



**HAL**  
open science

# Catalyseurs multimétalliques nano-organisés pour pile à combustible PEM

Mathieu Lepasant

► **To cite this version:**

Mathieu Lepasant. Catalyseurs multimétalliques nano-organisés pour pile à combustible PEM. Matériaux. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT : 2014GRENI052 . tel-01131225v2

**HAL Id: tel-01131225**

**<https://theses.hal.science/tel-01131225v2>**

Submitted on 13 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.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Mathieu LEPESANT**

Thèse dirigée par **Pascal MAILLEY** et  
codirigée par **Nicolas GUILLET**  
suivie par **Eric LAFONTAINE**

préparée au sein du **Laboratoire des Composants pour Pile à combustible PEM (LCPEM)**  
dans l'**École Doctorale Ingénierie – Matériaux Mécanique  
Energétique Environnement Procédés Production**

## Catalyseurs multi métalliques nano-organisés pour pile à combustible PEM

Thèse soutenue publiquement le **09/10/2014**,  
devant le jury composé de :

**Pr. Christophe COUTANCEAU**

Professeur à l'Université de Poitiers, Examineur

**Dr. Claude HENRY**

Directeur de Recherche au CNRS de Marseille, Rapporteur

**Dr. Bruno JOUSSELME**

Ingénieur-Chercheur au CEA/DSM Saclay, Rapporteur

**Pr. Marian CHATENET**

Professeur à l'Université de Grenoble, Examineur

**Dr. Pascal MAILLEY**

Ingénieur-Chercheur au CEA/LETI Grenoble, Directeur de thèse

**Dr. Eric LAFONTAINE**

Responsable de Domaine Scientifique Adjoint à la DGA, Examineur

**Dr. Nicolas GUILLET**

Ingénieur-Chercheur au CEA/INES Chambéry, Encadrant CEA (invité)





*« Je ne suis que le fil rassemblant les fleurs du bouquet. Mais ce n'est pas moi qui ai conçu les fleurs, ni leurs formes, ni leurs couleurs, ni leurs parfums. Mon seul mérite est de les avoir sélectionnées et regroupées pour vous les présenter d'une manière nouvelle. »*

*Edmond Wells (Bernard Weber)  
Encyclopédie du Savoir Relatif et Absolu.*



# Remerciements

Ces trois dernières années ont été très enrichissantes pour moi du point de vue scientifique et personnel. Dans ce manuscrit, nous pouvons découvrir les résultats de ma thèse sur les catalyseurs pour pile à combustible. Malgré le fait que ces résultats ont été réalisés en quasi-totalité par moi-même, je n'y serais pas arrivé sans l'aide et le soutien de mes encadrants, mes collègues, mes amis et ma famille.

Avant tout autres, je voudrais remercier, en mon nom et au nom de l'avancé scientifique, le CEA et la DGA d'avoir financé ces travaux de recherche pour l'amélioration et le développement de la pile à combustible. De même, je remercie le laboratoire du LCPEM ainsi que les chefs de laboratoire et de service, Olivier LEMAIRE, Sébastien PATOUX et Pierre-André JACQUES de m'avoir accueilli.

Je remercie également fortement mes encadrants Nicolas GUILLET, pour l'apprentissage de son savoir en matière d'électrochimie et de catalyseur me permettant une bonne indépendance en fin de thèse, et Pascal MAILLEY, pour m'avoir orienté et conseillé vers de nouvelles voies.

Je tiens ensuite à remercier tous les collègues du LCPEM qui m'ont aidé à mener à bien ces trois années de thèse avec une grande expérience scientifique, une bonne ambiance et des instants que je n'oublierai jamais. Je cite mon mentor (Rostand), mon coéquipier électrochimiste avec qui j'ai tant partagé (Yohann), mes amis thésard du LCPEM (Adrien, Anne-Gaëlle, Caroline, Najib, Tristan et Zhé), mes autres collègues créateurs de catalyseurs (Emeline, Fred, Marie, Samuele), les stagiaires qui se sont succédés et qui, même partis, sont restés dans ma mémoire (Inaki, Ludovic, Mélanie, Pierre), mes professeurs de vie (Dominique, Samira, Christelle). Les autres membres du laboratoire qui n'ont cependant pas été moins présents : Angèle, Arnaud, Bertrand, Benoit B., Benoit C, Christine, Denis, Joel, Julien, Lara, Maxime, Remy, ...

Je tiens encore à remercier le groupe d'amis qui m'a fait paraître moins longs ces week-ends et soirées loin de mon bocage normand : Angèle, Adrien, Caroline, Emeline, Inaki, Julien, Ludovic, Mélanie, Najib, Pierre, Samuele, Tristan, Zhé, ...

Je fais également une dédicace spéciale à mes amis Normand qui ont toujours été là et répondu présent lors de mes rares retours sur ma terre natale : Bruno, Pierre et Fabien.

Enfin je remercie énormément mes parents et mes sœurs qui croient en moi, même s'ils ne comprennent pas toujours mes paroles scientifiques.

*Normandie Fort et Vert*



# Abréviations et constantes physiques

AME	Assemblage Membrane – Electrodes
AFC	<i>Alkaline Fuel Cell</i> (Pile à combustible alcaline)
CCB	<i>Catalyst Coated Backing</i> (Catalyseur déposé sur GDL)
CCM	<i>Catalyst Coated Membrane</i> (Catalyseur déposé sur membrane)
CE	<i>Counter Electrode</i> (Contre-électrode)
CFC	Cubique Face Centrée
DMFC	<i>Direct Methanol Fuel Cell</i> (Pile à combustible à méthanol direct)
DoE	<i>Department of Energy</i> (Ministère de l'énergie des USA)
DRX	Diffraction des Rayons X
ECSA	<i>Electro-Catalyst Surface Active</i> (Surface électro-catalytiquement active )
EDX	Energy Dispersive X-ray spectrometry (Analyse dispersive en énergie)
EIS	<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> (Spectroscopie d'impédance électrochimique)
GDE	<i>Gas Diffusion Electrode</i> (Electrode à diffusion gazeuse)
GDL	<i>Gas Diffusion Layer</i> (Couche de diffusion de gaz)
Hupd	<i>Hydrogen under potential deposition</i> (Hydrogène adsorbé au cours d'un balayage en potentiel cathodique)
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscope électronique à transmission
METHR	Microscope électronique à transmission à haute résolution
MPL	<i>MicroPorous Layer</i> (Couche microporeuse)
MSE	Mercury Sulfate Electrode (Electrode au sulfate de mercure (I) saturée au sulfate de potassium)
MWCNT	<i>Multi-Wall Carbon NanoTubes</i> (Nanotubes de carbone à paroi multiple)
ORR	<i>Oxygen Reduction Reaction</i> (Réaction de Réduction de l'Oxygène)
PEM	<i>Proton Exchange Membrane</i> (Membrane Echangeuse de Proton)
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i> (Pile à Combustible à Membrane Echangeuse de Proton)
PGM	<i>Platine Group Metal</i> (Groupe des métaux platinoïdes)
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PVP	Polyvinylpyrrolidone
RDE	<i>Rotating Disk Electrode</i> (Electrode à disque tournant)
RE	<i>Référence Electrode</i> (Electrode de Référence)
RHE	<i>Reversible Hydrogen Electrode</i> (Electrode Réversible à Hydrogène)
RRDE	<i>Rotating Ring Disc Electrode</i> (Electrode tournante disque-anneau)
SDS	<i>Sodium Dodecyl Sulfate</i> (Laurylsulfate de sodium)
SHE	Standard Hydrogen Electrode (Electrode Standard à Hydrogène)
SOFC	<i>Solid Oxyde Fuel Cell</i> (Pile à Combustible à Oxyde Solide)
WE	<i>Work Electrode</i> (Electrode de travail)



$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	Acide hexachloroplatinique hexahydraté	518,1 g/mol
Pt	Platine	195,1 g/mol
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	Chlorure de cobalt hexahydraté	237,9 g/mol
Co	Cobalt	58,9 g/mol
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	Chlorure de nickel(II) hexahydraté	237,7 g/mol
Ni	Nickel	58,7 g/mol
$AgNO_3$	Nitrate d'argent	169,9 g/mol
Ag	Argent	107,9 g/mol
NaOH	Hydroxyde de Sodium	40 g/mol
$Q_{bulk}$	Charge obtenue par la désorption d'une monocouche de protons préalablement adsorbée sur la surface d'une feuille de platine de $1cm^2$	0,210 mC/cm <sup>2</sup>
$Q'_{bulk}$	Charge obtenue par la désorption d'une monocouche de monoxyde de carbone (CO) préalablement adsorbée sur la surface d'une feuille de platine de $1cm^2$	0,420 mC/cm <sup>2</sup>

# Sommaire

Introduction .....	1
Chapitre 1 : La nanostructuration de catalyseur pour la pile à combustible PEM .....	3
A. Généralité .....	5
A.1. L'énergie d'hier à demain .....	5
A.2. La pile à combustible .....	6
A.2.1. Les différents types de pile à combustible.....	6
A.2.2. Fonctionnement de la PEMFC .....	7
A.2.3. Les composants de la PEMFC.....	8
A.2.4. Le coût de la pile à combustible .....	11
A.2.5. La durabilité d'une pile à combustible.....	12
B. Les catalyseurs dans la pile à combustible PEM.....	15
B.1. Le platine et les platinoïdes (PGM : Platine Group Metal).....	15
B.2. La problématique des catalyseurs dans les PEMFC .....	16
C. La nanostructuration des catalyseurs.....	19
C.1. La taille des particules.....	19
C.2. Modification du cœur de la particule .....	21
C.3. Elimination du cœur de la particule .....	25
C.4. Changement de géométrie.....	30
D. Stratégie de recherche .....	35
Bibliographie .....	39
Chapitre 2 : Matériel et méthodes .....	45
A. Caractérisation par microscopie et spectroscopie .....	47
A.1. Le microscope électronique .....	47
A.2. L'analyse dispersive en énergie (EDX).....	48
A.3. La diffractométrie aux rayons X .....	49
A.4. La spectrophométrie UV-visible.....	51
B. Caractérisations électrochimiques – Systèmes à trois électrodes.....	52
B.1. Préparation de l'encre catalytique .....	52
B.2. Electrode tournante .....	56

B.2.1.	Principe et éléments de la RRDE .....	56
B.2.2.	Technique de dépôt.....	59
B.2.3.	Mesure de la surface active .....	60
B.2.4.	Mesure de l'activité électro-catalytique .....	63
B.2.5.	Mesure du taux de peroxyde produit .....	69
B.3.	Montage demi-pile .....	72
B.3.1.	Principe et éléments de la demi-pile.....	72
B.3.2.	Technique de préparation de l'échantillon .....	73
B.3.3.	Mesure de la surface active (ECSA) – par technique Hupd.....	75
B.3.4.	Mesure de l'activité électro-catalytique .....	75
B.3.5.	Mesure du potentiel de l'électrode de référence .....	77
B.3.6.	Mesure de la surface active (ECSA) – par technique CO-stripping.....	78
C.	Conclusions .....	82
	Bibliographie.....	83
	Chapitre 3 : Résultat des synthèses et des caractérisations électrochimiques.....	85
A.	Particules cœur-coquille .....	87
A.1.	Synthèse des nanoparticules supportées sur noir de carbone.....	88
A.2.	Analyse morphologique .....	90
A.3.	Analyse électrochimique.....	94
A.3.1.	Performances en électrode tournante disque-anneau.....	94
A.3.2.	Performances en demi-pile .....	99
A.4.	Conclusions sur les catalyseurs de type cœur – coquille Pt@PtM .....	105
B.	Particules creuses .....	106
B.1.	Synthèse .....	108
B.2.	Analyse morphologique .....	110
B.3.	Élimination du cœur des particules .....	114
B.4.	Analyse électrochimique.....	119
B.4.1.	Performances en électrode tournante disque-anneau.....	119
B.4.2.	Performances en demi-pile .....	123
B.5.	Conclusion sur les particules creuses.....	128
C.	Conclusions .....	130
	Bibliographie.....	133

Chapitre 4 : Système pile à combustible .....	135
D. Matériel et méthodes .....	137
D.1. L'appareillage .....	137
D.1.1. La monocellule .....	137
D.1.2. Le banc de test .....	139
D.2. Préparation de l'AME.....	141
D.3. Caractérisation de l'AME .....	142
D.3.1. Voltampérométrie Cyclique .....	143
D.3.2. Courbe de polarisation.....	144
D.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	146
E. Résultats obtenus avec les catalyseurs synthétisés dans ce travail.....	149
E.1. Les catalyseurs cœur-coquille.....	149
E.1.1. Catalyseur Pt@PtCo (22%) .....	150
E.1.2. Catalyseur Pt@PtCo (50%) .....	154
E.1.3. Catalyseur Pt@PtNi (22%).....	157
E.1.4. Conclusions sur les essais des catalyseurs cœur-coquille .....	160
E.2. Les catalyseurs creux .....	161
F. Conclusions sur les essais en pile à combustible .....	164
Bibliographie.....	165
Conclusion générale et perspectives.....	167



# Introduction

La pile à combustible et ses composants, tels que les catalyseurs, sont aujourd'hui un des enjeux majeurs pour l'avenir. L'épuisement proche de nos matières premières fossiles (pétrole, charbon, ...), la demande énergétique toujours plus forte et l'impact que nous recherchons le plus faible sur notre environnement, nécessitent de nouveaux moyens de produire de l'énergie mais également de la stocker. La pile à combustible fait partie de ces solutions en présentant un bon moyen de convertir une énergie chimique en énergie électrique par des réactions électrochimiques telles que la réduction de l'oxygène et l'oxydation du dihydrogène.

Jules Verne avait écrit sur l'eau, il y a plus d'un siècle, dans *L'Île mystérieuse* que ...l'hydrogène et l'oxygène, qui la constituent, utilisés isolément ou simultanément, fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisables ... Même si l'hydrogène n'est qu'un vecteur d'énergie et non une source d'énergie avec la pile à combustible, ce rêve est devenu une réalité. L'énergie peut être stockée en transformant de l'eau en dihydrogène gazeux puis restituée sous forme d'énergie électrique grâce à la pile à combustible, tout en produisant de la chaleur et de l'eau.

Cependant certains problèmes freinent encore le développement des piles à combustibles et leur disponibilité pour le grand public. Malgré son développement dans les programmes spatiaux ou plus récemment dans le domaine industriel voire les prémices d'un développement pour des applications domestiques (ex : dispositif Ene-Farm au Japon), sa durabilité reste encore trop faible au regard de son coût important. Si l'on ajoute à cela les aspects relatifs à l'approvisionnement en dihydrogène, le déploiement est assez lent et les investissements nécessaires sont encore limitant pour une commercialisation à grande échelle, en particulier dans le domaine du transport. C'est ainsi que de nombreux laboratoires dans le monde tentent de dépasser ces limites en améliorant la technologie, les performances et l'utilisation de matières premières dans les piles à combustibles.

Le CEA (Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives) est l'un de ces acteurs pour le développement de la pile à combustible. Il fournit aujourd'hui les moyens d'optimiser mais également de permettre le développement à l'échelle industrielle de la pile à combustible avec l'étude et l'optimisation des composants de cette technique, le montage de lignes pilotes et de start-up ou avec des relations fortes avec les entreprises. Le LITEN (Le Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies nouvelles et les Nanomatériaux) est l'institut au sein du CEA qui gère ce développement.

Les travaux présentés dans ce mémoire et consistant à étudier et réaliser de nouveaux catalyseurs pour pile à combustible PEM, ont été cofinancés à part égale par le CEA et la DGA (Direction Générale de l'Armement Français) et donc menés au sein du CEA dans le laboratoire du LCPEM (Laboratoire des Composants pour Pile à combustible PEM). Ce laboratoire s'occupant de développer et d'optimiser les composants pour la pile à combustible de l'échelle laboratoire à l'échelle du prototype (monocellule de pile à combustible).

