, P. Brault, R. Escalier, Y. Tessier, J. Durand, S. Roualdès, T. Sauvage and C. Coutanceau, *Electrochemistry Communications*, 2009, **11**, 859-861.
111. E. Billy, F. Maillard, A. Morin, L. Guetaz, F. Emieux, C. Thurier, P. Doppelt, S. Donet and S. Mailley, *Journal of Power Sources*, 2010, **195**, 2737-2746.
112. P. Brault, A. Caillard, S. Baranton, M. Mougnot, S. Cuyenet and C. Coutanceau, *ChemSusChem*, 2013, **6**, 1168-1171.
113. T. Hatanaka, H. Nakanishi, S-I. Matsumoto and Y. Morimoto, *ECS Transactions*, 2006, **3**, 277-284.

114. M. Lebert, M. Kaempgen, M. Soehn, T. Wirth, S. Roth and N. Nicoloso, *Catalysis Today*, 2009, **143**, 64-68.
115. J. Yang, G. Goenaga, A. Call and D-J. Liu, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2010, **13**, B55-B57.
116. E. Antolini, *Applied Catalysis B : Environmental*, 2009, **88**, 1-24.
117. M.F.L. De Volder, S.H. Tawfick, R.H. Baughman and A. John Hart, *Science*, 2013, **339**, 535-539.
118. P. Serp, M. Corrias and P. Kalck, *Applied Catalysis A : General*, 2003, **253**, 337-358.
119. Y. Liu, I. Janowska, T. Romero, D. Edouard, L.D. Nguyen, O. Ersen, V. Keller, N. Keller and C. Pham-Huu, *Catalysis Today*, 2010, **150**, 133-139.
120. C. Pham-Huu and M-J. Ledoux, *Topics in Catalysis*, 2006, **40**, 49-63.
121. J. Yang and D-J. Liu, *Carbon*, 2007, **45**, 2845-2848.
122. Z.P. Huang, J.W. Xu, Z.F. Ren, J.H. Wang, M.P. Siegal and P.N. Provencio, *Applied Physics Letters*, 1998, **73**, 3845-3847.
123. Z.F. Ren, Z.P. Huang, D.Z. Wang, J.G. Wen, J.W. Xu, J.H. Wang, L.E. Calvet, J. Chen, J.F. Klemic and M.A. Reed, *Applied Physics Letters*, 1999, **75**, 1086-1088.
124. M. Sarno, A. Tamburrano, L. Arurault, S. Fontorbes, R. Pantani, L. Datas, P. Ciambelli and M.S. Sarto, *Carbon*, 2013, **55**, 10-22.
125. L. Zhang, Y. Tan and D.E. Resasco, *Chemical Physics Letters*, 2006, **422**, 198-203.
126. P.S. Ruvinskiy, A. Bonnefont and E.R. Savinova, *Electrochimica Acta*, 2012, **84**, 174-186.
127. M. Meyyappan, L. Delzeit, A. Cassell and D. Hash, *Plasma Sources Science & Technology*, 2003, **12**, 205-216.
128. M. Chhowalla, K.B.K. Teo, C. Ducati, N.L. Rupesinghe, G.A.J. Amaratunga, A.C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson and W.I. Milne, *Journal of Applied Physics*, 2001, **90**, 5308-5317.
129. Z.J. Zhang, B.Q. Wei, G. Ramanath and P.M. Ajayan, *Applied Physics Letters*, 2000, **77**, 3764-3766.
130. G.L. Hornyak, A.C. Dillon, P.A. Parilla, J.J. Schneider, N. Czap, K.M. Jones, F.S. Fagoon, A. Mason and M.J. Heben, *Nanostructured Materials*, 1999, **12**, 83-88.
131. J.J. Schneider, N.I. Maksimova, J. Engstler, R. Joshi, R. Schierholz and R. Feile, *Inorganica Chimica Acta*, 2008, **361**, 1770-1778.
132. S. Cavaliere, S. Subianto, I. Savych, D.J. Jones and J. Rozière, *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**, 4761-4785 + réf. dans cette dernière.
133. Z.Q. Tian, S.H. Lim, C.K. Poh, Z. Tang, Z. Xia, Z. Luo, P.K. Shen, D. Chua, Y.P. Feng, Z. Shen and J. Lin, *Advanced Energy Materials*, 2011, **1**, 1205-1214.
134. A. Orfanidi, M.K. Daletou and S.G. Neophytides, *Applied Catalysis B : Environmental*, 2011, **106**, 379-389.

135. A.A. Dameron, S. Pylypenko, J.B. Bult, K.C. Neyerlin, C. Engrakul, C. Bochart, G. Jeremy Leong, S.L. Frisco, L. Simpson, H.N. Dinh and B. Pivovar, *Applied Surface Science*, 2012, **258**, 5212-5221.
136. T. Maiyalagan, B. Viswanathan and U.V. Varadaraju, *Electrochemistry Communications*, 2005, **7**, 905-912.
137. R. Ohta, I. Gunjishima, K. Shinozaki, T. Hatanaka, A. Okamoto and K. Nishikawa, *Chemical Communications*, 2010, **46**, 5259-5261.
138. P.S. Ruvinskiy, A. Bonnefont and E.R. Savinova, *Electrocatalysis*, 2011, **2**, 123-133.
139. U.A. Paulus, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger and R.J. Behm, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, **495**, 134-145.
140. M. Inaba, H. Yamada, J. Tokunaga and A. Tasaka, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, **7**, A474-A476.
141. A. Bonakdarpour, T.R. Dahn, R.T. Atanasoski, M.K. Debe and J.R. Dahn, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2008, **11**, B208-B211.
142. M.P. Rodgers, L.J. Bonville, H.R. Kunz, D.K. Slattery and J.M. Fenton, *Chemical Reviews*, 2012, **112**, 6075-6103.
143. S. Hasegawa, Y. Shinozaki, M. Imanishi and S. Sano, *US Patent*, 2013, US 2013020280 (A1).
144. T. Matsumoto, T. Komatsu, H. Nakano, K. Arai, Y. Nagashima, E. Yoo, T. Yamazaki, M. Kijima, H. Shimizu, Y. Takasawa and J. Nakamura, *Catalysis Today*, 2004, **90**, 277-281.
145. K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock and L. Dai, *Science*, 2009, **323**, 760-764.
146. J. Yang, D-J. Liu, N.N. Kariuki and L.X. Chen, *Chemical Communications*, 2008, 329-331.
147. M.M. Hawkeye and M.J. Brett, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 2007, **25**, 1317-1335.
148. W.J. Khudhayer, N. Kariuki, D.J. Myers, A.U. Shaikh and T. Karabacak, *Journal of The Electrochemical Society*, 2012, **159**, B729-B736.
149. S.A. Francis, R.T. Tucker, M.J. Brett and S.H. Bergens, *Journal of Power Sources*, 2013, **222**, 533-541.
150. A. Bonakdarpour, M.D. Fleischauer, M.J. Brett and D.R. Dahn, *Applied Catalysis A : General*, 2008, **349**, 110-115.
151. W.J. Khudhayer, N.N. Kariuki, X. Wang, D.J. Myers, A.U. Shaikh and T. Karabacak, *Journal of The Electrochemical Society*, 2011, **158**, B1029-B1041.
152. A. Ghicov and P. Schmuki, *Chemical Communications*, 2009, 2791-2808.
153. D-H. Lim, W-J. Lee, J. Wheldon, N.L. Macy and W.H. Smyrl, *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, **157**, B862-B867.
154. D.M. Bernardi and M.W. Verbrugge, *Journal of The Electrochemical Society*, 1992, **139**, 2477-2491.
155. M. Eikerling and A.A. Kornyshev, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1998, **453**, 89-106.