Ces travaux portent sur les catalyseurs dans les piles à combustible de type PEMFC (Pile à Combustible à Membrane Echangeuse de Proton) et en particulier sur le catalyseur où va se produire la réaction de réduction de l'oxygène, qui est la plus limitante de ce type de technologie. Ces catalyseurs sont aujourd'hui composés de platine ou d'alliage de platine pour favoriser la cinétique des réactions de réduction de l'oxygène et d'oxydation de l'hydrogène. Or ceux-ci présentent un coût important dû à l'utilisation de métaux nobles surtout au vu de la durée de vie limitée de la pile à combustible (la dizaine de milliers d'heures de fonctionnement). L'une des solutions proposées par les chercheurs est la nanostructuration de ces catalyseurs pour augmenter le taux d'utilisation du platine mais également, à terme, pour remplacer en partie ou complètement le platine par des métaux non-nobles donc beaucoup moins coûteux. C'est dans cette optique que s'inscrivent ces travaux de thèse. Ils visent à étudier l'effet de la nanostructuration sur les performances électro-catalytiques et sur l'intégration dans les piles à combustible, ce qui a aujourd'hui été très peu observé.

Ce manuscrit se décompose en 4 chapitres pour présenter deux types de particules électro-catalytiques que nous avons synthétisés, étudiés, caractérisés et utilisés dans les PEMFC (Les particules cœur-coquille et les particules creuses).

Le premier chapitre présente le contexte énergétique et les piles à combustible avec les problématiques et enjeux. Il expose ensuite l'histoire des catalyseurs puis des particules nanostructurées dans la littérature scientifique.

Le second chapitre décrit les différentes techniques de caractérisation physico-chimique et électrochimiques ainsi que les méthodes de mesures que nous avons utilisées au cours de ce travail de thèse.

Le troisième chapitre est consacré à l'analyse des résultats physico-chimiques et électrochimiques que nous avons obtenus sur les deux types de particules étudiées. De plus ce chapitre donne également des pistes et débuts d'essai sur l'optimisation de ces particules dans l'optique de leur intégration optimale en système pile à combustible.

Enfin le quatrième et dernier chapitre de ce document est dédié aux techniques et méthodes de caractérisation en système complet de pile à combustible. Il présente les résultats obtenus sur nos particules en conditions réelles de fonctionnement avec nos particules étudiées dans des monocellules de pile à combustible.

Nous finirons enfin avec une conclusion et une présentation des perspectives qu'introduisent ces travaux au sein du laboratoire et plus globalement pour les piles à combustible.

# **Chapitre 1 : La nanostructuration de catalyseur pour la pile à combustible PEM**

---

Ce premier chapitre vise à présenter le chemin que nous avons parcouru pour en venir au développement de la pile à combustible et à la nanostructuration de catalyseur. Nous verrons ainsi une présentation large de la pile à combustible PEM en termes de fonctionnement, de composants et d'enjeux. Puis dans un deuxième temps, nous verrons l'intérêt de la nanostructuration de catalyseur dans les piles à combustible PEM. Enfin nous regarderons les différentes nanostructures de catalyseurs réalisés par la communauté scientifique qui nous ont amené à notre démarche.



# Plan du chapitre

Chapitre 1 : La nanostructuration de catalyseur pour la pile à combustible PEM.....	3
A. Généralité.....	5
A.1. L'énergie d'hier à demain.....	5
A.2. La pile à combustible .....	6
A.2.1. Les différents types de pile à combustible.....	6
A.2.2. Fonctionnement de la PEMFC .....	7
A.2.3. Les composants de la PEMFC.....	8
A.2.4. Le coût de la pile à combustible .....	11
A.2.5. La durabilité d'une pile à combustible .....	12
B. Les catalyseurs dans la pile à combustible PEM .....	15
B.1. Le platine et les platinoïdes (PGM : Platine Group Metal) .....	15
B.2. La problématique des catalyseurs dans les PEMFC .....	16
C. La nanostructuration des catalyseurs .....	19
C.1. La taille des particules.....	19
C.2. Modification du cœur de la particule.....	21
C.3. Elimination du cœur de la particule.....	25
C.4. Changement de géométrie .....	30
D. Stratégie de recherche .....	35
Bibliographie.....	39

## **A. Généralité**

### **A.1. L'énergie d'hier à demain**

L'histoire de l'humanité est intimement liée à la recherche d'énergie. Au cours des nombreux millénaires que nous avons vécus, nous avons toujours été en quête d'énergie pour se chauffer, se simplifier la vie, se déplacer ou se divertir.

Parmi les nombreuses sources d'énergie, la première que l'homme a su maîtriser est la force musculaire avec l'utilisation de sa propre force, d'esclave ou d'animaux domestiques (ex : cheval de trait). Cependant ce type d'énergie peut être couteux en termes d'entretien (salaire, nourriture, soins médicaux, ...). Même encore aujourd'hui on assiste à une volonté de diminuer la proportion de cette énergie (automatisation, ...) ce qui est souvent contradictoire avec notre augmentation démographique.

Puis nous avons été amenées pour diminuer le coût et augmenter la puissance délivrée, à rechercher des sources d'énergies externes. Nous nous sommes alors tournés vers l'énergie présente dans les matériaux carbonés d'abord avec la combustion de bois dans les machines à vapeur puis l'utilisation du charbon, du pétrole et du gaz. Cette source d'énergie a été le fil conducteur de la révolution industrielle, ce qui nous a amené à plus de confort. Cependant, au cours de ces dernières années, nous avons remarqué que ces sources d'énergie à base de carbone n'étaient pas les plus viables, au vu de notre croissance démographique toujours plus forte, des ressources limitées (épuisement des réserves de pétrole, ...) et de son impact sur l'environnement (pollution, déboisement important, ...).

Ainsi les Hommes ont cherché à améliorer le rendement de sources d'énergies pourtant exploitées depuis des millénaires non plus basées sur le carbone mais sur le déplacement de matière (éolien, hydraulique ; bateaux à voile : 4000 ans avant J-C ; moulin à vent : VII<sup>ème</sup> siècle avant J-C, moulins à eau : III<sup>ème</sup> siècle avant J-C) ou à en développer de nouvelles grâce aux progrès de la science (énergie nucléaire, piles primaires, énergie photovoltaïque). Cependant le problème est que la plupart de ces sources offre des énergies difficiles à ajuster exactement à nos besoins qui varient fortement et qui sont difficilement prévisibles. A l'heure actuelle et afin de garder le confort que nous avons acquis avec l'énergie issue du carbone, il est nécessaire de stocker cette énergie afin de la délivrer à la demande.

Ainsi en parallèle de ces sources d'énergies diversifiées, de nombreux modes de stockage de l'énergie ont été développés et mis en place. Ceux-ci permettent de stocker le surplus de production pour délivrer l'énergie en fonction des besoins ou pour la transporter. Le stockage est ainsi indispensable pour les applications mobiles telles que le transport (automobile, ferroviaire, marin) ou les appareils nomades pour le travail, les loisirs et la communication, ...). Nous pouvons ainsi trouver beaucoup de modes de stockages aujourd'hui tels que le volant d'inertie, le stockage de gaz comprimé, le super-condensateur, les batteries, ... La pile à combustible est l'un des maillons utilisés pour la conversion de l'énergie stockée sous forme chimique en électricité.

## A.2. La pile à combustible

### A.2.1. Les différents types de pile à combustible

Le principe de la pile à combustible a été découvert en 1838 par Christian Friedrich Schönbein qui a mis en évidence l'électrolyse inverse de l'hydrogène. Mais on attribue la première cellule de pile à combustible à William Grove, en 1839. Cependant il a fallu attendre la "course à l'espace" des Etats-Unis et de l'URSS pour voir le développement technologique à l'échelle industrielle de la pile à combustible. La NASA et l'union soviétique ayant intégré cette technologie dans les programmes spatiaux depuis les années 1960, elle a pu se développer pour maintenant être accessible dans de nombreux domaines de la vie de tous les jours.

La pile à combustible est un système permettant de convertir une énergie chimique en énergie électrique. L'intérêt de cette technologie est sa capacité à utiliser un combustible (l'hydrogène par exemple) qui peut être produit à partir de sources d'énergie intermittente (par électrolyse de l'eau par exemple), puis stocké en grande quantité, ce qui est particulièrement compliqué pour l'électricité. L'hydrogène, combiné à l'oxygène de l'air ambiant dans une PEMFC, produit du courant électrique pouvant alimenter un moteur électrique ainsi que de la chaleur. Le rendement de conversion en énergie électrique est bien plus important que les moteurs à combustion interne actuel et rend son utilisation encore plus intéressante (rendement maximal de conversion d'énergie chimique en énergie électrique d'un moteur à combustion interne : 30-35 % - rendement "utile" de conversion d'une pile à combustible d'énergie chimique en énergie électrique : 50-70 % - rendement d'un moteur électrique : 75 à 95 %).

Cette technologie peut donc trouver sa place dans un grand nombre de domaines d'applications : des applications mobiles (véhicule, ordinateur,...) aux stationnaires (groupe électrogènes de secours, systèmes domestiques de cogénération,...). Nous pouvons ajouter que la pile à combustible répond également aux besoins environnementaux actuels en ne rejetant aucun gaz à effet de serre. Cependant de nombreuses recherches sont encore nécessaires sur ce système pour réduire son coût et augmenter sa durée de vie.



Figure 1 : Schéma du cyclage de l'eau et de l'énergie avec la pile à combustible

Il existe différentes technologies de pile à combustible qui se différencient par les matériaux qui les constituent, leur température de fonctionnement et les gaz utilisés comme carburant et comburant. On trouve ainsi des piles alcalines (AFC), des piles à haute température (SOFC) ou à basse température (DMFC, PEMFC). Parmi ces différentes technologies de pile à combustible, notre projet s'est concentré sur la PEMFC, la pile à

combustible à membrane échangeuse de protons, et seule cette technologie sera traitée dans la suite de ce mémoire.

La PEMFC est aujourd'hui l'une des plus courantes et des plus étudiées des piles à combustible car elle présente des avantages majeurs par rapport aux autres types de pile à combustible. En effet sa température de fonctionnement s'étend sur une gamme assez étendue (de la température ambiante à 100 °C). Ceci lui permet un démarrage rapide et un usage simplifié. En outre elle est insensible à la présence de gaz CO<sub>2</sub>, naturellement présent dans l'air à hauteur de quelques centaines de ppm. Cette pile, utilisant un électrolyte solide, permet de bénéficier de systèmes très compacts. A titre d'exemple, le véhicule FCV Sedan, qui devrait être commercialisé par la société Toyota Motor Corporation à partir du mois d'avril 2015, sera équipée d'une pile à combustible d'une puissance maximale de 100 kW, présentant un volume d'un peu plus de 30 L (3 kW/L).

### A.2.2. Fonctionnement de la PEMFC

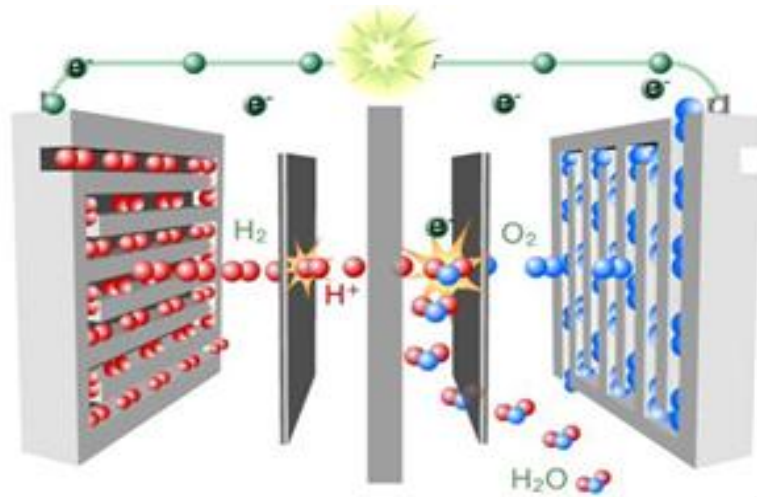


Figure 2 : Schéma de fonctionnement de la pile à combustible à membrane échangeuse de proton

Le fonctionnement des piles à combustible est basé sur des réactions électrochimiques appelées aussi réactions d'oxydoréduction. Ces réactions donneront lieu à des échanges d'électrons qui grâce aux divers composants de la pile produiront un courant dans un circuit électrique externe.

Pour fonctionner la pile est alimentée en énergie chimique sous la forme de deux gaz que sont le dihydrogène et le dioxygène, souvent appelés hydrogène et oxygène. L'hydrogène est envoyé du côté anode où il sera oxydé sous la forme de protons. Du côté cathode de la pile, l'oxygène est introduit pour être réduit en eau. L'un des avantages de la pile à combustible est que le réactif utilisé à la cathode (l'oxygène) n'a pas nécessairement besoin d'être stocké. Il suffit d'utiliser l'air ambiant, pouvant être assimilé à un mélange de 21 % d'oxygène dans l'azote.

Lorsque l'hydrogène va être oxydé à l'anode, il va produire des protons H<sup>+</sup> et des électrons e<sup>-</sup> par la réaction suivante :

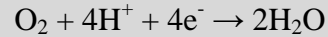
Réaction d'oxydation de l'hydrogène à l'anode :



Les protons vont alors pouvoir circuler au travers de la pile au sein d'un électrolyte conducteur de protons et passer du côté cathodique. Cet électrolyte étant non conducteur des électrons, ceux-ci vont devoir circuler par un circuit électrique extérieur pour rejoindre la cathode. C'est cette circulation qui produit le courant électrique désiré.

L'oxygène arrivant à la cathode va rencontrer les protons et les électrons issus de l'anode, il va subir une réaction de réduction électrochimique qui va produire de l'eau :

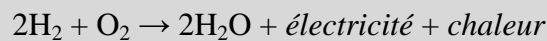
Réaction de réduction de l'oxygène à la cathode :



Cette réaction est exothermique, ce qui conduit à un dégagement de chaleur qui peut être utilisée dans certain cas (cogénération). On note également que cette réaction est la plus limitante dans les PEMFC.

Enfin l'eau est évacuée par le flux de gaz envoyé en excès ou n'ayant pas réagi à la cathode. On obtient ainsi l'équation bilan de la pile à combustible :

Réaction bilan de la pile à combustible :



### A.2.3. Les composants de la PEMFC

La pile à combustible se compose de plusieurs couches de matériaux possédant chacune ses propriétés propres pour faire fonctionner au mieux la pile à combustible. La Figure 3 représente une vision schématique d'un assemblage membrane-électrode d'une pile à combustible où sont visibles les différentes couches qui la constituent.

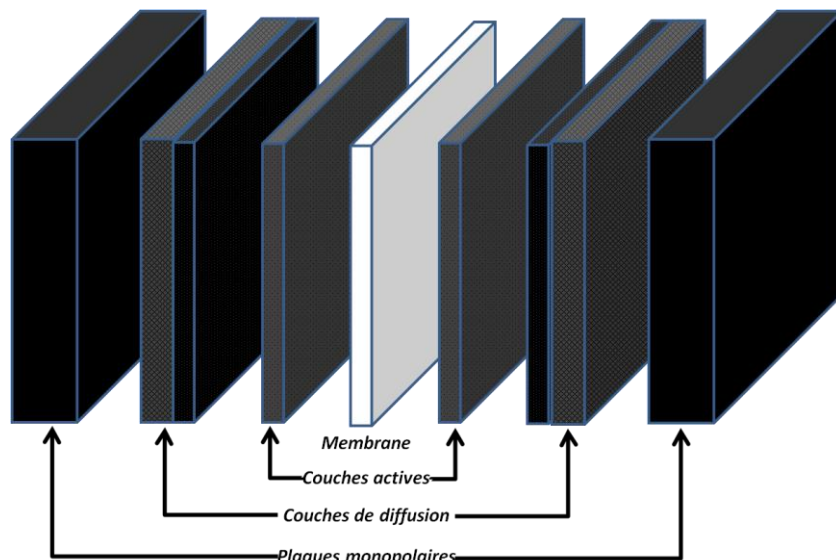


Figure 3 : Schéma des composants d'une monocellule de pile à combustible PEM

- **Les plaques monopolaires d'une monocellule de pile à combustible** sont constituées d'un matériau conducteur. Elles sont souvent composées de carbone graphite ou d'acier ayant subi un traitement anticorrosion. Ces matériaux permettent un bon transport

électronique tout en étant assez peu sensible à la corrosion. La présence de "canaux" de distribution des gaz (cf. Figure 4) permet de gérer la perte de charge (pression) liée au transport des gaz dans la pile et garantie un apport aussi homogène que possible des gaz réactifs dans le système pile à combustible. Ces "canaux" permettent également une bonne évacuation des réactifs non consommés de l'eau et des gaz inertes ( $N_2$  provenant de l'air,  $CO_2$  éventuellement produit par la réaction d'oxydation du carbone ...).