156. F. Gloaguen and R. Durand, *Journal of Applied Electrochemistry*, 1997, **27**, 1029-1035.
157. E.A. Ticianelli, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1995, **387**, 1-10.
158. Q. Wang, M. Eikerling, D. Song and Z-S. Liu, *Journal of The Electrochemical Society*, 2007, **154**, F95-F101.
159. C.Y. Du, X.Q. Cheng, T. Yang, G.P. Yin and P.F. Shi, *Electrochemistry Communications*, 2005, **7**, 1411-1416.
160. C.Y. Du, T. Yang, P.F. Shi, G.P. Yin and X.Q. Cheng, *Electrochimica Acta*, 2006, **51**, 4934-4941.
161. K. Broka and P. Ekdunge, *Journal of Applied Electrochemistry*, 1997, **27**, 281-289.
162. M.M. Hussain, D. Song, Z.-S. Liu and Z. Xie, *Journal of Power Sources*, 2011, **196**, 4533-4544.
163. S.M. Rao and Y. Xing, *Journal of Power Sources*, 2008, **185**, 1094-1100.
164. K. Chan and M. Eikerling, *Journal of The Electrochemical Society*, 2011, 158, B18-B28.
165. I.V. Zenyuk and S. Litster, *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116, 9862-9875.
166. Q. Li, J.O. Jensen, R.F. Savinell and N.J. Bjerrum, *Progress in Polymer Science*, 2009, **34**, 449-477.
167. M. Geormezi, V. Deimede, J.K. Kallitsis and S. Neophytides, *Journal of Membrane Science*, 2012, **396**, 57-66.
168. C. Yang, P. Costamagna, S. Srinivasan, J. Benziger and A.B. Bocarsly, *Journal of Power Sources*, 2001, **103**, 1-9.
169. J. Zhang, Y. Tang, C. Song, Z. Xia, H. Li, H. Wang and J. Zhang, *Electrochimica Acta*, 2008, **53**, 5315-5321.
170. Q. Li, R. He, J.O. Jensen and N.J. Bjerrum, *Chemistry of Materials*, 2003, **15**, 4896-4915.
171. J.S. Wainright, M.H. Litt and R.F. Savinell, in *Handbook of Fuel Cells : Fundamentals, Technology and Applications*, eds W. Vielstich, A. Iamm and H.A. Gasteiger, John Wiley & Sons, 2003, **vol. 3**, 436-446 + réf. dans ce dernier.
172. Q. Li., R. He, J.O. Jensen and N.J. Bjerrum, *Fuel Cells*, 2004, **4**, 147-159.
173. G. Liu, H. Zhang, J. Hu, Y. Zhai, D. Xu and Z-g. Shao, *Journal of Power Sources*, 2006, **162**, 547-552.
174. R. Bouchet and E. Siebert, *Solid State Ionics*, 1999, **118**, 287-299.
175. J.-T. Wang, R.F. Savinell, J. Wainright, M. Litt and H. Yu, *Electrochimica Acta*, 1996, **41**, 193-197.
176. R. F. Savinell and M.H. Litt, *US Patent*, 1996, 5525436.
177. J.S. Wainright, J.-T. Wang, D. Weng, R.F. Savinell and M. Litt, *Journal of The Electrochemical Society*, 1995, **142**, L121-L123.
178. M. Geormezi and N. Gourdoupi, *US Patent*, 2010, 7786244.

179. N. Gourdoupi, A.K. Andreopoulou, V. Deimede and J.K. Kallitsis, *Chemistry of Materials*, 2003, **15**, 5044–5050.
180. E.K. Pefkianakis, V. Deimede, M.K. Daletou, N. Gourdoupi and J.K. Kallitsis, *Macromolecular Rapid Communications*, 2005, **26**, 1724–1728.
181. N. Gourdoupi, K. Papadimitriou, S. Neophytides and J.K. Kallitsis, *Fuel Cells*, 2008, **8**, 200–208.
182. M. Geormezi, V. Deimede, N. Gourdoupi, N. Triantafyllopoulos, S. Neophytides and J.K. Kallitsis, *Macromolecules*, 2008, **41**, 9051–9056.
183. M. Geormezi, C.L. Chochos, N. Gourdoupi, S.G. Neophytides and J.K. Kallitsis, *Journal of Power Sources*, 2011, **196**, 9382–9390.
184. N. Gourdoupi, J.K. Kallitsis and S. Neophytides, *Journal of Power Sources*, 2010, **195**, 170–174.
185. J. Wang and G.M. Swain, *Journal of The Electrochemical Society*, 2003, **150**, E24–E32.
186. G. Liu, H. Zhang, Y. Zhai, Y. Zhang, D. Xu and Z-g. Shao, *Electrochemistry Communications*, 2007, **9**, 135–141.
187. R. Vellacheri, S.M. Unni, S. Nahire, U.K. Kharul and S. Kurungot, *Electrochimica Acta*, 2010, **55**, 2878–2887.
188. A. Orfanidi, M.K. Daletou and L. Sygellou, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2013, **43**, 1101–1116.
189. C. Song, Y. Tang, J.L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, J. Shen, S. McDermid, J. Li and P. Kozak, *Electrochimica Acta*, 2007, **52**, 2552–2561.
190. C. Song, R. Hui and J. Zhang, in *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*, ed J. Zhang, 2008, 861–888.
191. A. Parthasarathy, S. Srinivasan, A.J. Appleby and C.R. Martin, *Journal of The Electrochemical Society*, 1992, **139**, 2530–2537.
192. L. Qingfeng, H.A. Hjuler and N.J. Bjerrum, *Electrochimica Acta*, 2000, **45**, 4219–4226.
193. Q.F. Li, R.H. He, J.A. Gao, J.O. Jensen and N.J. Bjerrum, *Journal of The Electrochemical Society*, 2003, **150**, A1599–A1605.
194. K.A. Perry, G.A. Eisman, B.C. Benicewicz, *Journal of Power Sources*, 2008, **177**, 478–484.
195. Y. Shao, G. Yin, Z. Wang and Y. Gao, *Journal of Power Sources*, 2007, **167**, 235–242.
196. W.H. Doh, L. Gregoratti, M. Amati, S. Zafeiratos, Y.T. Law, S.G. Neophytides, A. Orfanidi, M. Kiskinova and E.R. Savinova, *ChemElectroChem*, 2014, **1**, 180–186.
197. S. Matar, A. Higier and H. Liu, *Journal of Power Sources*, 2010, **195**, 181–184.
198. P. Serp in, *Carbon Materials for Catalysis*, eds. P. Serp and J.L. Figueiredo, John Wiley & Sons, Inc., publication, New Jersey, 2009, 309–372.