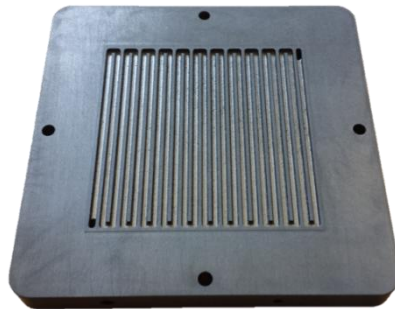


Figure 4 : Photo d'une plaque monopolaire en graphite pour une cellule de 25cm<sup>2</sup>

- **Les couches de diffusion**, aussi couramment appelées "GDL" (acronyme du terme anglais *Gas Diffusion Layer*) sont des couches constituées d'un empilement de structure poreuses, et classiquement constituées d'un support à base de fibres de carbone (tissu, feutre ou papier) qui ont pu recevoir un traitement hydrophobe par l'ajout de PTFE (polytétrafluoroéthylène) par exemple (cf. Figure 5). Comme leur nom l'indique, elles permettent une meilleure diffusion des gaz jusqu'à la couche active par un système de porosités de taille micrométrique. De plus, les propriétés des matériaux qui les constituent permettent d'améliorer la conductivité électronique entre la couche active et la plaque bipolaire, la tenue mécanique de l'électrode et l'évacuation de la chaleur et de l'eau produite. Ces couches sont souvent le support de couches dites "microporeuses" qui sont également conductrices électroniques, mais dont la fonction principale est la gestion de l'eau au sein de la pile à combustible par un ajustement de leur caractère hydrophile – hydrophobe.

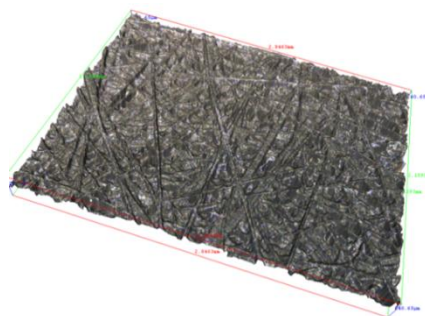


Figure 5 : Reconstruction 3D d'une GDL par mesure optique de haute résolution

- **Les couches actives**, situées de chaque côté de la membrane, sont le siège des réactions électrochimiques. Elles contiennent les catalyseurs permettant d'améliorer les cinétiques de réactions. Ces couches sont particulièrement complexes car elles doivent cumuler trois fonctionnalités : elles doivent présenter une bonne conductivité protonique permettant le transport des protons entre les sites des réactions électrochimiques et la

membrane conductrice protonique (présence de ionomère dans la couche active), une bonne conduction électronique pour le passage des électrons jusqu'au circuit électrique extérieur (utilisation d'un matériau conducteur électronique tel que le noir de carbone), et un accès facile des gaz réactifs, associé à la possibilité d'évacuer les produits de réactions et gaz inertes éventuellement présents (H<sub>2</sub>O produite par la réaction de réduction de l'oxygène et N<sub>2</sub> de l'air essentiellement). Les zones de la couche active qui vérifient ces trois propriétés (conduction protonique, conduction électronique et accessibilité aux gaz) sont appelés zones de contact triple. C'est au niveau de ces zones qu'auront lieu les réactions électrochimiques (réduction de l'oxygène, oxydation de l'hydrogène).

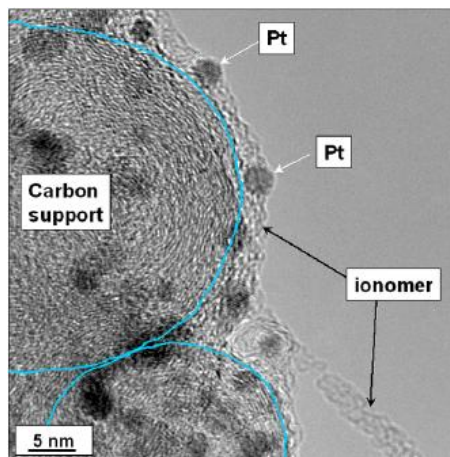


Figure 6 : Image T.E.M d'une couche active<sup>[1]</sup>

- **La membrane**, située au centre de la pile, est l'électrolyte du système. Elle est composée d'un polymère conducteur ionique de type acide. Les matériaux les plus couramment utilisés sont les polymères perfluoro-sulfonés (PFSA) tels que le Nafion<sup>®</sup> commercialisé par la société DuPont (cf. Figure 7). Ces matériaux ont la particularité d'être isolant électronique et très bons conducteurs protoniques (la conductivité ionique est cependant fortement dépendante des conditions d'hydratation de la membrane et de la température) tout en présentant une bonne imperméabilité aux gaz. Les protons circulent dans la membrane grâce aux groupes sulfonique -SO<sub>3</sub>H de la membrane. La conduction ionique étant fortement dépendante de l'état d'hydratation de la membrane, la gestion de l'eau dans les piles est essentielle dans les PEMFC. Il est nécessaire de parfaitement hydrater la membrane tout en évitant une accumulation d'eau liquide dans les composants de la pile à combustible ; une telle accumulation réduirait l'accès des gaz réactifs aux sites catalytiques.

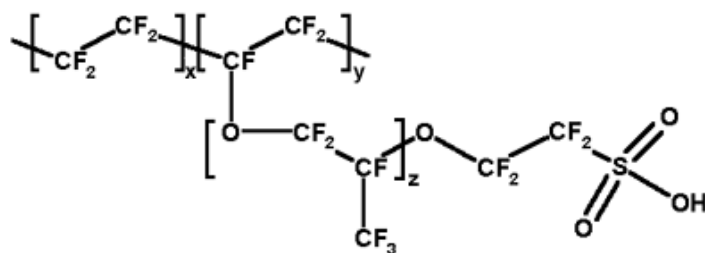


Figure 7 : Formule chimique du Nafion<sup>®</sup>

#### A.2.4. Le coût de la pile à combustible

Comme nous venons de le voir, les différents composants de la pile à combustible possèdent des propriétés très particulières, nécessaires à leur bon fonctionnement et à l'optimisation de leurs performances. Cependant, les matériaux qui les constituent représentent un coût important dans le prix global d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons.

La membrane, les fibres de carbonées, les catalyseurs, ... sont des matériaux possédant souvent de hauts degrés de technicité qui les rendent onéreux à produire. Au vu de la quantité de pile à combustible produites au niveau international (soit quelques milliers d'unités par an), la production de la plupart des composants n'est réalisée qu'en petites séries, ce qui représente un coût très important. Ils laissent cependant envisager la possibilité d'une diminution sensible des coûts de fabrication par effet d'échelle.

Une étude de 2012<sup>[2]</sup> montre qu'en extrapolant la production de piles à combustible de 80 kW au-delà de quelques milliers d'unités par an (cf. Figure 8), le coût de revient des piles à combustible diminue fortement. L'étude, menée sur plusieurs années montre une diminution de plus de 50% du coût entre 2006 et 2012. Ceci est une conséquence de l'amélioration des éléments et de la diminution de leur coût par la recherche comme un plus faible taux de platine ou l'amélioration de l'architecture des plaques monopolaires.

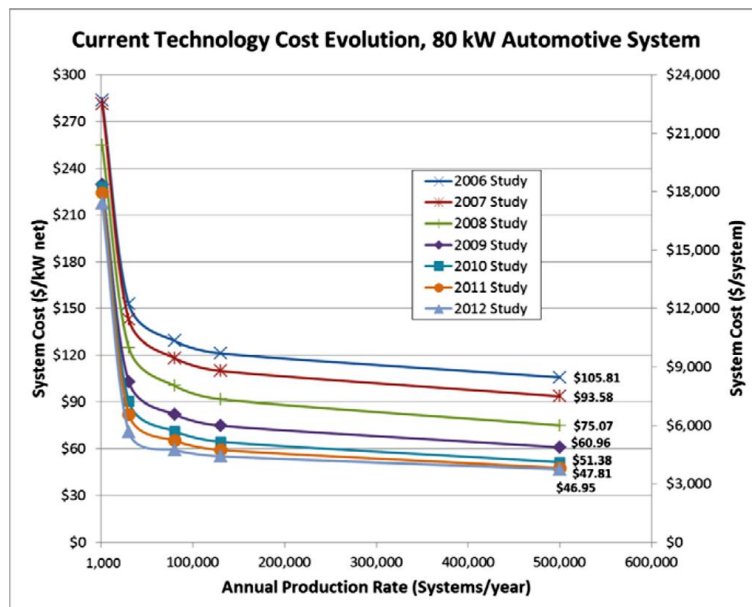


Figure 8 : Extrapolation du coût avec l'augmentation de la production des piles à combustible<sup>[2]</sup>

Il n'en reste pas moins que parmi les matériaux composant les piles à combustible PEM, les catalyseurs sont les plus coûteux car sont réalisés avec des métaux nobles comme le platine. L'IPHE (acronyme d'*International Partnership for Hydrogen and Fuel Cells in the Economy*) a montré dans une étude de 2008 (cf. Figure 9) que pour la production de 500 000 unités de pile à combustible de 80 kW par an, parmi les différents composants d'une pile à



combustible, les catalyseurs représenteraient près de 50 % du coût d'une pile à combustible et 21 % de celui d'un système pile à combustible complet (composants + système de gestion).

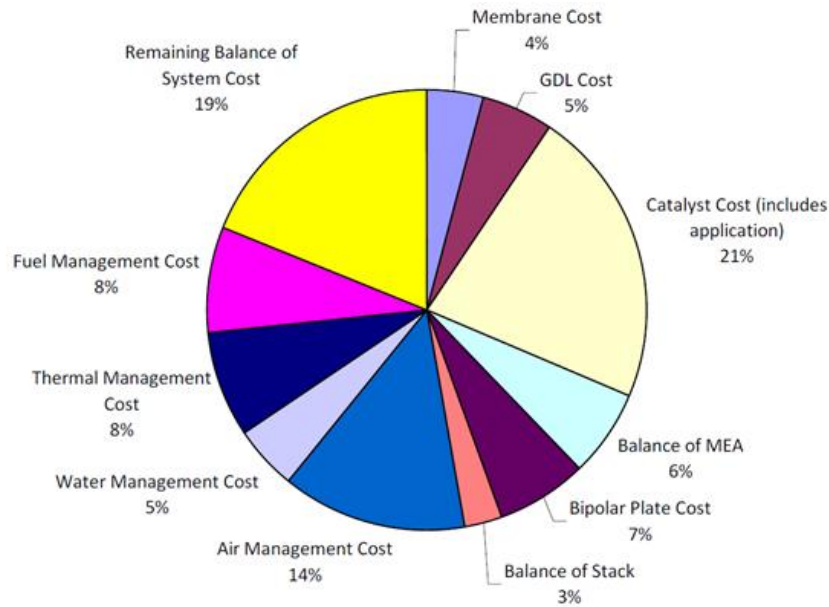


Figure 9 : Proportion des différents composants dans le prix d'un système de pile à combustible complet estimée pour une production de 50 000 unités par an<sup>[3]</sup>.

### A.2.5. La durabilité d'une pile à combustible

Comme nous venons de le voir dans le paragraphe précédent, le coût des piles à combustible reste encore trop important pour nombre d'applications surtout si nous considérons ce coût au regard de la durée de vie des piles à combustible. En effet, les conditions d'utilisation de la pile à combustible sont très exigeantes pour les matériaux qui la constituent et le choix des matériaux qui vont supporter ces conditions est assez réduit.

Parmi les différents mécanismes de dégradation au cœur de la pile à combustible, celui de la couche active et des catalyseurs nous intéresse en priorité dans ce mémoire.

Tout d'abord la présence d'eau dans la couche active, apportée par les gaz (humidification des gaz pour permettre une humidification de la membrane) et par la réaction de réduction de l'oxygène, peut théoriquement conduire à la corrosion du support carbone lorsque le potentiel de l'électrode est supérieur à 0,207 V/RHE (acronyme du terme anglais *Reversible Hydrogen Electrode*<sup>1</sup>). En pratique, le potentiel de la cathode est en permanence supérieur à cette valeur. Heureusement, la cinétique de la réaction est, la plupart du temps, très lente. De part ce phénomène, le carbone est éliminé et ne peut plus supporter les nanoparticules de platine. Elles vont alors pouvoir migrer dans la structure de l'électrode et éventuellement être éliminées avec l'écoulement de l'eau produite par la pile.

<sup>1</sup> Son potentiel est fixé à 0 V quelles que soient la température du système, la pression d'hydrogène et la concentration en ions H<sup>+</sup>. Ce n'est pas le cas de l'électrode standard à hydrogène (notée SHE) dont le potentiel est fixé à 0 V à 298 K pour une pression partielle en H<sub>2</sub> égale à 101 kPa, une concentration en H<sup>+</sup> égale à 1 mol.L<sup>-1</sup>, avec comme hypothèse que le dihydrogène se comporte comme un gaz parfait présentant un coefficient d'activité du proton  $\gamma_{H^+}$  égale à 1 ; Elle se différencie également de l'électrode Normale à Hydrogène (NHE), donnée à 298 K pour une pression de dihydrogène de 101 kPa et une concentration en H<sup>+</sup> égale à 1 mol.L<sup>-1</sup>.

Réaction de corrosion du carbone :



$$E = 0,207 \text{ V/RHE}$$

Un deuxième mécanisme de dégradation de la couche active que l'on peut voir apparaître est l'augmentation graduelle de la taille des particules. En fonctionnement, plusieurs mécanismes physiques et chimiques vont conduire à cette augmentation de leur taille qui va ainsi réduire leur surface développée des particules et, donc la surface électro-active; les deux étant liées du fait que les réactions électrochimiques considérées sont des réactions se déroulant à la surface des particules.

Un premier mécanisme physique est la migration des particules de platine sur le support carbone. La migration de plusieurs particules puis leur rencontre va donner lieu à des agrégats de platine avec des tailles beaucoup plus importantes que les particules initiales (cf. Figure 10). Ce phénomène de migration-agrégation est appelé coalescence.

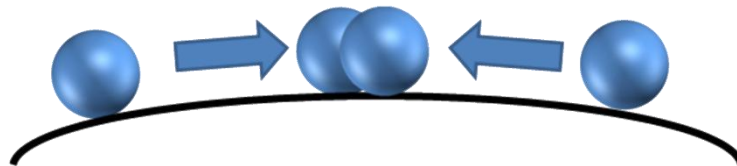


Figure 10 : Schéma de phénomène de coalescence

Pendant le fonctionnement de la pile à combustible, le platine peut être soumis à un mécanisme chimique de dissolution/précipitation. Les petites particules ayant une énergie de surface plus élevée vont se dissoudre au profit des particules plus grandes. Ce phénomène est connu sous l'appellation de "maturation d'Ostwald". La conséquence est la diminution du nombre de particules, qui va de pair avec l'augmentation de leur taille moyenne (cf. Figure 11).