Références Chapitre 2 :

1. C. Emmenegger, J.M. Bonard, P. Mauron, P. Sudan, A. Lepora, B. Grobety, A. Züttel and L. Schlapbach, *Carbon*, 2003, **41**, 539-547.
2. C. Park and M.A. Keane, *Journal of Catalysis*, 2004, **221**, 386-399.
3. B. Louis, G. Gulino, R. Vieira, J. Amadou, T. Dintzer, S. Galvagno, G. Centi, M.J. Ledoux and C. Pham-Huu, *Catalysis Today*, 2005, **102/103**, 23-28.
4. G. Gulino, R. Vieira, J. Amadou, P. Nguyen, M.J. Ledoux, S. Galvagno, G. Centi and C. Pham-Huu, *Applied Catalysis A: General*, 2005, **279**, 89-97.
5. I. Janowska, G. Winé, M.-J. Ledoux and C. Pham-Huu, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, **267**, 92-97.
6. A.V. Melechko, V.I. Merkulov, T.E. McKnight, M.A. Guillorn, K.L. Klein, D.H. Lowndes and M.L. Simpson, *Journal of Applied Physics*, 2005, **97**, 1-39.
7. S.-G. Wang, J.-H. Wang and J.-J. Han, *Journal of Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, 2004, **19**, 4-6.
8. L. Zhang, Y. Tan and D. E. Resasco, *Chemical Physics Letters*, 2006, **422**, 198-203.
9. P.S. Ruvinskiy, *Thèse de doctorat*, Université de Strasbourg, 2011.
10. A. J. Hart and A. H. Slocum, *Journal of Physical Chemistry B*, **2006**, 110, 8250-8257.
11. C. Pham-Huu and M.-J. Ledoux, *Topics in Catalysis*, **2006**, 40, 49-63.
12. Z. J. Zhang, B. Q. Wei, G. Ramanath and P. M. Ajayan, *Applied Physics Letters*, 2000, **77**, 3764-3766.
13. C-C. Chuang, W-L. Liu, W-J. Chen and J-H. Huang, *Applied Surface Science*, 2008, **254**, 4681-4687.
14. P. S. Ruvinskiy, A. Bonfont, M. Houllé, C. Pham-Huu and E. R. Savinova, *Electrochimica Acta*, 2010, 55, 3245-3256.
15. M.A. Ermakova, D.Y. Ermakov, A.L. Chuvilin and G.G. Kuvshinov, *Journal of Catalysis*, 2001, **201**, 183-197.
16. N.M. Rodriguez, *Journal of Materials Research*, 1993, **8**, 3233-3250.
17. K. Hata, D.N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura and S. Iijima, *Science*, 2004, **306**, 1362-1364.
18. K. Tohji, H. Takahashi, Y. Shinoda, N. Shimizu, B. Jeyadevan and I. Matsuoka, *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, **101**, 1974-1978.
19. S. Bozdech, *Stage de Master 1*, Université de Strasbourg, 2012.
20. Chepuri R.K. Rao and D.C. Trivedi, *Coordination Chemistry Reviews*, 2005, **249**, 613-631.
21. F.C. Walsh, *Transaction of the Institute of Metal Finishing*, 1991, **69**, 107-110.
22. F.C. Walsh, *Transaction of the Institute of Metal Finishing*, 1991, **69**, 111-116.
23. D. Barker, F.C. Walsh, *Transaction of the Institute of Metal Finishing*, 1991, **69**, 158-162.

24. H. Tang, J. H. Chen, Z. P. Huang, D. Z. Wang, Z. F. Ren, L. H. Nie, Y. F. Kuang and S. Z. Yao, *Carbon*, 2004, **42**, 191–197.
25. X. R. Ye, L. H. Chen, C. Wang, J. F. Aubuchon, I. C. Chen, A. I. Gapin, J. B. Talbot and S. Jin, *Journal of Physical Chemistry*, 2006, **110**, 12938-12942.
26. D.-J. Guo and H.-L. Li, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, **573**, 197-202.
27. F. Fievet, J.P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin and M. Figlarz, *Solid State Ionics*, 1989, **32–33**, 198–205.
28. C. Feldmann and H-O. Jungk, *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, **40**, 359-362.
29. W. Cai and J. Wan, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, **305**, 366–370.
30. H-S. Oh, J-G. Oh and H. Kim, *Journal of Power Sources*, 2008, **183**, 600–603.
31. C. Bock, C. Paquet, M. Couillard, G.A. Botton and B.R. MacDougall, *Journal of the American Chemical Society*, 2004, **126**, 8028–8037.
32. H-S. Oh, J-G. Oh, Y-G. Hong and H. Kim, *Electrochimica Acta*, 2007, **52**, 7278–7285.
33. W. Y. Yu, W. X. Tu and H. F. Liu, *Langmuir*, 1999, **15**, 6-9.
34. W. X. Tu and H. F. Liu, *Journal of Materials Chemistry*, 2000, **10**, 2207- 2211.
35. S. Komarneni, D. S. Li, B. Newalkar, H. Katsuki and A. S. Bhalla, *Langmuir*, 2002, **18**, 5959-5962.
36. L. Xiang, W.X. Chen, J. Zhao, W. Xing and Z.D. Xu, *Carbon*, 2005, **43**, 2168-2174.
37. S. A. Galema, *Chemical Society Reviews*, 1997, **26**, 233-238.
38. W.X. Chen, J.Y. Lee and Z. Liu, *Chemical Communications*, 2002, **iss. 21**, 2588-2589.
39. Z. Liu, L.M. Gan, L. Hong, W.X. Chen and J.Y. Lee, *Journal of Power Sources*, 2005, **139**, 73-78.
40. K. Lee, J. Zhang, H. Wang and D.P. Wilkinson, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2006, **36**, 507-522.
41. P. Serp in, *Carbon Materials for Catalysis*, eds. P. Serp and J.L. Figueiredo, John Wiley & Sons, Inc., publication, New Jersey, 2009, 309-372.
42. www.advent-energy.com.
43. J.H. Scofield, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1976, **8**, 129-137.
44. C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder and G.E. Muilenberg in, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, ed. G.E. Muilenberg, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Minnesota, 1979.
45. D.A. Shirley, *Physical Review B*, 1972, **5**, 4709-4714.
46. D.W. Marquardt, *SIAM Journal on Applied Mathematics*, 1963, **11**, 431-441.
47. F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert et R. Méallet-Renault, *Electrochimie : Des concepts aux applications*, Dunod, 2005.
48. F. Maillard, P.A. Simonov and E.R. Savinova in, *Carbon Materials for Catalysis*, eds. P. Serp and J.L. Figueiredo, John Wiley & Sons, Inc., publication, New Jersey, 2009, 429-480.