Le platine, s'il est oxydé sous la forme de cations ( $\text{Pt}^{2+}$  ou  $\text{Pt}^{4+}$ ), peut aussi être redispersé dans la pile à combustible et être retrouvé dans d'autres composants de la pile à combustible tels que la membrane échangeuse de protons ou les eaux de sortie de pile.

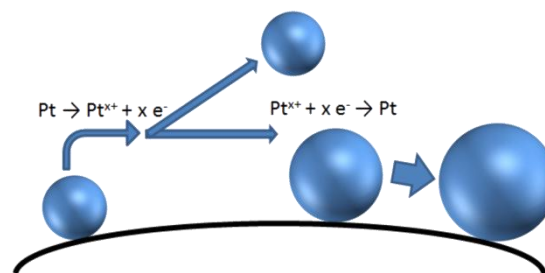


Figure 11 : Schéma de phénomène de dissolution/précipitation et mécanisme d'Ostwald.

Malgré l'évolution importante du catalyseur par les trois phénomènes que nous venons de présenter, l'élément à l'origine de la défaillance des piles à combustible est généralement la membrane de la pile à combustible. En effet, des phénomènes comme la pollution des sites permettant la conduction des protons par des éléments métalliques ou les dégâts dans la

structure de la membrane causés par la présence de radicaux  $\text{OH}^\circ$  et de peroxyde d'hydrogène, produits par la réaction de réduction de l'oxygène à deux électrons, peuvent détériorer rapidement une membrane. Cette membrane est généralement choisie comme particulièrement fine (18 à 25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, pour réduire la chute ohmique à courants élevés). Elle est soumise à des conditions particulièrement agressives au cours de phases d'arrêt et de démarrage, avec une gestion de l'eau très délicate. De plus la détérioration de la membrane a des conséquences directes sur le fonctionnement au sein de toute la pile à combustible alors que la détérioration de la couche active n'a de conséquence directe qu'une diminution des performances électro-catalytique et donc du rendement de la pile à combustible.

## B. Les catalyseurs dans la pile à combustible PEM

### B.1. Le platine et les platinoïdes (PGM : Platine Group Metal)

Le platine est un élément chimique de symbole Pt et de numéro atomique 78. Il fait partie des métaux de transition et plus précisément d'un groupe surnommé PGM, acronyme du terme anglais *Platinum Group Metal*, composés des éléments Platine, Palladium, Ruthénium, Rhodium, Rhénium, Osmium et Iridium. Ces éléments possèdent des propriétés particulières telles qu'une bonne résistance à la corrosion, un point de fusion élevé et s'avèrent être de bons catalyseurs.

Le tableau périodique des éléments est présenté avec les éléments du groupe des métaux de platine (PGM) en rouge. Les éléments sont classés par numéros atomiques de 1 à 118. Les éléments du groupe PGM sont : Pt (78), Pd (46), Rh (45), Ru (44), Ir (77), Os (76), et Re (75). Les autres éléments sont colorés par groupes : H (bleu), He (orange), Li-Ne (bleu), Na-Mg (orange), Al-Ar (bleu), K-Ca (orange), Sc-Zn (bleu), Ga-Kr (bleu), Rb-Sr (orange), Y-Xe (bleu), Cs-Ba (orange), Lu-Rn (bleu), Fr-Ra (orange), Lr (bleu), Ac (bleu), Th-No (bleu).

Figure 12 : Emplacement du groupe de métaux "PGM" dans le tableau périodique des éléments.

Le platine, ainsi que les autres éléments de ce groupe de métaux, sont des métaux rares et précieux. On ne les trouve souvent sous forme d'alliages de platinoïdes dans la nature. Ceci fait que pour obtenir 30 g de platine, il faut extraire environ 10 tonnes de minerai (source : CNUCED - Conférence des Nations Unies sur le Commerce et le Développement). Cette production en faible quantité et les étapes de purification qui suivent font que le platine a un prix élevé. Aujourd'hui la masse de platine disponible sur Terre est estimée à 13 000 tonnes principalement concentré en Afrique du Sud et en Russie (source : Planetoscope<sup>2</sup>).

Malgré cette production faible du platine, l'écart entre l'offre et la demande est relativement faible (autour de 3 tonnes en 2006). On peut ainsi penser que si le marché des piles à combustible venait à se développer la production du platine pourrait être le facteur limitant, et donc conduire à une forte augmentation de son prix. Même si l'utilisation la plus importante du platine se situe aujourd'hui dans les pots catalytiques des véhicules automobiles (un pot catalytique actuel contient de 1 à 5 g de platinoïdes - rapport Pt/Pd/Rh typique : 5/7/1), on trouve beaucoup d'autres domaines d'utilisation tels que la joaillerie, l'industrie chimique et du verre, la décoration, les instruments de mesure, les aimants (cf. Figure 13).

<sup>2</sup> <http://www.planetoscope.com/matieres-premieres/165-production-mondiale-de-platine.html>

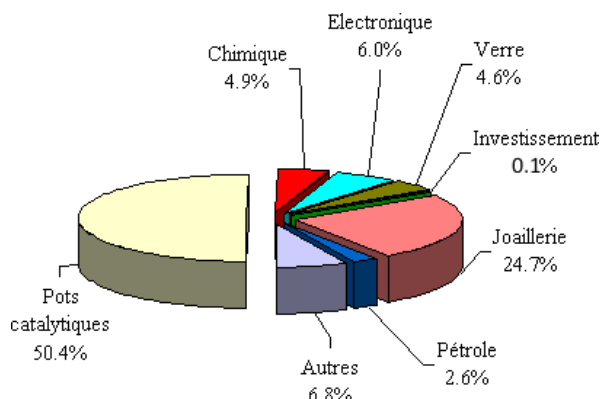


Figure 13 : Répartition de la demande de platine par secteurs en 2006  
(Source : CNUCED selon les données statistiques de Johnson Matthey)

## B.2. La problématique des catalyseurs dans les PEMFC

Comme expliqué précédemment, les couches actives de la pile à combustible PEM contiennent un ou plusieurs matériaux catalytiques permettant d'accélérer les cinétiques des réactions d'oxydation de l'hydrogène (à l'anode) et de réduction de l'oxygène (à la cathode). Cette dernière réaction est la plus limitante pour cette reconversion d'énergie et demande un catalyseur performant et en grande quantité.

Avant les années 1990, le catalyseur utilisé était généralement du noir de platine (*cf.* Figure 14) avec de grandes quantités pour obtenir des performances convenables. Les chargements en catalyseurs étaient typiquement de l'ordre de 4 à 5  $\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ , il fallait approximativement 16  $\text{g}_{\text{Pt}}/\text{kW}$  électrique produit<sup>[4,5]</sup>. La première rupture technologique est seulement intervenue dans les années 1990 avec l'utilisation de nanoparticules de platine supportées par du noir de carbone (*cf.* Figure 15), le tout mélangé avec du PTFE. Les chargements ont pu être réduits à 1  $\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ , ne nécessitant plus que 1  $\text{g}_{\text{Pt}}/\text{kW}$ <sup>[6]</sup>. En parallèle entre les années 1993 et 2003, de nombreux travaux ont été conduits sur l'étude de catalyseurs multi-métalliques à base d'alliage de Platine  $\text{P}_x\text{M}$  (M : Fe, Co, Ni, Pd, ...) qui donnent d'importants gains en performance mais aussi en durabilité par rapport au platine, sans toutefois répondre à toutes les promesses de gain qui étaient attendues<sup>[7]</sup>.



Figure 14 : Image M.E.B de noir de platine utilisé dans les PEMFC<sup>[4]</sup>.

C'est depuis le milieu des années 1990 que l'on observe les plus grandes améliorations de performances, alors que les couches catalytiques à base de noir de carbone platiné sont mélangées à un ionomère. Cependant ce sont principalement des progrès dans les procédés de fabrication des A.M.E (Assemblage Membrane – Electrode), dans les propriétés des membranes et dans l'architecture des piles à combustible qui ont permis d'accroître leurs performances et leur durabilité.

Aujourd'hui, les catalyseurs utilisés sont essentiellement composés de nanoparticules quasi-sphériques de platine supportées sur du noir de carbone mélangé à un ionomère. Le chargement en métal est typiquement de l'ordre de  $400 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  à la cathode et de  $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  à l'anode, nécessitant environ  $0,5 \text{ g}_{\text{Pt}}/\text{kW}$  (soit 10 fois plus de métaux platinoïdes que dans un pot catalytique de véhicule équipé d'un moteur à combustion interne).

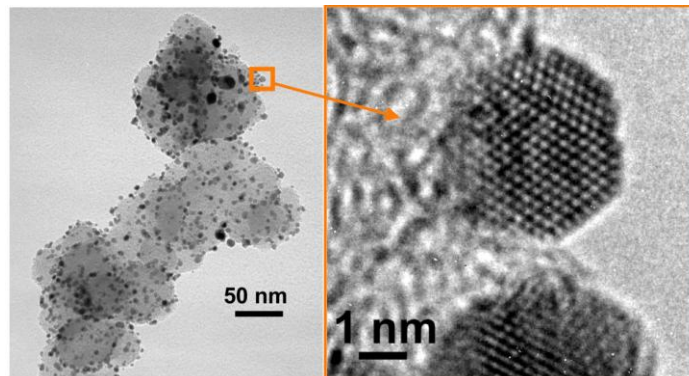


Figure 15 : Image M.E.T.H.R de nanoparticules quasi-sphériques de platine sur noir de carbone<sup>[8]</sup>

Pour rendre la technologie pile à combustible commercialisable à grande échelle, il est encore nécessaire de diminuer la quantité de platine dans ces catalyseurs, voir même de la supprimer complètement. Dans ce contexte, différents gouvernements et organismes ont fixé des objectifs aux chercheurs pour la diminution du prix de la PEMFC via le levier de la quantité de métaux nobles dans le catalyseur. Pour exemple, le Ministère de l'Energie Américain "DoE" (acronyme de *Department of Energy*) a fixé en 2011 des objectifs, pour les dix années à venir, sur la quantité de métaux nobles et l'activité électro-catalytique afférentes sur ceux-ci (cf. Figure 16).

Table 3.4.13 Technical Targets: Electrocatalysts for Transportation Applications				
Characteristic	Units	2011 Status	Targets	
			2017	2020
Platinum group metal total content (both electrodes) <sup>a</sup>	g / kW (rated)	0.19 <sup>b</sup>	0.125	0.125
Platinum group metal (pgm) total loading <sup>a</sup>	mg PGM / cm <sup>2</sup> electrode area	0.15 <sup>b</sup>	0.125	0.125
Loss in initial catalytic activity <sup>c</sup>	% mass activity loss	48 <sup>b</sup>	<40	<40
Electro catalyst support stability <sup>d</sup>	% mass activity loss	<10 <sup>b</sup>	<10	<10
Mass activity <sup>e</sup>	A / mg Pt @ 900 mV <sub>Rt-free</sub>	0.24 <sup>b</sup>	0.44	0.44
Non-Pt catalyst activity per volume of supported catalyst <sup>e,1</sup>	A / cm <sup>3</sup> @ 800 mV <sub>Rt-free</sub>	60 (measured at 0.8 V) <sup>f</sup> 165 (extrapolated from >0.85 V) <sup>f</sup>	300	300

Figure 16 : Objectif du DoE sur le chargement de catalyseur dans les piles à combustible (2011)<sup>[9]</sup>.

L'objectif a donc été fixé à 0,125g<sub>Pt</sub>/kW pour 2017 (soit une quantité de platine environ deux fois plus importante que celle présente dans les pots catalytiques actuels). Il est à noter toutefois que le platine présent dans les piles à combustible n'est pas complètement perdu et peut être recyclée en grande partie à la fin de la vie d'une pile à combustible. Ce recyclage se montre actuellement déjà plus important que pour les pots catalytiques où une bonne partie des platinoïdes est dispersé dans l'environnement ou sur les routes<sup>[10]</sup>.

Toutefois, la réduction de la dépendance au platine reste un enjeu majeur. Différentes solutions ont été proposées pour diminuer la quantité de platine dans les piles à combustible comme le remplacement par d'autres métaux. Cependant des études, comme celle présentée sur la Figure 17, ont montré que parmi les métaux purs le platine présentait les meilleures performances pour la réduction de l'oxygène. C'est pourquoi nous trouvons assez peu de remplacement total du platine mais plus un remplacement partiel ou une nanostructuration comme nous verrons dans la suite de ce mémoire.

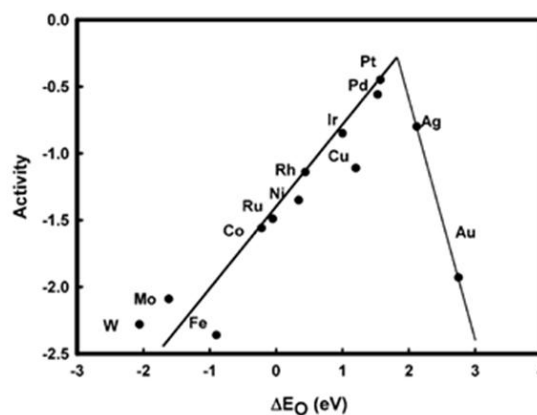


Figure 17 : Activité des différents métaux pour la réduction de l'oxygène<sup>[11]</sup>

De nombreuses autres études, que nous ne décrivons pas ici, ont été réalisées sur la composition de la couche catalytique, sur le chargement optimum de platine et sur le type de support carbone pour obtenir les performances voulues avec le catalyseur actuel constitué de nanoparticules quasi-sphérique de platine.

## C. La nanostructuration des catalyseurs

La nanostructuration est l'une des voies envisagées pour accéder aux objectifs du DoE sur les catalyseurs pour pile à combustible avec l'augmentation de l'activité et la diminution de la quantité de métaux nobles. Elle nous permet notamment un meilleur contrôle de la réaction de réduction de l'oxygène et une augmentation du taux d'utilisation du platine dans les catalyseurs. De plus des géométries et/ou des compositions différentes pourraient conduire à une amélioration de l'activité électro-catalytique et de la quantité de métaux nobles utilisés.

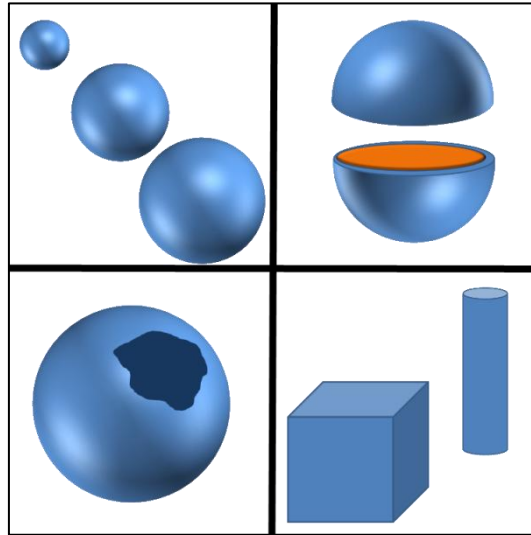


Figure 18 : Schéma des différentes structures de matériaux qui peuvent être organisées à l'échelle nanométrique. Du haut à gauche vers le bas à droite : particules quasi-sphérique de tailles variables, particules de type cœur-coquille, particules creuses, particules aux morphologies particulières (cubes, cylindres, etc...)

Dans cette partie, nous allons présenter un rapide état de l'art de la nanostructuration de catalyseurs métalliques à base de platine pour la réduction de l'oxygène ou pour certaines autres (réduction du méthanol, réduction de la rhodamine B, ...). Nous comparerons l'influence des principaux paramètres (morphologie, composition chimique) sur les propriétés électro-catalytiques de ces matériaux

### C.1. La taille des particules

La réaction de réduction de l'oxygène étant une réaction se produisant à la surface des particules (les réactifs sont chimisorbés sur les sites d'adsorption en surface du catalyseur), l'augmentation de l'activité catalytique devrait s'accroître avec la surface développée. En effet la surface d'une particule sphérique, voir quasi-sphérique, augmente avec le carré de son rayon ( $S_{\text{sphère}} = 4 \cdot \pi \cdot r^2$ ). De son côté, le volume de ce type de particule augmente avec le cube de son rayon ( $V_{\text{sphère}} = 4/3 \cdot \pi \cdot r^3$ ). Augmenter la surface développée tout en réduisant la masse de métal utilisée revient donc à accroître le rapport surface/volume des particules ( $S_{\text{sphère}}/V_{\text{sphère}} = 3/r$ ), donc, réduire leur taille.