49. C.M.A. Brett and A.M. Oliveira Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*, Oxford, 1994.
50. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *ELECTROCHEMICAL METHODS: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 2001.
51. H. Angerstein-Kozłowska, B.E. Conway and W.B.A. Sharp, *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1973, **43**, 9-36.
52. N.M. Markovic and P.N. Ross, *Surface Science Reports*, 2002, **45**, 117-229.
53. B. Damaskin, *Electrochemistry*, Moscou, 2001.
54. J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet and R. Durand, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **107**, 1980, 205-209.
55. G. Jerkiewicz, G. Vatankhah, J. Lessard, M. P. Soriaga and Y.-S. Park, *Electrochimica Acta*, 2004, **49**, 1451-1459.
56. T. Vidakovic, M. Christov, K. Sundmacher, *Electrochimica Acta*, 2007, **52**, 5606–5613.
57. S. Trasatti and O.A. Petrii, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1992, **327**, 353-376.
58. R. Gómez, J.M. Feliu, A. Aldaz and M.J. Weaver, *Surface Science*, 1998, **410**, 48-61.
59. Z. Jusys, T.J. Schmidt, L. Dubau, K. Lasch, L. Jörissen, J. Garche and R.J. Behm, *Journal of Power Sources*, 2002, **105**, 297-304.
60. F. Maillard, S. Schreier, M. Hanzlik, E.R. Savinova, S. Weinkauf and U. Stimming, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, **7**, 385-393.
61. F. Maillard, S. N. Pronkin and E. R. Savinova, in *Handbook of Fuel Cells Fundamentals, Technology and Applications*, eds. W. Vielstich, H. A. Gasteiger and H. Yokokawa, John Wiley & Sons, 2009, **vol. 5**, 91-111.
62. F. Maillard, M. Eikerling, O.V. Cherstiouk, S. Schreier, E. Savinova and U. Stimming, *Faraday Discussions*, 2004, **125**, 357-377.
63. O.V. Cherstiouk, P.A. Simonov, E.R. Savinova, *Electrochimica Acta*, 2003, **48**, 3851-3860.
64. O.V. Cherstiouk, P.A. Simonov, V.I. Zaikovskii and E.R. Savinova, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **554**, 2003, 241-251.
65. P.M.S. Monk, *Fundamentals of Electroanalytical Chemistry*, Wiley, 2001.
66. A. J. Martín, A. M. Chaparro, M. A. Folgado, J. Rubio and L. Daza, *Electrochimica Acta*, 2009, **54**, 2209–2217.
67. V. U. Filinovskii and U. V. Pleskov, in *Kinetics of complex electrochemical reactions*, ed. V. E. Kazarinov, Nauka, Moscow, 1981, vol. 1, 50-102.
68. A. Frumkin, L. Nekrasov, B. Levich and I. Ju., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1959, **1**, 84-90.
69. W. J. Albery and M. Hitchman, *op. cit.*, Chap. 3.
70. W. J. Albery and S. Bruckenstein, *Transactions of the Faraday Society*, 1966, **62**, 1920-1931.
71. P. Westbroek and E. Temmerman, *Analytica Chimica Acta*, 2001, **437**, 95–105.

72. In *Handbook of Fuel Cells – Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability*, eds. Vielstich W., Gasteiger H. A. and Yokokawa H., John Wiley & Sons, Chichester, 2009, **vol. 5**, ch.5.
73. H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli and F.T. Wagner, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, **56**, 9-35.
74. A. Damjanovic, *Electrochemistry in Transition*, eds. Murphy O.J., Srinivasan S., Conway B.E., *Plenum Press*, New York, 1992, 107-126.
75. A. Damjanovic and V. Brusic, *Electrochimica Acta*, 1967, **12**, 615-628.
76. Q. Dong, S. Santhanagopalan and R.E. White, *Journal of Electrochemistry Society*, 2007, **154**, A888-A899.
77. H. Wroblowa, Y.C. Pan and J. Razumney, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1976, **69**, 195-201.
78. P.S. Ruvinskiy, A. Bonnefont, C. Pham-Huu and E.R. Savinova, *Langmuir*, 2011, **27**, 9018-9027.
79. U.A. Paulus, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger and R.J. Behm, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, **495**, 134-145.
80. L. Carrette, K.A. Friedrich and U. Stimming, *Fuel Cells*, 2001, **1**, 5-39.

Références Chapitre 3

1. F. Maillard, S. Schreier, M. Hanzlik, E.R. Savinova, S. Weinkauf and U. Stimming, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, **7**, 385-393.
2. F. Maillard, M. Eikerling, O.V. Cherstiouk, S. Schreier, E. Savinova and U. Stimming, *Faraday Discussions*, 2004, **125**, 357-377.
3. O.V. Cherstiouk, P.A. Simonov, V.I. Zaikovskii and E.R. Savinova, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003, **554**, 241-251.
4. F. Maillard, E.R. Savinova and U. Stimming, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2007, **599**, 221-232.
5. M.J. Bleda-Martínez, D. Lozano-Castelló, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós and A. Linares-Solano, *Carbon*, 2006, **44**, 2642-2651.
6. X. Li and I.-M. Hsing, *Electrochimica Acta*, 2006, **51**, 5250-5258.
7. F. Micoud, F. Maillard, A. Gourgaud and M. Chatenet, *Electrochemistry Communications*, 2009, **11**, 651-654.
8. P.S. Ruvinskiy, A. Bonnefont, M. Houllé, C. Pham-Huu and E. R. Savinova, *Electrochimica Acta*, 2010, **55**, 3245–3256.
9. S.H. Yang, W.H. Shin, J.W. Lee, S.Y. Kim, S.I. Woo and J.K. Kang, *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 13941-13946.
10. O.V. Cherstiouk, P.A. Simonov and E.R. Savinova, *Electrochimica Acta*, 2003, **48**, 3851-3860.
11. P. Serp in, *Carbon Materials for Catalysis*, eds. P. Serp and J.L. Figueiredo, John Wiley & Sons, Inc., publication, New Jersey, 2009, 309-372.
12. A. Ohma, K. Fushinobu, K. Okazaki, *Electrochimica Acta*, 2010, **55**, 8829–8838.
13. M.K. Debe in, *Handbook of Fuel Cells, Fundamental, Technology and applications*, eds W. Vielstich, A. Lamm and H.A. Gasteiger, John Wiley&Sons, Chichester, 2003, vol. 3, 576–589.
14. P.S. Ruvinskiy, A. Bonnefont and E.R. Savinova, *Electrochimica Acta*, 2012, **84**, 174–186.
15. T. Hatanaka, H. Nakanishi, S-I. Matsumoto and Y. Morimoto, *ECS Transactions*, 2006, **3**, 277-284.
16. M. Lebert, M. Kaempgen, M. Soehn, T. Wirth, S. Roth and N. Nicoloso, *Catalysis Today*, 2009, **143**, 64-68.
17. J. Yang, G. Goenaga, A. Call and D-J. Liu, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2010, **13**, B55-B57.
18. Z.Q. Tian, S.H. Lim, C.K. Poh, Z. Tang, Z. Xia, Z. Luo, P.K. Shen, D. Chua, Y.P. Feng, Z. Shen and J. Lin, *Advanced Energy Materials*, 2011, **1**, 1205-1214.
19. K. Chan and M. Eikerling, *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, **158**, B18–B28.

20. H. Angerstein-Kozłowska, B.E. Conway and W.B.A. Sharp, *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1973, **43**, 9-36.
21. F. Maillard, P.A. Simonov and E.R. Savinova in, *Carbon Materials for Catalysis*, eds. P. Serp and J.L. Figueiredo, John Wiley & Sons, Inc., publication, New Jersey, 2009, 429-480.
22. P. Ruvinskiy, M. Rouhet, A. Bonnefont, K. Andreas Friedrich, C. Pham-Huu and E.R. Savinova, *ECS Transactions*, 2011, **41**, 1089-1091.
23. D. Pletcher and S. Sotiropoulos, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1994, **90**, 3663-3668.
24. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *ELECTROCHEMICAL METHODS: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 2001.
25. L.W. Liao, M.F. Li, J. Kang, D. Chen, Y-X. Chen and S. Ye, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, **688**, 207-215.
26. N.M. Markovic and P.N. Ross, *Surface Science Reports*, 2002, **45**, 121-229.
27. M.C. Santos, D.W. Miwa and S.A.S. Machado, *Electrochemistry Communications*, 2000, **2**, 692-696.
28. M. Rouhet, S. Bozdech, A. Bonnefont and E.R. Savinova, *Electrochemistry Communications*, 2013, **33**, 111-114.
29. M.F. Li, L.W. Liao, D.F. Yuan, D. Mei and Y-X. Chen, *Electrochimica Acta*, 2013, **110**, 780-789.
30. S. Strbac, *Electrochimica Acta*, 2011, **56**, 1597-1604.
31. In *Handbook of Fuel Cells – Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability*, eds. W. Vielstich, H. A. Gasteiger and H. Yokokawa, John Wiley & Sons, Chichester, 2009, **vol. 5**, ch.5.
32. A. Schneider, L. Colmenares, Y.E. Seidel, Z. Jusys, B. Wickman, B. Kasemo and R.J. Behm, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, **10**, 1931-1943.
33. P.S. Ruvinskiy, A. Bonnefont, C. Pham-Huu and E.R. Savinova, *Langmuir*, 2011, **27**, 9018-9027.
34. U.A. Paulus, T.J. Schmidt and H.A. Gasteiger in, *Handbook of Fuel Cells : Fundamentals, Technology and Applications*, eds W. Vielstich, A. Iamm and H.A. Gasteiger, John Wiley & Sons, 2003, **vol. 2**, 555-569.
35. U.A. Paulus, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger and R.J. Behm, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, **495**, 134-145.
36. T.J. Schmidt, U.A. Paulus, H.A. Gasteiger and R.J. Behm, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, **509**, 41-47.
37. P.S. Ruvinskiy, A. Bonnefont and E.R. Savinova, *Electrocatalysis*, 2011, **2**, 123-133.
38. H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B.Sompalli and F.T. Wagner, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, **56**, 9-35.

39. U.A. Paulus, A. Wokaun, G.G. Scherer, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, N.M. Markovic and P.N. Ross, *Electrochimica Acta*, 2002, **47**, 3787-3798.
40. L. Zhang, L. Wang, C.M.B. Holt, B. Zahiri, Z. Li, K. Malek, T. Navessin, M.H. Eikerling and D. Mitlin, *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**, 6156-6172.
41. C. Song and J. Zhang in, *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*, ed J. Zhang, Vancouver, 2008, 89-134.
42. Y-C. Wei, C-W. Liu and K-W. Wang, *Supplementary Information in Chemical Communications*, 2011, **47**, 11927-11929.
43. D. van der Vliet, C. Wang, M. Debe, R. Atanasoski, N.M. Markovic and V.R. Stamenkovic, *Electrochimica Acta*, 2011, **56**, 8695-8699.
44. A. Bonakdarpour, R.T. Tucker, M.D. Fleischauer, N.A. Beckers, M.J. Brett and D.P. Wilkinson, *Electrochimica Acta*, 2012, **85**, 492-500.
45. A. Bonnefont, P. Ruvinskiy, M. Rouhet, A. Orfanidi, S. Neophytides et E. Savinova, *WIREs Energy and Environment*, 2014, **3**, 505-521.
46. A. Damjanovic, V. Brusic, *Electrochimica Acta*, 1967, **12**, 615-628.
47. R.A. Sidik, A.B. Anderson, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002, **528**, 69-76.
48. M. Inaba, H. Yamada, J. Tokunaga and A. Tasaka, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, **7**, A474-A476.
49. J. Rabani, M. Grätzel, S.A. Chaudhri, G. Beck and A. Henglein, *The Journal of Physical Chemistry*, 1971, **75**, 1759-1760.
50. <http://www.freefem.org>.