Peuckert *et al.* (1986)<sup>[12]</sup> ont montré que l'activité spécifique (courant à 0,9 V/SHE par unité de surface active en platine) était à peu près stable pour les particules dont le diamètre est supérieur à 4 nm et diminuait fortement en dessous de 2-3 nm de diamètre (*cf.* Figure 19).

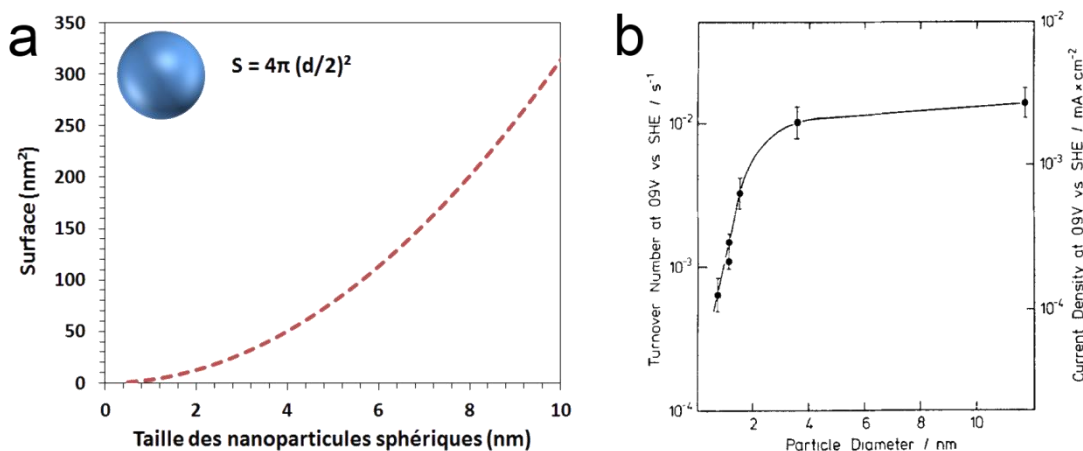


Figure 19 : Evolution (a) des surfaces et (b) de l'activité spécifique<sup>[12]</sup> en fonction de la taille de particules sphériques pleines

Pour atteindre une activité catalytique maximale par unité de masse de platine, il semblerait donc que la taille optimale des particules de platine doit être supérieure à 3 nm de diamètre. Cet optimum d'activité massique a été déterminé expérimentalement par Peuckert *et al.* (1986)<sup>[12]</sup> par un diamètre de 3-5 nm sur les particules de Pt/C (*cf.* Figure 20).

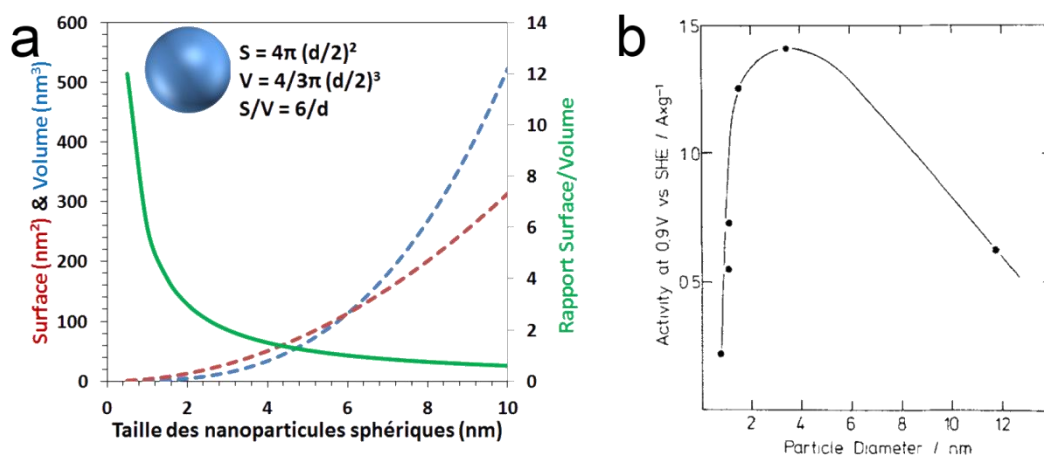


Figure 20 : Evolution (a) du rapport surface/volume et (b) de l'activité massique<sup>[12]</sup> en fonction de la taille des particules sphériques pleines

Ce diamètre optimal pour les nanoparticules quasi-sphériques de platine est bien connu depuis plusieurs décennies et présente une limite qui paraît infranchissable. D'autres études ont montré que cet optimum a aussi été mis en évidence sur les particules de platine dont la morphologie réelle est plutôt généralement considérée comme icosaédrique tronquée (*cf.* Figure 21).

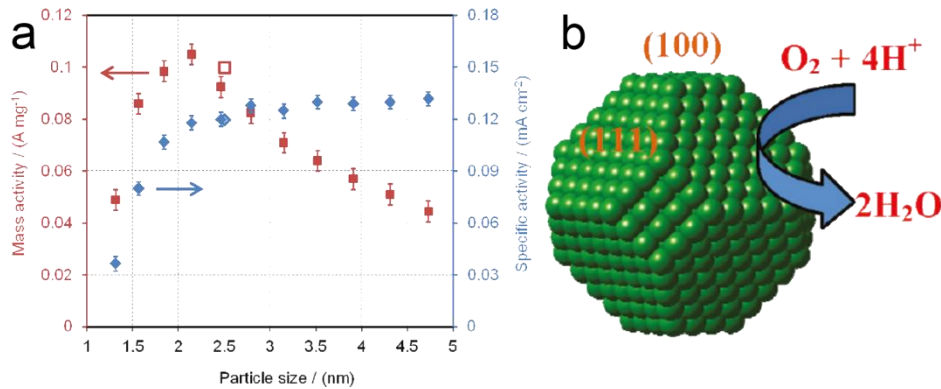


Figure 21 : Activité spécifique et massique sur une particule facettée de platine<sup>[13]</sup>

Des recherches théoriques et expérimentales plus récentes, comme celle de Jia X. Wang *et al.* (2009)<sup>[14]</sup>, ont cependant montré qu'une modification de la géométrie du catalyseur pouvait induire une différence notable de l'activité spécifique.

## C.2. Modification du cœur de la particule

Alors que la surface des particules de catalyseur est utilisée pour les réactions électrochimiques dans la pile à combustible (oxydation de l'hydrogène et réduction de l'oxygène), le cœur de la particule n'est là que pour soutenir cette surface et/ou conduire les électrons.

En effet comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, la catalyse étant une réaction de surface, le cœur des catalyseurs fait diminuer leur rapport surface/volume et pour des tailles de particule supérieure à 3 nm fortement diminuer leur activité massique. On peut alors chercher le cas idéal où tous les atomes de platine constituant la particule se situe en surface et puissent être actif pour la réduction de l'oxygène (*cf.* Figure 22).

Plusieurs études, durant ces vingt dernières années, ont montré qu'il était possible de remplacer ce cœur de particules, jusqu'à alors constitué de platine pur, par un autre métal. Ces particules sont généralement constituées de platine en surface et d'un autre métal en cœur et sont appelées particules cœur-coquille.

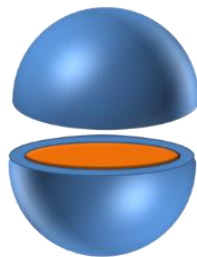


Figure 22 : Schéma d'une particule cœur-coquille

Le premier choix, le plus évident, pour remplacer le platine dans le cœur des catalyseurs est le palladium car il présente de nombreuses similitudes avec le platine sur la cristallinité ( $a_{Pt} = 392$  pm et  $a_{Pd} = 389$  pm) favorisant un dépôt du platine à sa surface, sur l'environnement électronique (même colonne du tableau périodique que le platine). Des groupes de recherche tels que Choi *et al.* (2011)<sup>[15]</sup> ou Humbert *et al.* (2012)<sup>[16]</sup> ont montré des résultats intéressants sur une structure Pt@Pd (platine en coquille et palladium en cœur).

Nous constatons ainsi sur la Figure 23, une augmentation sensible de l'activité par unité de masse du platine pour les catalyseurs Pt@Pd comparé au Pt pur.

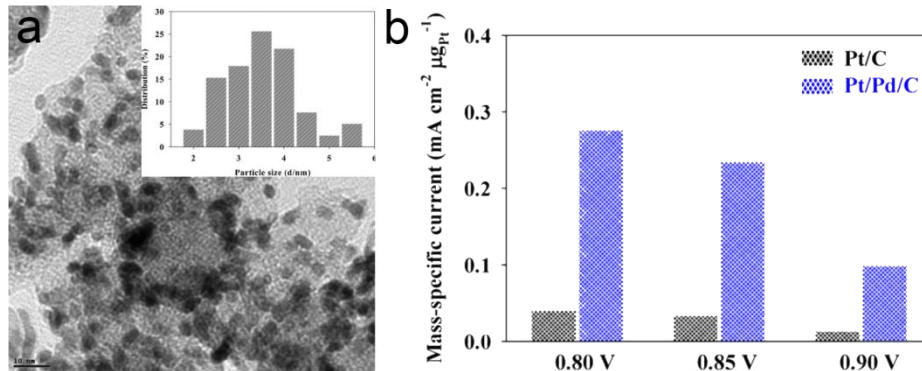


Figure 23 : (a) Image TEM de particules Pt@Pd/C<sup>[15]</sup> et (b) comparaison d'activité spécifique massique pour les particules Pt@Pd/C<sup>[15]</sup>

Cependant même si les résultats obtenus avec le palladium comme cœur de particules se sont révélés très intéressants, cette option pour les catalyseurs dans les PEMFC ne diminue pas réellement le problème de l'abondance limitée des métaux utilisés comme catalyseurs, le palladium étant aussi rare que le platine sur Terre. Sur la base de cette preuve de concept, les chercheurs se sont donc orientés vers d'autres métaux parmi les plus abondants sur Terre (cf. Figure 24).

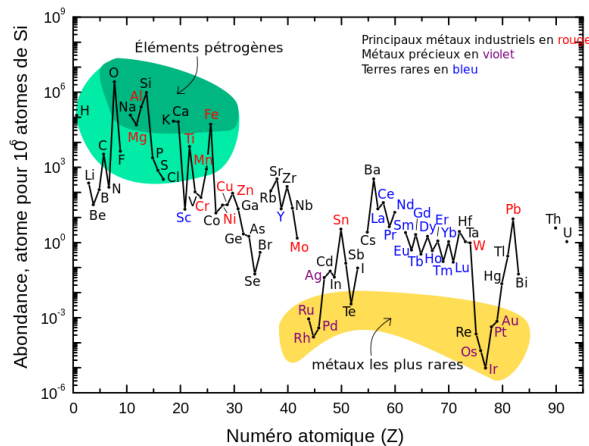


Figure 24 : Abondance des éléments chimiques dans la croûte terrestre externe<sup>3</sup>

Ainsi différentes particules dit "cœur-coquille" ont été synthétisées avec d'autres métaux de transition tels que le Cobalt, le Cuivre, le Nickel, l'Or, le Fer, ...<sup>[17-23]</sup>. De telles particules constituées de platine en coquille et d'un de ces métaux de transition en cœur ont révélé une activité catalytique élevée (cf. Figure 23). Tout comme avec le palladium, l'activité massique a été améliorée avec une diminution importante du platine mais également du coût des catalyseurs avec des métaux de cœur plus abondants.

<sup>3</sup> [http://fr.wikipedia.org/wiki/Abondance\\_des\\_éléments\\_dans\\_la\\_croûte\\_terrestre](http://fr.wikipedia.org/wiki/Abondance_des_éléments_dans_la_croûte_terrestre)

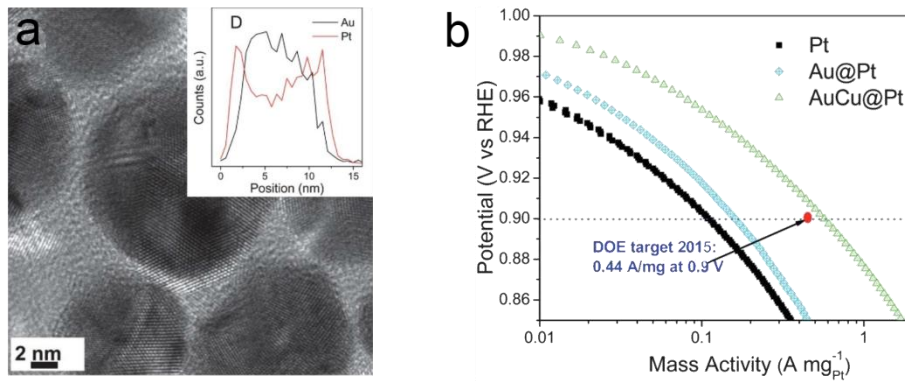


Figure 25 : (a) Image HRTEM et (b) activité massique pour l'ORR de particule Pt@Cu<sup>[24]</sup>

Malgré une taille de particule similaire à celle du catalyseur Pt/C (nanoparticules de platine supportées sur carbone) habituellement utilisé, l'activité spécifique de ces catalyseurs n'a pas été tout à fait identique à ceux-ci. En effet il apparaît que la modification du cœur de la particule a également un impact sur les réactions électro-catalytique qui se produisent à la surface des nanoparticules.

Ainsi Kristian *et al.* (2010)<sup>[17]</sup> a montré qu'en fonction de la méthode de préparation des particules cœur-coquille (comme le pH du mélange de synthèse par exemple), la surface active évolue. On assiste alors à une différence d'activité spécifique venant de la modification de la structure du platine en surface par sa liaison avec le cœur. Reyes *et al.* (2013)<sup>[21]</sup> ont démontré ce changement de structure de la coquille par analyse DRX (*cf.* Figure 26). Ils ont démontré une contraction du réseau cristallin CFC du Pt et une expansion de celui du Co du fait des réseaux cristallins et paramètres de mailles différentes de chacun des métaux.

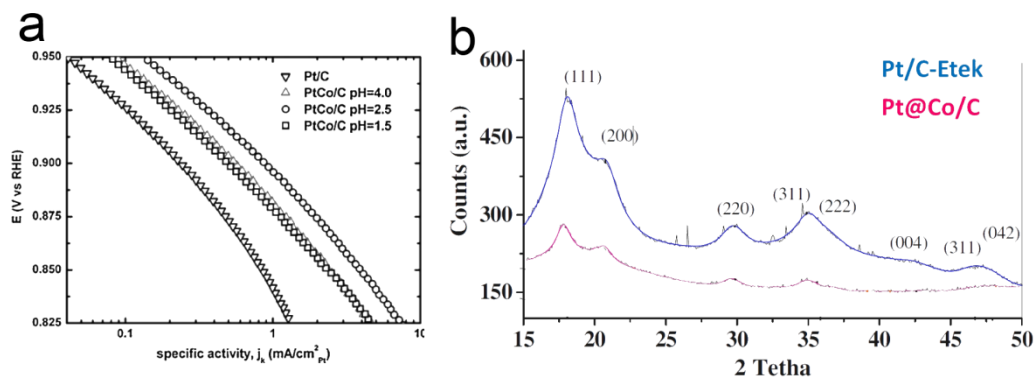


Figure 26 : (a) Activité spécifique de particules Pt@Co en fonction du pH lors de la synthèse<sup>[17]</sup> et (b) Spectre XRD de particule Pt@Co<sup>[21]</sup>.