Références Chapitre 4

1. P.S. Ruvinskiy, *Thèse de doctorat*, Université de Strasbourg, 2011.
2. S.-G. Wang, J.-H. Wang and J.-J. Han, *Journal of Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, 2004, **19**, 4-6.
3. P.Serp, M. Corrias and P. Kalck, *Applied Catalysis A: General*, 2003, **253**, 337-358.
4. Z.J. Zhang, B.Q. Wei, G. Ramanath and P.M. Ajayan, *Applied Physics Letters*, 2000, **77**, 3764-3766.
5. N.M. Rodriguez, *Journal of Materials Research*, 1993, **8**, 3233-3250.
6. P.S. Ruvinskiy, A. Bonnefont, M. Houllé, C. Pham-Huu and E.R. Savinova, *Electrochimica Acta*, 2010, **55**, 3245-3256.
7. C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder and G.E. Muilenberg in, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, ed. G.E. Muilenberg, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Minnesota, 1979.
8. M. Kumagai, S-T. Myung, T. Ichikawa and H. Yashiro, *Journal of Power Sources*, 2010, **195**, 7181-7186.
9. H. Liu, Y. Zhang, D. Arato, R. Li, P. Mérel and X. Sun, *Surface & Coatings Technology*, 2008, **202**, 4114-4120.
10. T. Yamashita and P. Hayes, *Applied Surface Science*, 2008, **254**, 2441-2449.
11. R. Ohta, I. Gunjishima, K. Shinozaki, T. Hatanaka, A. Okamoto and K. Nishikawa, *Chemical Communications*, 2010, **46**, 5259-5261.
12. D.N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, T. Hiraoka, Y. Hayamizu, Y. Kakudate, O. Tanaike, H. Hatori, M. Yumura and S. Iijima, *Nature Materials*, 2006, **5**, 987-994.
13. X. R. Ye, L. H. Chen, C. Wang, J. F. Aubuchon, I. C. Chen, A. I. Gapin, J. B. Talbot and S. Jin, *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 12938-12942.
14. S.H. Yang, W.H. Shin, J.W. Lee, S.Y. Kim, S.I. Woo and J.K. Kang, *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 13941-13946.
15. O.V. Cherstiouk, P.A. Simonov and E.R. Savinova, *Electrochimica Acta*, 2003, **48**, 3851-3860.
16. P. Serp in, *Carbon Materials for Catalysis*, eds. P. Serp and J.L. Figueiredo, John Wiley & Sons, Inc., publication, New Jersey, 2009, 309-372.
17. T.J. Bandoz in, *Carbon Materials for Catalysis*, eds. P. Serp and J.L. Figueiredo, John Wiley & Sons, Inc., publication, New Jersey, 2009, 45-92.
18. T.G. Ros, A.G. van Dillen, J.W. Geus, D.C. Koningsberger, *Chemistry – A European Journal*, 2002, **8**, 1151-1162.

19. A.A. Dameron, S. Pylypenko, J.B. Bult, K.C. Neyerlin, C. Engtrakul, C. Bochart, G. Jeremy Leong, S.L. Frisco, L. Simpson, H.N. Dinh and B. Pivovar, *Applied Surface Science*, 2012, **258**, 5212-5221.
20. H. Ago, T. Kugler, F. Cacialli, W.R. Salaneck, M.S.P. Shaffer, A.H. Windle and R.H. Friend, *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, **103**, 8116-8121.
21. N. Rajalakshmi, H. Ryu, M.M. Shaijumon and S. Ramaprabhu, *Journal of Power Sources*, 2005, **140**, 250-257.
22. S.C. Tsang, Y.K. Chen, P.J.F. Harris and M.L.H. Green, *Nature*, 1994, **372**, 159-162.
23. R. Yu, L. Chen, Q. Liu, J. Lin, K-L. Tan, S.C. Ng, H.S.O. Chan, G-Q. Xu and T.S. Andy Hor, *Chemistry of Materials*, 1998, **10**, 718-722.
24. P.A. Simonov and V.A. Likholobov in, *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*, eds. A. Wieckowski, E.R. Savinova and C.G. Vayenas, Marcel Dekker, New York, 2003, **vol. 1**, 409-454.
25. T.J. Bandosz, J. Jagiello and J.A. Schwarz, *Analytical Chemistry*, 1992, **64**, 891-895.
26. N. Pierard, A. Fonseca, Z. Konya, I. Willems, G. Van Tendeloo and J.B. Nagy, *Chemical Physics Letters*, 2001, **335**, 1-8.
27. G. Centi, M. Gangeri, M. Fiorello, S. Perathoner, J. Amadou, D. Bégin, M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, M.E. Schuster, D.S. Su, J-P. Tessonnier and R. Schlögl, *Catalysis Today*, 2009, **147**, 287-299.
28. Y. Xing, L. Li, C.C. Chusuei and R.V. Hull, *Langmuir*, 2005, **21**, 4185-4190
29. F. Maillard, S. Schreier, M. Hanzlik, E.R. Savinova, S. Weinkauff and U. Stimming, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, **7**, 385-393.
30. F. Maillard, M. Eikerling, O.V. Cherstiouk, S. Schreier, E. Savinova and U. Stimming, *Faraday Discussions*, 2004, **125**, 357-377.
31. O.V. Cherstiouk, P.A. Simonov, V.I. Zaikovskii and E.R. Savinova, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003, **554**, 241-251.
32. F. Maillard, E.R. Savinova and U. Stimming, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2007, **599**, 221-232.
33. H. Wei, H. Gu, J. Guo, S. Wei and Z. Guo, *Journal of Solid State Science and Technology*, 2013, **2**, M3008-M3014.
34. M.J. Bleda-Martínez, D. Lozano-Castelló, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós and A. Linares-Solano, *Carbon*, 2006, **44**, 2642-2651.
35. C.Urbanczky and K. Lundstrom, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1984, **176**, 169-182.
36. K. Kinoshita in, *Carbon - Electrochemical and Physicochemical Properties*, John Wiley & Sons, New York, 1988, 293-387.
37. F. Maillard, P.A. Simonov and E.R. Savinova in, *Carbon Materials for Catalysis*, eds. P. Serp and J.L. Figueiredo, John Wiley & Sons, Inc., publication, New Jersey, 2009, 429-480.