Cependant les conditions de fonctionnement auxquelles sont soumis les catalyseurs dans la pile à combustible (température, potentiel, pH, ...) peuvent conduire à des problèmes d'instabilité du cœur métallique non-noble. Ainsi la dissolution du cobalt et/ou la diffusion des atomes du cœur vers la coquille qui sont constatés au cours du fonctionnement. Ce dernier, phénomène, attribué à l'effet Kirkendall<sup>[25]</sup>, conduit à une évolution de la surface électro-active durant les tests de vieillissement électrochimiques. Il en ressort quand même que les catalyseurs composés de cœurs à base d'alliages de platine se montrent plus performants qu'un seul métal pur. Parmi toutes les compositions différentes envisageables, il s'est révélé que la meilleure composition était pour les catalyseurs  $Pt_3M$  ou  $Pt_x@Pt_{3-x}M$  ( $M = Co, Ni, Fe, \dots$ ). Ne

sachant pas au préalable quel métal de transition serait le meilleur pour l'application en système pile à combustible les chercheurs ont synthétisé et testé en électrochimie un panel de compositions différentes (cf. Figure 27 et Figure 28).

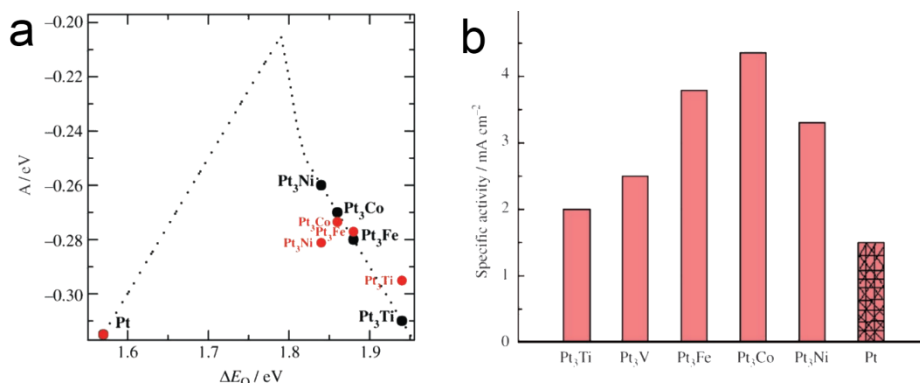


Figure 27 : Activité spécifique théorique (noir) et mesuré (rouge) en fonction du métal associé au platine dans une structure cœur-coquille Pt₃M<sup>[26]</sup>

Ainsi des groupes de recherche, tel que Stamenkovic *et al.* (2010)<sup>[26]</sup> ont montré que l'alliage de composition chimique Pt₃Co présente les meilleures performances pour la réduction de l'oxygène suivi de près par Pt₃Ni. Il est ainsi maintenant possible de disposer de nombreux catalyseur de type Pt₃Co produits à l'échelle commerciale (par exemple : le catalyseur PtCo/C du groupe japonais Tanaka).

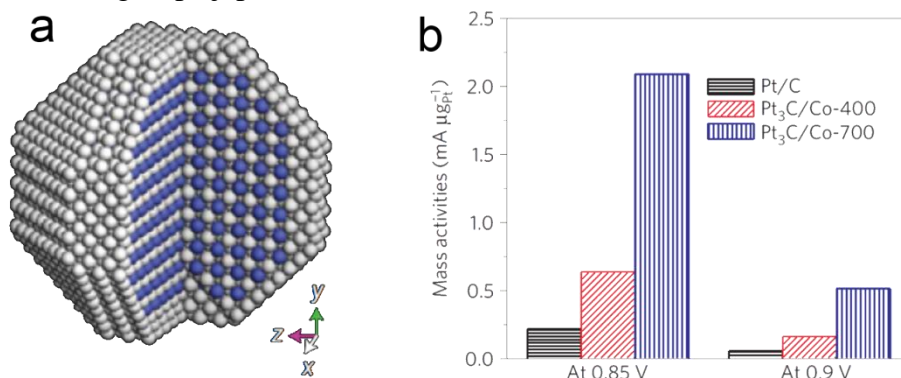


Figure 28 : (a) Structure atomique idéale de particule Pt₃Co cœur-coquille (Pt=blanc, Co=bleu) et (b) activité massique de ces particules en fonction de la température de recuit<sup>[27]</sup>.

Cependant l'influence du métal de cœur sur la surface de platine et les performances sont trop peu connues. C'est pourquoi de nombreux groupes de recherche procèdent par essais comparatifs ou par modélisation en essayant différentes combinaisons de métaux tels que des bimétalliques en coquille, ou des trimétallique en cœur<sup>[24,28]</sup>. La géométrie des particules reste essentiellement la même avec des particules quasi-sphériques.

Nous venons de voir dans ce chapitre comment il est possible de diminuer la quantité de métaux nobles et également augmenter les performances électro-catalytiques. Une autre approche a également été imaginée pour s'affranchir de ce cœur de particule qui ne semble pas être impliqué dans les réactions électro-catalytique. Il s'agit d'éliminer complètement ce cœur pour faire des catalyseurs creux.

### C.3. Elimination du cœur de la particule

Nous avons précédemment montré que le cœur des particules peut être modifié tout en gardant une surface en platine et des performances proches des catalyseurs habituels. Cependant la surface de ces catalyseurs cœur-coquille présente peu d'améliorations notables en termes de surface développée par le platine.

Comme le cœur des particules n'est, à priori, pas directement impliqué dans les réactions électro-catalytiques, des particules creuses peuvent être réalisées par l'élimination complète de ce cœur de particule. Ces particules peuvent posséder une surface développée équivalente aux catalyseurs habituels mais il est également possible d'augmenter la surface de façon importante si l'intérieur de la coquille est également accessible aux réactifs. Ainsi avec cette surface "double", il serait possible d'obtenir une géométrie totalement nouvelle et donc une modification de l'évolution de l'activité électro-catalytique avec la taille des particules. De plus cette élimination du cœur des particules diminue fortement la quantité de métaux nobles et non-nobles des particules et donc, la pollution possible de l'ionomère et de la membrane conductrice cationique par les métaux de transition non-nobles présents sous forme ionique.

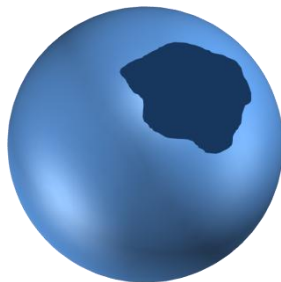
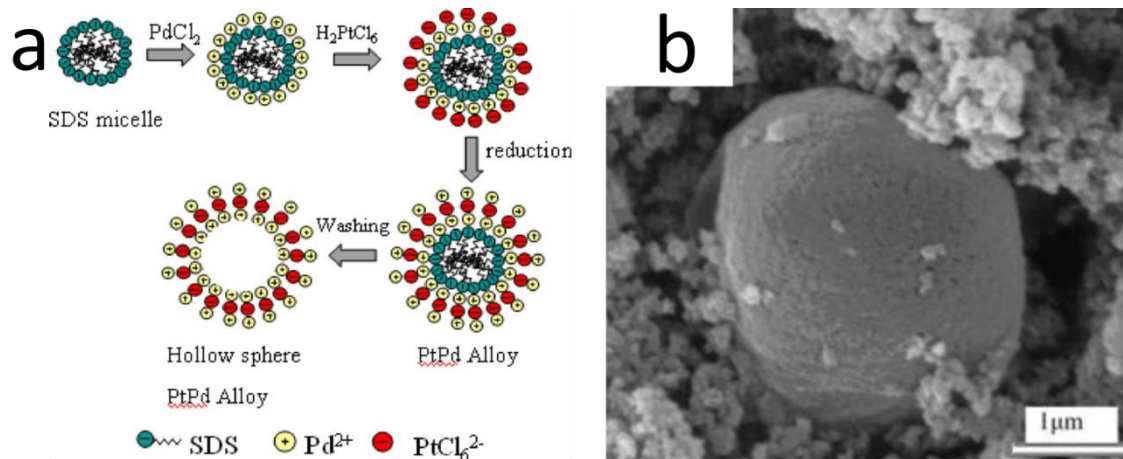


Figure 29 : Schéma d'une particule creuse

L'élimination du cœur des particules est une étape délicate dans le procédé de synthèse de tels catalyseurs car elle dépend du type de cœur utilisé et de la structure de la coquille qui doit être le moins possible altéré par celle-ci. Tout matériau peut en théorie servir de cœur sacrifié si l'on connaît un moyen de l'éliminer des particules. Or l'élimination du cœur des particules a déjà fait l'objet de quelques recherches divulguées dans la littérature.

Aujourd'hui la plupart de ces catalyseurs creux sont utilisés dans des applications biologiques (cages pour la libération de molécule, catalyse de la rhodamine B, administration de médicaments, ...). On commence à les voir apparaître pour les applications énergétiques comme les piles à combustibles de type DMFC et plus récemment PEMFC.

Les premiers cœurs sacrificiels utilisés pour la synthèse de tels catalyseurs ont été des structures moléculaires comme des micelles de SDS (Sodium Dodecyl Sulfate). Cette molécule, possédant une tête polaire hydrophile et une chaîne hydrophobe, disposée en micelle. Elles se sont révélées être un bon support de déposition de platine ou d'alliage de platine. Ainsi Chen *et al.* (2007)<sup>[29]</sup> ou Chu *et al.* (2012)<sup>[30]</sup> ont proposé leur méthode de synthèse par voie polyol d'alliage PtCo et PtPd sur des micelles de SDS (*cf.* Figure 30). Le SDS est ensuite éliminé par nettoyage à l'eau et par traitement thermique.



Avec le développement important des nanotechnologies dans l'électronique un autre cœur sacrifié possible pour les particules creuses est apparu. L'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ , jusqu'à présent utilisé pour les transistors MOS (Metal Oxide Semiconductor), a été utilisé pour la synthèse de catalyseur dans les DMFC (cf. Figure 31). L'avantage de ce type de cœur réside dans la maîtrise de la morphologie des structures par des méthodes utilisées dans l'électronique (lithographie par exemple) et son élimination aisée dans des bains d'acide fluorhydrique. Ainsi certains groupes de recherche ont montré le dépôt de platine ou d'alliage de platine sur un cœur de  $\text{SiO}_2$  puis la création de particules creuses par cette méthode<sup>[31,32]</sup>.

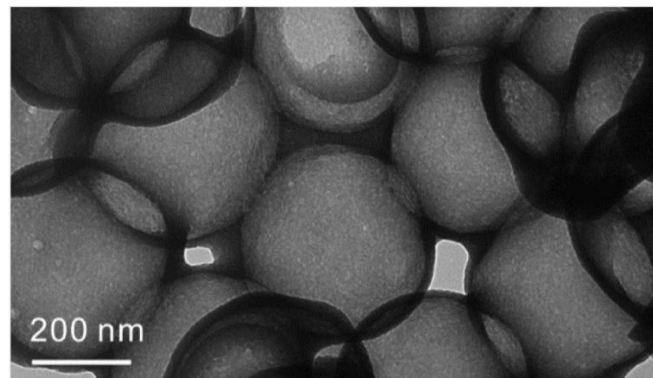


Figure 31 : Image TEM de particules Pt creuses obtenus à partir d'un cœur sacrifié  $\text{SiO}_2$ <sup>[31]</sup>

Au vu des bonnes performances des particules cœur-coquille, que nous avons vu dans le paragraphe précédent, différents groupes de recherche ont voulu réaliser des particules creuses avec des performances équivalentes. Pour cela ils ont repris des métaux pour en faire des cœurs sacrifiés de particule creuse. Parmi ces métaux, l'argent s'est révélé être un bon support pour le dépôt d'un autre métal à sa surface. Il est ensuite possible d'éliminer le cœur d'argent à l'aide de composés nitré ( $-\text{NO}_3$ ). Les premiers catalyseurs à base de cœur sacrificiel en argent étaient réalisés en or (cf. Figure 32) et étaient principalement utilisés dans le domaine médical<sup>[33-35]</sup>.

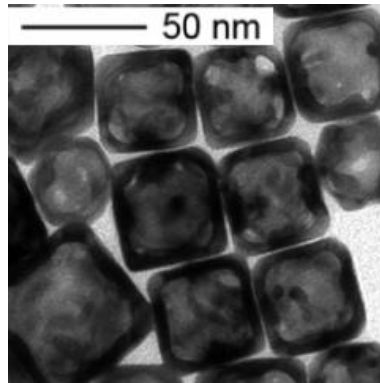


Figure 32 : Image TEM de nanocages d'Or réalisées par élimination d'un cœur d'argent<sup>[33]</sup>

C'est en voyant la facilité de synthèse de nanocubes et nanocages d'or que des travaux ont été initiés pour synthétiser des catalyseurs creux en platine de formes sphériques. La synthèse s'est révélé être identique pour le platine. En effet le dépôt par réduction galvanique avec le cœur d'argent était possible aussi bien avec le platine qu'avec l'or ( $\text{Au}^{5+}/\text{Au}$  (1,52 V vs. RHE) >  $\text{Pt}^{4+}/\text{Pt}$  (1,04 V vs. RHE) >  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  (0,80 V vs. RHE)) avec seulement une différence de vitesse de réaction (cf. Figure 33).

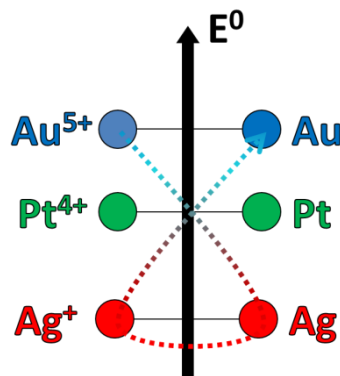


Figure 33 : Schéma de fonctionnement de réaction de réduction galvanique

Cependant la dissolution de l'argent est plus difficile avec le platine car on peut parfois observer un résidu d'argent sur la surface interne de la coquille après son élimination par l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  (cf. Figure 34).

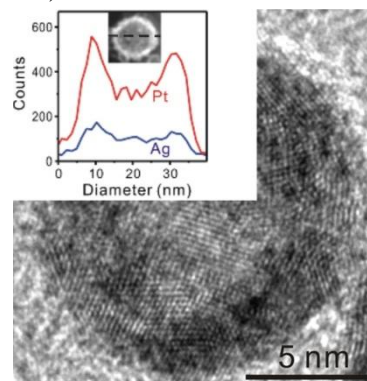


Figure 34 : Image TEM d'une nanosphères creuses Pt réalisé par élimination du cœur d'Ag<sup>[36]</sup>.

Aujourd'hui l'élimination totale de l'argent dans ces particules cœur-coquille Pt@Ag est un problème car il peut gêner son intégration dans les piles à combustible. L'argent encore



présent peut venir réagir avec l'environnement de la couche active, accéder à l'ionomère et la membrane et bloquer les sites cationiques qui servent au transport des protons. De plus les particules réalisées jusqu'à présent sont des particules sphériques vides mais fermées et donc ne possèdent pas de surface accessible par l'intérieur. Néanmoins, on commence à voir apparaître de nombreux tests en électrochimie ou en système pile à combustible (cf. Figure 35) sur ce type de particules. Des performances encourageantes ont été obtenues pour ces particules creuses.

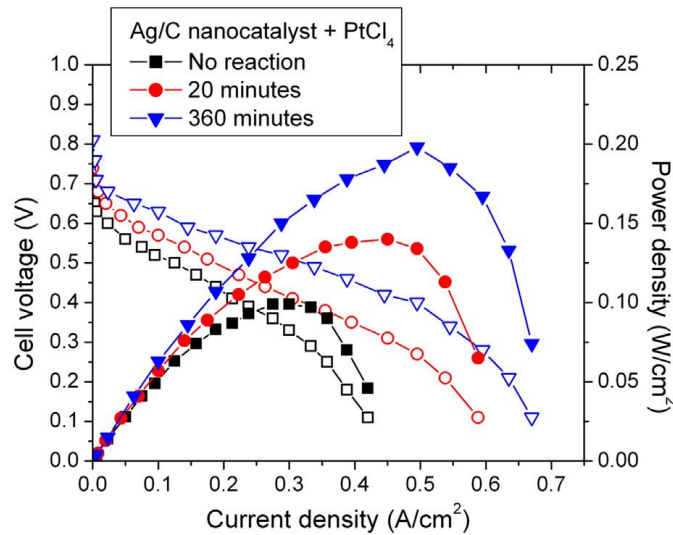


Figure 35 : Courbes de performances (tension/puissance) de catalyseur Pt@Ag creux<sup>[37]</sup>

Enfin, un autre type de cœur sacrifié fait son apparition depuis le début de cette année : le Nickel. Ce dernier précédemment utilisé comme cœur non-sacrificiel dans les particules cœur-coquille a pu être éliminé pour vider les particules de leur cœur. Ainsi des particules creuses de palladium<sup>[38]</sup>, pour l'oxydation de l'acide formique, et de platine<sup>[39]</sup>, pour la réaction de réduction de l'oxygène et l'oxydation de l'hydrogène, ont été réalisées. Ce composé semble être une bonne alternative aux particules creuses car sa formation d'alliage ou de structure complexe avec le platine, déjà bien étudié par la formation de particules cœur-coquille, permet une bonne ouverture de la surface interne de la particule. De plus sa stabilité et sa réactivité avec la catalyse de la réaction de réduction de l'oxygène fait que même si l'élimination n'est pas totale, elle pourrait permettre une amélioration des catalyseurs. Aujourd'hui les premiers résultats obtenus avec la réduction de l'oxygène (cf. Figure 36) sont meilleures qu'avec les catalyseurs habituels (Pt/C et PtNi/C) en terme de surface active et d'activité électro-catalytique<sup>[39]</sup>. Cependant le protocole conduisant à l'élimination du nickel, même si elle semble bien maîtrisée par les groupes de recherche qui ont présenté ces travaux, n'est pas très clairement détaillé.

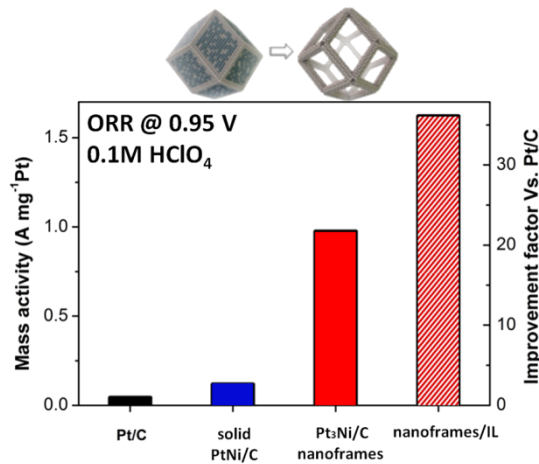


Figure 36 : Activité massique mesurée à 0,95V vs RHE du catalyseur Pt<sub>3</sub>Ni creux comparé au Pt/C<sup>[39]</sup>

Les particules creuses, que nous venons de voir, présentent un intérêt croissant en raison de leur faible densité et de leurs grandes surfaces développées. Cependant des améliorations sont encore à apporter en termes de stabilité et principalement d'élimination du cœur sacrificiel.

Nous venons de voir les différents types de cœur que l'on peut sacrifier pour obtenir une particule creuse. Cependant il est aussi à noter que la plupart de ses cœurs peuvent présenter des géométries différentes et donc modifier la géométrie du catalyseur (cube, tube, dendrites, ...).

#### C.4. Changement de géométrie

Comme nous venons de le voir dans les sections précédentes, le cœur de la particule électro-catalytique peut être modifié ou éliminé. Cependant nous avons pu le remarquer la géométrie des particules restent sensiblement les mêmes hormis un changement de diamètre. Ainsi en parallèle des recherches portant sur le changement du cœur des particules, des recherches ont été orientées vers d'autres géométries, en vue d'augmenter la surface développée, l'activité électro-catalytique et de réduire la quantité de métal noble.

L'activité catalytique dépend de la surface développée par la particule, de par sa surface active, on peut donc penser à différentes géométries qui offriraient plus de surface développée. De plus, si on regarde la quantité de métaux présents dans les particules, il est essentiel de rechercher un rapport surface/volume important. La particule sphérique a été très développée car elle présente une certaine facilité de synthèse mais c'est la géométrie qui présente le plus faible rapport surface/volume. A titre d'exemple une particule sphérique et une particule cubique avec la même quantité de métaux, donc un volume identique, on obtient une surface plus importante pour le cube ( $S_{\text{cube}}/S_{\text{sphère}} \approx 1,24$  pour  $V_{\text{cube}} = V_{\text{sphère}}$ ) ce qui montre le bénéfice que nous pourrions attendre avec de nouvelles géométries.

Un article de Gasteiger et Marković (2009)<sup>[40]</sup> illustre de manière schématique l'augmentation d'activité que l'on peut espérer avec la nanostructuration. Ils considèrent ainsi que malgré une surface par unité de masse faible de catalyseur Pt-bulk, certaines particules de catalyseurs de grande taille mais présentant des plans cristallins mieux définis auraient une fréquence de renouvellement (ou "*turnover frequency*" en anglais) importantes et même plus importantes que les nanoparticules de platine pleine (cf. Figure 37). C'est pourquoi ils concluent sur le fait qu'il ne faut pas nécessairement rechercher à avoir des particules les plus petites possibles pour les catalyseurs. Ces particules doivent être, si possible, constituées d'une organisation et d'une géométrie permettant d'offrir une plus grande surface électrochimiquement active avec un plus grand "*turnover frequency*". Nous pouvons également observer une amélioration des performances des catalyseurs non nobles au cours de ces dernières années, les performances s'approchant de celles des nanoparticules de platine, avec néanmoins encore des problèmes d'encombrement stériques qui limitent fortement leur utilisation, notamment à de fortes densités de courant.

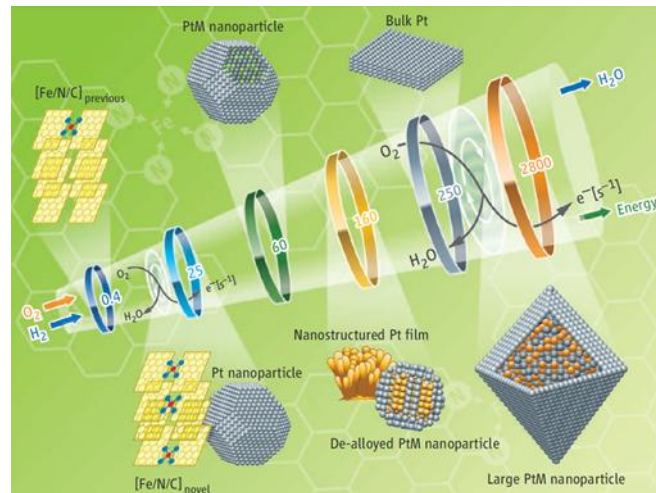


Figure 37 : Evolution du turnover frequency avec la géométrie des particules<sup>[40]</sup>.

D'autres équipes de recherche ont également voulu connaître l'influence de la géométrie sur les performances catalytiques et ont donc réalisés différentes géométries par synthèse. Pour ce faire, plusieurs méthodologies existent et ont été mise en œuvre en place en fonction de la géométrie que l'on souhaite réalisé.

L'une des méthodes de réalisation de nouvelles géométries par synthèse chimique réside dans l'adjonction d'additifs à la synthèse tel que des agents de blocage (ou "capping agent" en anglais). Ces derniers permettent une croissance préférentielle des particules lors de leur formation dans une direction ou un plan cristallin donné. Ainsi on peut obtenir des géométries non-sphériques où la croissance aurait été menée concomitant dans toutes les directions. Maksimuk *et al.* (2006)<sup>[41]</sup> ont démontré cette croissance directionnelle contrôlée en réalisant des tripodes 2D de platine par l'utilisation d'un agent de blocage, l'hexadécylamine (HDA) dans la synthèse polyol.

Plusieurs choix s'offrent alors en termes de direction à choisir. Par exemple si l'on contrôle la croissance de façon unidirectionnelle on peut obtenir des nanotubes<sup>[42,43]</sup>. De même si le support carbone est également de géométrie différente le résultat de la croissance directionnelle contrôlée donne des résultats étonnants. Comme les nanoaiguilles présentées par Elvington *et al.* (2012)<sup>[44]</sup> qui ont montré une activité spécifique supérieure à celle des particules sphérique de platine malgré une surface active plus faible (*cf.* Figure 38).

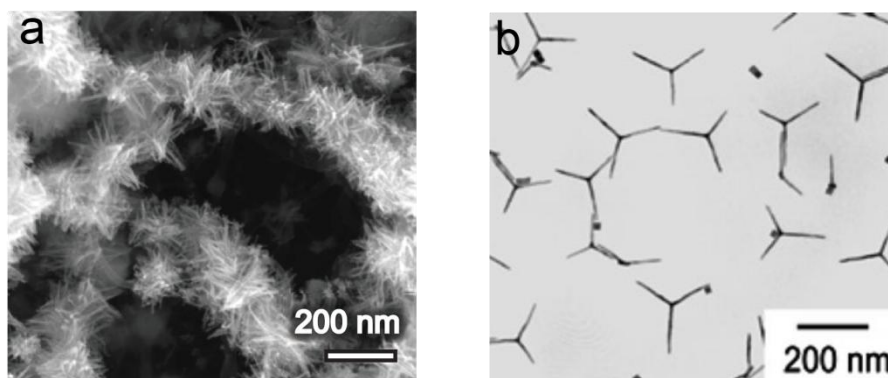


Figure 38 : Image TEM de nanoaiguilles de Pt<sup>[44]</sup> sur nanotubes de carbone et de tripodes de Pt<sup>[41]</sup>.

Différents agent de blocage sont identifiés et disponibles mais les plus utilisés sont l'hydrazine ( $N_2H_4$ )<sup>[44]</sup>, le sulfure de sodium ( $Na_2S$ )<sup>[33,34]</sup>, l'hexadécylamine (HDA)<sup>[41]</sup> ou le polyvinylpyrrolidone (PVP)<sup>[45-49]</sup>.

L'argent, dont nous avons déjà vu l'intérêt pour la réalisation de cœur sacrificiel pour les particules sphériques creuses, est également très facilement structurable avec des additifs chimiques comme le  $Na_2S$  ou le PVP. Cette méthode est déjà bien connue et peut permettre de changer la morphologie des nanoparticules de platine en réalisant des particules creuses à partir de ces particules structurées d'argent. La géométrie du cœur, ici l'argent, peut-être plus aisé que celui du matériau de la coquille. Des cubes, des prismes, des tubes ou des dendrites peuvent être réalisés avec l'argent (*cf.* Figure 39). Ensuite un simple dépôt du platine et élimination de l'argent par les mêmes techniques que nous avons vu précédemment permet d'obtenir une nouvelle géométrie de particules creuses de platine.

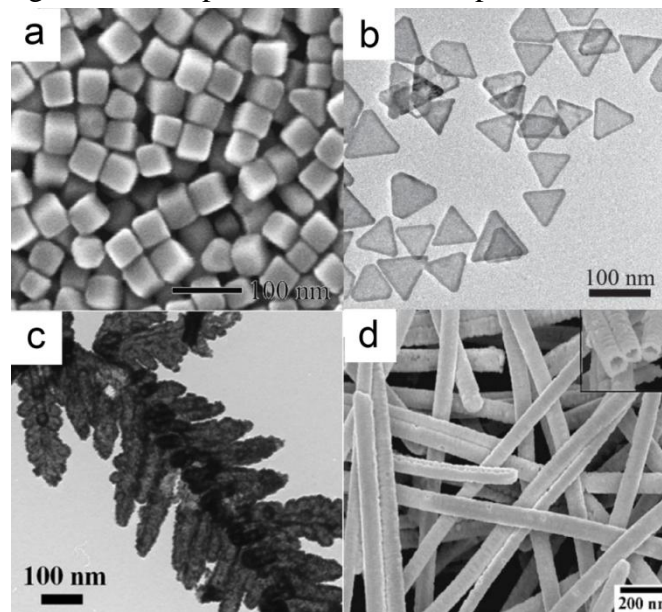


Figure 39 : Image TEM de (a) nanocubes d'Ag<sup>[47]</sup>, (b) nano-prisme à base triangulaire d'Ag<sup>[50]</sup>, (c) nano-dendrites de Pt creux<sup>[51]</sup>, (d) nanotubes de Pt<sup>[42]</sup>.

Une autre méthode de synthèse de nouvelle géométrie réside dans l'utilisation de matrices pour la croissance de structures de platine. Le principe est le dépôt de platine par la réduction de sels de platine dans cette matrice. Ensuite la matrice est éliminée pour ne laisser que le platine qui a été structuré. Cela revient à faire le "négatif" de la matrice avec le platine afin d'obtenir la forme désirée.

On trouve deux sortes de matrice : les "*soft-templates*" (ou matrice molle) utilisant des molécules principalement organiques en solution ou les "*hard-templates*" (ou matrice dure) utilisant des matériaux poreux solides.

L'utilisation de "*soft-templates*" n'est mise en œuvre que lors de synthèse chimique des particules de platine. Le sel de platine s'insère dans la matrice, elle-même dispersé dans un solvant. Puis le sel est réduit directement dans la matrice pour obtenir une croissance contrôlée par la géométrie interne de la matrice. Les molécules amphiphiles, possédant une extrémité hydrophile et une autre hydrophobe, font de bons "*soft-templates*" car elles peuvent

prendre des formes différentes en fonction du solvant que l'on utilise (micelle, planaire, ...). Les chercheurs utilisent souvent le cetyl triméthylammonium bromide (CTAB), comme Song *et al.* (2007)<sup>[52]</sup> qui a réalisé des pelotes de nanofils de platine en utilisant le CTAB et la non-miscibilité de solvant (eau/chloroforme) (*cf.* Figure 40).

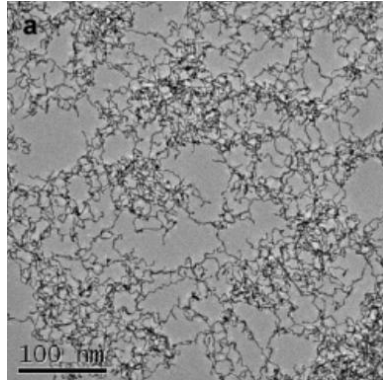


Figure 40 : réseau de nanofils de Pt<sup>[52]</sup>

L'autre sorte de matrice, "*hard-template*", est souvent utilisée dans le dépôt physique ou électrochimique du platine. Il s'agit d'un matériau solide (polymère, silice, zéolithes, ...) contenant des pores dans lequel le platine s'insérera pour prendre la forme "négative" de la matrice. Le platine croîtra à travers cette matrice épousant ces formes. Enfin son élimination par dissolution ou "démoulage" libérera le platine "moulé" selon la géométrie imposée. Par cette méthode, il est possible d'obtenir des fils ou tubes de platine présentant une très bonne surface développée.

Le platine peut être déposé dans cette matrice par plusieurs méthodes. La méthode électrochimique, comme celle utilisée par G. Sibiude (2011)<sup>[53]</sup> permet d'utiliser directement un sel de platine pour faire croître le platine dans la matrice, elle-même supportée sur une GDL. Il a ainsi obtenu des nanofils de platine au travers d'une matrice polycarbonate (*cf.* Figure 41 b). Les méthodes physico-chimiques comme le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou l'*atomic layer deposition* (ALD) présentées par F. Lazar *et al.* (2012)<sup>[54]</sup> et S. Galbiati *et al.* (2014)<sup>[55]</sup> déposent le métal dans un oxyde d'alumine anodisé. Après élimination de cet oxyde, il est ainsi obtenu un réseau de nanotubes de platine n'ayant aucun support carbone nécessaire (*cf.* Figure 41 a) et présentant des performances prometteuses pour les piles à combustible PEM. Ces différentes méthodes de dépôt sont assez générales et peuvent être adaptées à tout autre métal.