38. S. Wang, S. P. Jiang and X. Wang, *Nanotechnology*, 2008, **19**, 265601-1 – 265601-6.
39. K. Lee, J. Zhang, H. Wang and D.P. Wilkinson, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2006, **36**, 507-522.
40. K. Sun, J. Qiu, J. Liu and Y. Miao, *Journal of Materials Science*, 2009, **44**, 754-758.
41. X. Lyu, J. Hu, J.S. Foord and Q. Wang, *Journal of Power Sources*, 2013, **242**, 631-637.
42. X. Li, W-X. Chen, J. Zhao, W. Xing and Z-D. Xu, *Carbon*, 2005, **43**, 2168-2174.
43. Z. Mo, S. Liao, Y. Zheng and Z. Fu, *Carbon*, 2012, **50**, 2620-2627.
44. A. Orfanidi, M.K. Daletou and S.G. Neophytides, *Applied Catalysis B : Environmental*, 2011, **106**, 379-389.
45. J. Zhao, P. Wang, W. Chen, R. Liu, X. Li and Q. Nie, *Journal of Power Sources*, 2006, **160**, 563-569.
46. T.W. Ebbesen , H. Hiura, M.E. Bisher, M.J. Treacy, J.L. Shreeve-Keyer and R.C. Haushalter, *Advanced Materials*, 1996, **8**, 155-157.
47. S. Murata, M. Imanishi, S. Hasegawa and R. Namba, *Journal of Power Sources*, 2014, **253**, 104-113.
48. M. Weissmann, S. Baranton, J-M. Clacens and C. Coutanceau, *Carbon*, 2010, **48**, 2755-2764.
49. P. Urchaga, M. Weissmann, S. Baranton, T. Girardeau and C. Coutanceau, *Langmuir*, 2009, **25**, 6543-6550.
50. D-J. Liu and J. Yang, *US Patent*, 2010, 7758921.
51. D-J. Liu, J. Yang and X. Wang, *US Patent*, 2010, 7767616.
52. J. Yang, G. Goenaga, A. Call and D-J. Liu, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2010, **13**, B55-B57.
53. T. Hatanaka, H. Nakanishi, S-I. Matsumoto and Y. Morimoto, *ECS Transactions*, 2006, **3**, 277-284.
54. J. Yang and D-J. Liu, *Carbon*, 2007, **45**, 2845-2848.
55. Z.Q. Tian, S.H. Lim, C.K. Poh, Z. Tang, Z. Xia, Z. Luo, P.K. Shen, D. Chua, Y.P. Feng, Z. Shen and J. Lin, *Advanced Energy Materials*, 2011, **1**, 1205-1214.
56. Y. Yan and C. Wang, *US Patent*, 2004, 2004/0167014 A1.
57. A. Caillard, C. Charles, R. Boswell, P. Brault and C. Coutanceau, *Applied Physics Letters*, 2007, **90**, 223119-1 – 223119-3.
58. P.S. Ruvinskiy, M. Rouhet, A. Bonnefont, K. Andreas Friedrich, C. Pham-Huu and E.R. Savinova, *ECS Transactions*, 2011, **41**, 1089-1091.
59. Y. Liu, I. Janowska, T. Romero, D. Edouard, L.D. Nguyen, O. Ersen, V. Keller, N. Keller and C. Pham-Huu, *Catalysis Today*, 2010, **150**, 133-139.
60. L. Qu and L. Dai, *Chemical Communications*, 2007, 3859-3861.

61. S. Onoe, H. Tanaka, K. Hoshino, K. Matsumoto and I. Shimoyama in, *Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS'05)*, 2005, DOI : 10.1109/SENSOR.2005.1497317.
62. M. Geormezi, V. Deimede, J.K. Kallitsis and S. Neophytides, *Journal of Membrane Science*, 2012, **396**, 57-66.
63. J. Zhang, Z. Xie, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, T. Navessin, Z. Shi, D. Song, H. Wang, D.P. Wilkinson, Z-S. Liu and S. Holdcroft, *Journal of Power Sources*, **160**, 2006, 872-891.
64. M. Geormezi, C.L. Chochos, N. Gourdoupi, S.G. Neophytides and J.K. Kallitsis, *Journal of Power Sources*, 2011, **196**, 9382–9390.
65. www.advent-energy.com.
66. M. Geormezi, V. Deimede, N. Gourdoupi, N. Triantafyllopoulos, S. Neophytides and J.K. Kallitsis, *Macromolecules*, 2008, **41**, 9051–9056.
67. A. Orfanidi, M.K. Daletou and L. Sygellou, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2013, **43**, 1101-1116.
68. <http://demmea.iceht.forth.gr/>.
69. Q. Li, R. He, J.O. Jensen and N.J. Bjerrum, *Fuel Cells*, **4**, 147-159.
70. M.K. Daletou, J.K. Kallitsis, G. Voyiatzis, S.G. Neophytides, *Journal of Membrane Science*, 2009, **326**, 76-83.
71. Z. Liu, J.S. Wainright, M.H. Litt, R.F. Savinell, *Electrochimica Acta*, 2006, **51**, 3914-3923.
72. K. Wippermann, C. Wannek, H.-F. Oetjen, J. Mergel and W. Lehnert, *Journal of Power Sources*, 2010, **195**, 2806-2809.
73. N. Gourdoupi, K. Papadimitriou, S. Neophytides and J.K. Kallitsis, *Fuel Cells*, 2008, **8**, 200-208.
74. E.K. Pefkianakis, V. Deimede, M.K. Daletou, N. Gourdoupi and J.K. Kallitsis, *Macromolecular Rapid Communications*, 2005, **26**, 1724-1728.

Liste production scientifique

Publications :

- A. Bonnefont, P. Ruvinskiy, M. Rouhet, A. Orfanidi, S. Neophytides and E. Savinova, Advanced catalytic layer architectures for polymer electrolyte membrane fuel cells, *WIREs Energy and Environment*, 2014, **3**, 505-521.
- M. Rouhet, A. Bonnefont, S. Bozdech and E.R. Savinova, Influence of the proton transport on the ORR kinetics and on the H₂O₂ escape in three dimensionally ordered electrodes, *Electrochemistry Communications*, 2013, **33**, 111-114.
- P. S. Ruvinskiy, M. Rouhet, A. Bonnefont, K.A. Friedrich, C. Pham-Huu and E.R. Savinova, Cathode Materials for Polymer Electrolyte Fuel Cells based on Vertically Aligned Carbon Filaments, *ECS transactions*, 2011, **41**, 1089-1097.

Présentations orales :

- M. Rouhet, S. Bozdech, P.S. Ruvinskiy, A. Bonnefont, E.R. Savinova, Etude de l'influence du transport de protons sur la cinétique de réduction de l'oxygène dans des couches catalytiques ordonnées basées sur des nanofilaments de carbone verticalement alignés (Investigation of the influence of proton transport on the kinetics of the oxygen reduction reaction in a layer of vertically aligned carbon nanofilaments), *Journées Scientifiques de «l'Institut de Chimie de Strasbourg UMR 7177»*, 10-11.01.2013, Strasbourg, France.
- M. Rouhet, P.S. Ruvinskiy, E.R. Savinova, A. Bonnefont, Influence du transport de protons dans des couches catalytiques ordonnées tridimensionnellement sur l'adsorption de l'hydrogène (Influence of the proton transport on the hydrogen adsorption in 3D ordered catalytic layers), *Congrès National, Groupement de Recherche «Piles à Combustible, Systèmes (GDR PACS 3339)»*, 6-8.12.2010, Lille (France).
- Présentations lors des réunions du projet Européen DEMMEA :
 - 21.12.2012 : Fumatech, St Ingbert (Allemagne)
 - 13.02.2012 : PSI, Villigen (Suisse)

- 04.07.2011 : ICTP, Prague (République Tchèque)
- 28.01.2011 : Next Energy-EWE, Oldenburg (Allemagne)
- 12.07.2010 : FORTH/ICE-HT, Patras (Grèce)

Présentations par Poster :

- M.Rouhet, S. Bozdech, A. Bonnefont, E.R. Savinova, Influence of the pH on Oxygen Reduction Reaction pathways, *5^{ème} édition du congrès Internationale «Electrochemistry in Nanoscience (ElecNano⁵)»*, 15-17.05.2013, Bordeaux, France.
- M.Rouhet, S. Bozdech, A. Bonnefont, E.R. Savinova, Influence of the pH on Oxygen Reduction Reaction, *Symposium «Progress in the kinetics and mechanisms of chemical reactions at the atomic and molecular levels» dédié à F. Garin*, 19-20.03.2013, Strasbourg, France.
- M. Rouhet, S. Bozdech, A. Bonnefont, E.R. Savinova, Investigation of the influence of proton transport on the kinetics of the oxygen reduction reaction in a layer of vertically aligned carbon nanofilaments, *2nd Symposium International «Chemistry for Energy Conversion and Storage»*, 27-30.01.2013, Berlin, Allemagne.
- M. Rouhet, P.S.Ruvinskiy, E.R. Savinova, A. Bonnefont, Investigation of the proton transport in a layer of vertically aligned carbon nanofilaments (VACNFs) in liquid electrolyte, *4^{ème} Journée Scientifique du «Pôle Matériaux et Nanosciences d'Alsace (PMNA)»*, 18.02.2011, ECPM Strasbourg, France.

Présentations orales co-auteurs :

➤ *Sur invitation :*

- A.Bonnefont, M. Rouhet, S. Bozdech, P.S. Ruvinskiy, E.R. Savinova, Etude de la réaction de réduction de l'oxygène sur des électrodes d'architecture tridimensionnelle contrôlée, *Journées d'Electrochimie 2013*, 8-12.07.2013, Paris, France.
- E.R. Savinova, A. Bonnefont, M. Rouhet, P. S. Ruvinskiy, C. Pham-Huu, K.A. Friedrich, Cathode Materials for Polymer Electrolyte Fuel Cells based on Vertically Aligned Carbon Filaments, *11^{ème} Symposium «Polymer Electrolyte Fuel Cell» dans le cadre du 220^{ème} congrès de l'«Electrochemical Society»*, 9-14.10.2011, Boston, USA.

- M.V. Lebedeva, P. S. Ruvinskiy, M. Rouhet, A. Bonnefont, S. Zafeiratos, V. Papaefthymiou, V. Pierron-Bohnes, C. Pham-Huu, E.R. Savinova, Challenges for Cathode Materials for Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Congrès international «Energy Challenges for Advanced Materials and Processes: Harvesting, Storage and Efficient Utilization»*, 25-29.05.2011, Cappadocia, Turquie.

➤ **Congrès nationaux :**

- A. Bonnefont, M. Rouhet, S. Bozdech, P.S. Ruvinskiy, E.R. Savinova, Etude de la réaction de réduction de l'oxygène sur des électrodes d'architecture tridimensionnelle contrôlée, *Journées d'Electrochimie 2013*, 8-12.07.2013, Paris, France.

Poster par co-auteurs :

- Pierre-Yves Olu, Marlène Rouhet, Antoine Bonnefont, Elena Savinova, Nathalie Job, Marian Chatenet, Etude du mécanisme d'électrooxydation de BH_4^- sur Platine à bas potentiel, *Journées d'Electrochimie 2013*, 8-12.07.2013, Paris, France.

Etude de l'influence des protons sur la réduction de l'oxygène dans des couches catalytiques ordonnées en vue d'une application en pile à combustible

Résumé

Les couches catalytiques avec une structure ordonnée à base de nanoparticules de Pt supportées sur des nanofilaments de carbone verticalement alignés ont montré des performances intéressantes grâce à l'amélioration des propriétés du transport de matière et à une meilleure utilisation du Pt. Des études électrochimiques combinées à une modélisation mathématique ont mis en évidence l'influence du transport de protons sur les processus d'oxydo-réduction, la cinétique et le mécanisme de réduction de l'O₂ (ORR), et sur H₂O₂ qui s'échappe des couches pendant l'ORR. Nous avons montré que (i) les protons sont impliqués dans l'étape limitante de la réaction, (ii) pour un pH ≥ 3, un plateau de courant limité par la diffusion des protons est observé et, (iii) pour un pH ≥ 3, le mécanisme de l'ORR implique non seulement les ions hydroniums mais aussi les molécules d'eau. L'intégration de ces couches catalytiques dans des PEMFCs haute température a ensuite été étudiée. Les performances obtenues sont légèrement plus basses que celles des couches conventionnelles. Un travail d'optimisation reste donc à accomplir pour améliorer les performances.

Mots-clés : Couches catalytiques ordonnées, Pt, pile à combustible à membrane échangeuse de protons pour haute température (PEMFC), transport de protons, cinétique et mécanisme de l'ORR.

Résumé en anglais

Ordered catalytic layers based on vertically aligned carbon nanofilaments with Pt nanoparticles demonstrate high efficiency for oxygen transport and Pt utilization in the catalytic layer. Electrochemical studies combined with mathematical modeling confirm the influence of the proton transport on surface red-ox processes, the kinetics and the mechanism of the O₂ reduction (ORR), and on the H₂O₂ escape. We show that (i) protons are involved in the rate-determining step of the O₂ reduction, (ii) for pH ≥ 3, a plateau corresponding to the diffusion-limited current of protons is observed and, (iii) for pH ≥ 3, the mechanism of the ORR involves not only the hydronium ions but also water molecules. The integration of these catalytic layers in high temperature PEMFCs was then studied. The performance is slightly lower than that for conventional layers. An optimization work is required to improve the performance.

Keywords: Ordered catalytic layer, Pt, high temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEMFC), proton transport, kinetics and mechanism of the ORR.