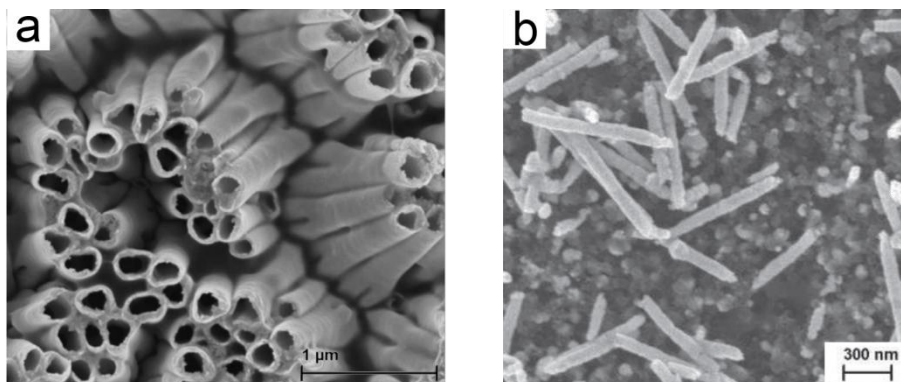


Figure 41 : Réalisation de (a) nanotubes de Pt par ALD<sup>[55]</sup> et de (b) nanofils de Pt par électrodéposition<sup>[53]</sup>

En plus d'augmenter la surface développée du platine et d'éventuellement faire évoluer son "turnover frequency", le changement de géométrie peut avoir un effet sur la cristallinité du platine. Or, les plans cristallins des particules vont avoir un effet direct sur l'activité électro-catalytique des particules. En effet pour chaque plan cristallin, nous pouvons avoir une distance interatomique entre deux atomes voisins de platine différents et comme nous avons pu le voir précédemment avec les cœur-coquille, la modification du paramètre de maille du platine modifie l'activité électro-catalytique

Le platine cristallisant dans une maille cubique face centrée (CFC), les plans présentant une distance interatomique proche de celle du dioxygène sont les plans (111), (110) et (100) ( $d_{O_2} = 292$  pm,  $d_{Pt [220]} = 277$  pm). Ces trois plans sont donc tous à même de réduire le dioxygène de manière équivalente.

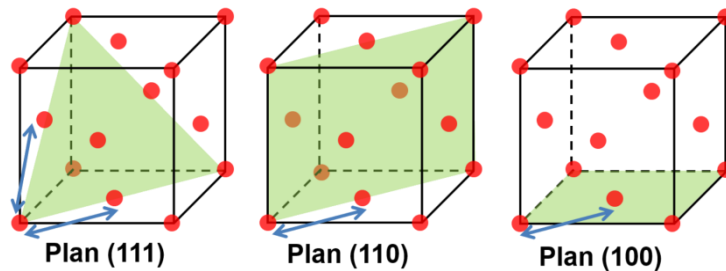


Figure 42 : Plan cristallin dans une maille cristalline de platine (CFC)

Cependant ce n'est pas toujours le cas. Markovic *et al.* (2001)<sup>[56]</sup> ont montré que dans un électrolyte acide, comme  $H_2SO_4$  dilué, le plan cristallin le plus actif est le (110) ( $Activité_{(111)} < Activité_{(100)} < Activité_{(110)}$ ).

Dans l'objectif d'obtenir la meilleure activité possible, des cubes de platine avec des plans cristallins bien définis sur chaque face du cube ont été synthétisés par ajout d'additif dans la solution<sup>[33,57,58]</sup>. Une autre méthode est celle présentée par Tian *et al.* (2007)<sup>[59]</sup> consiste à venir facetter une particule sphérique pour augmenter son activité électro-catalytique.

La synthèse de nouvelle géométrie de particules de platine peut également présenter un autre avantage. Certaines des différentes géométries que nous avons pu voir se révèlent être de taille importante (10 à 100 fois les particules Pt/C habituelles). La taille importante des particules permet de s'affranchir de certains mécanismes de dégradation identifiés plus haut. Ces "grosses" particules présentent également l'avantage de pouvoir favoriser des contacts électriques directs entre les particules. Le noir de carbone, utilisé comme support pour les nanoparticules de catalyseur n'est plus indispensable dans la couche active.

Cette indépendance vis-à-vis du carbone support va également améliorer le vieillissement des catalyseurs dans les piles à combustible. Jusqu'à présent le carbone support pouvait être corrodé par l'oxygène entraînant ainsi une perte de carbone ainsi que du catalyseur déposé dessus<sup>[8]</sup>.

La structure dendritique creuse de platine présentée précédemment et mise en place par Zhang *et al.* (2013)<sup>[51]</sup> peut permettre le dépôt direct de ce catalyseur sur la GDL. Ils ont ainsi vérifiés que cette structure sans carbone support présentait une meilleure stabilité de la surface active lors d'un vieillissement en électrode tournante (*cf.* Figure 43).

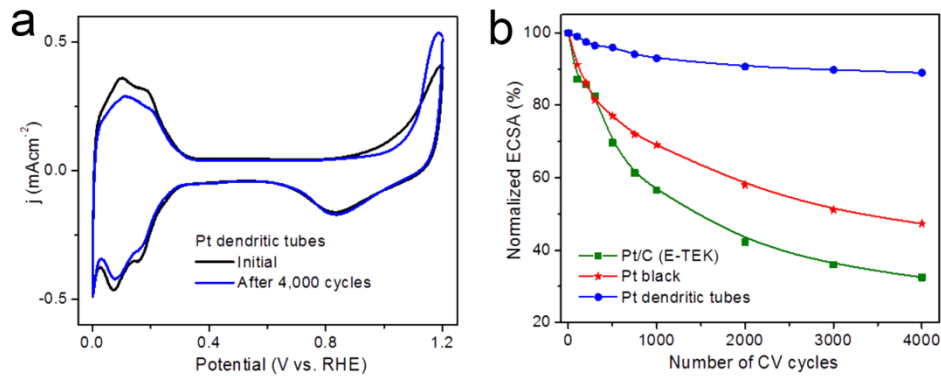


Figure 43 : Evolution de la surface active ECSA avec 4000 cycles sur des catalyseurs Pt@Ag creux dendritiques sans support carbone<sup>[51]</sup>.

Nous venons de voir dans cette partie les nouvelles géométries présentées dans la littérature ainsi que leur amélioration pour la réaction de réduction de l'oxygène. A l'heure actuelle très peu de ces géométries ont été testées jusqu'à l'échelle du système pile à combustible et beaucoup demandent encore des améliorations de synthèse. Cependant la surface développée, l'activité électro-catalytique et la stabilité apportée par ces géométries sont très prometteuses.

## D. Stratégie de recherche



Ce chapitre a permis de mettre en lumière les principaux problèmes liés aux catalyseurs dans la pile à combustible PEM. Nous avons vu qu'il est nécessaire de diminuer la quantité de métaux nobles tout en gardant une très bonne performance électro-catalytique.

Pour atteindre un tel objectif, la nanostructuration peut apporter des solutions de par la diminution de platine utilisé ou de son remplacement partiel par un autre métal moins coûteux. Différentes solutions sont envisageables, les plus prometteuses étant des particules cœur-coquille, des particules creuses ou des particules présentant de nouvelles géométries parfaitement contrôlée.

Toutefois la plupart des catalyseurs, que nous avons présentés précédemment, n'a été que synthétisé ou testé en système trois électrodes sans test à plus grande échelle. Il est à noter que l'intégration en système pile à combustible est assez compliqué et peut être freiné par un manque de moyen, par manque de temps, par les problèmes de stabilité du catalyseur (ex : dissolution du Co), par quantité produite insuffisante, ...

Le but de ce travail est d'aller, autant que possible, jusqu'à l'intégration des catalyseurs que nous aurons synthétisé dans un système et des conditions de fonctionnement proches des applications réelles.

Nous avons sélectionné parmi les catégories précédentes, des structures qui nous ont paru intéressantes. Nous sommes ainsi partis de catalyseurs très connus dans la littérature et l'industrie que sont les particules cœur-coquilles jusqu'à des géométries et des synthèses nouvelles présentant un faible degrés de maturité. Nous avons porté notre choix principalement sur des structures synthétisées par voie chimique car la voie physique tels que la synthèse dans une "*hard-template*" a déjà été bien étudiée dans le laboratoire et portée jusqu'à la pile à combustible<sup>[53,55]</sup>.

Pour chaque catalyseur que nous avons sélectionné, nous avons suivi les mêmes étapes de développement afin de permettre le passage de ces catalyseurs jusqu'au système pile à combustible.

- **Méthode de synthèse des catalyseurs nanostructurés** a été la plupart du temps tirée directement de la littérature ou grandement inspirée de celle-ci. Il a fallu acquérir pour tous les catalyseurs le savoir-faire et la technicité des synthèses proposées.

- **Des tests de caractérisation électrochimique** ont été réalisés en utilisant diverses montages à trois électrodes (électrode tournante, demi-pile, ...) afin de vérifier les résultats donnés par l'état de l'art et de comparer nos différents catalyseurs ensemble. C'est à ce niveau que la majorité des publications scientifiques a arrêtées le développement de leur catalyseur.

- **Une mise à l'échelle** nécessaire pour produire par synthèse suffisamment de catalyseur pour fabriquer une ou plusieurs électrodes pour pile à combustible. Cette étape a le plus souvent été réalisée directement lors de la synthèse des catalyseurs en augmentant les quantités de réactif utilisé.

- **La réalisation d'AME** a été réalisée en déposant nos catalyseurs dans une couche active et assemblée avec les autres éléments de la pile à combustible (membrane et couche de diffusion). Ces A.M.E. ont ainsi pu être mises en place dans des systèmes pile à combustible.
- **Des tests en conditions réelles de fonctionnement dans une pile à combustible PEM** ont été réalisés sur des bancs de tests et de caractérisation afin d'évaluer les vraies performances et le vieillissement des catalyseurs dans l'environnement global de la pile.

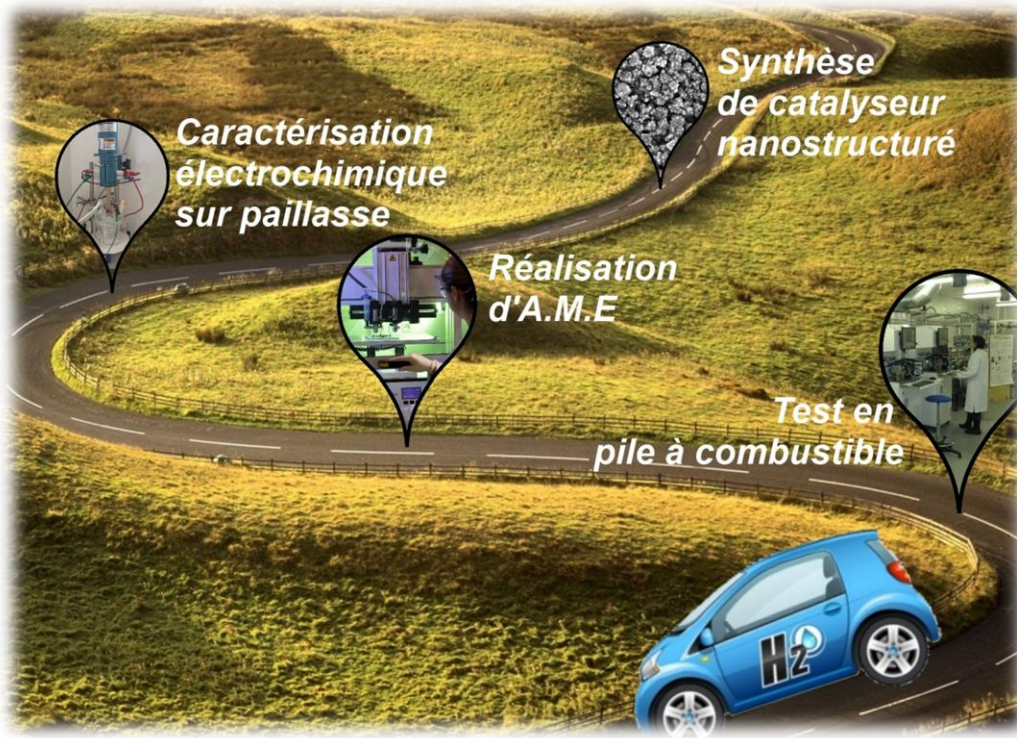


Figure 44 : Etapes de notre développement pour un catalyseur

La suite de la présentation de ces travaux se présente sous la forme de trois chapitres correspondant aux grands axes de la démarche mise en place.

Le chapitre 2 présente l'ensemble des moyens et des méthodes mise en œuvre pour la préparation des catalyseurs et leur caractérisation pour les amener jusqu'à la réalisation d'A.M.E.

Le chapitre 3 rassemble les résultats obtenus sur les catalyseurs que nous avons synthétisés et caractérisés. La première partie étant consacrée aux catalyseurs de type cœur-coquilles et la deuxième aux catalyseurs creux.

Le chapitre 4 est dédié à la présentation des méthodes de caractérisations et des résultats obtenus sur le système pile à combustible en conditions réelles de fonctionnement.



# Bibliographie

- [1]. More, K. L. *DOE Hydrogen Program - Microstructural Characterization of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC) Membrane Electrode Assemblies (MEAs)*. 1033–1038 (2005).
- [2]. James, B. & Spisak, A. Mass Production Cost Estimation of Direct H<sub>2</sub> PEM Fuel Cell Systems for Transportation Applications: 2012 Update. *Rep. by Strateg. Anal. Inc., under ...* 1–62 (2012). at [http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/sa\\_fc\\_system\\_cost\\_analysis\\_2012.pdf](http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/sa_fc_system_cost_analysis_2012.pdf)
- [3]. IPHE (International Partnership for Hydrogen and Fuel Cells in the Economy). FUEL CELL COST ANALYSIS SUMMARY Based on a study conducted during 2007 and 2008 among contributing members of the International Partnership for Hydrogen and Fuel Cells in the Economy. 1–15 (2008).
- [4]. Ilic, B., Czaplewski, D. & Blough, J. Preparation and characterization of platinum black electrodes. *J. Mater. Sci.* **5**, 3447–3457 (2000).
- [5]. Ralph, T. Proton exchange membrane fuel cells. *Platin. Met. Rev.* **41**, 102–113 (1997).
- [6]. Mukerjee, S. Particle size and structural effects in platinum electrocatalysis. *J. Appl. Electrochem.* **20**, 537–548 (1990).
- [7]. Mazumder, V., Chi, M., More, K. L. & Sun, S. Core / Shell Pd / FePt Nanoparticles as an Active and Durable Catalyst for the. *J. Am. Chem. Soc.* **5**, 7848–7849 (2010).
- [8]. Vion-dury, B., Chatenet, M. & Guetaz, L. Mécanismes de vieillissement des électrocatalyseurs de pile à combustible de type PEMFC. (2011).
- [9]. Department of Energy. *Fuel Cells Technical Plan*. (2011).
- [10]. Zereini, F. *et al.* Platinum and rhodium concentrations in airborne particulate matter in Germany from 1988 to 1998. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 1996–2000 (2001).
- [11]. Nørskov, J. K., Rossmeisl, J., Logadottir, A. & Lindqvist, L. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *J. Phys. Chem. B* **108**, 17886–17892 (2004).
- [12]. Peuckert, M., Yoneda, T., Dalla Betta, R. A. & Boudart, M. Oxygen reduction on small supported platinum particles. *J. Electrochem. Soc.* **133**, 944–947 (1986).
- [13]. Shao, M., Peles, A. & Shoemaker, K. Electrocatalysis on platinum nanoparticles: particle size effect on oxygen reduction reaction activity. *Nano Lett.* **11**, 3714–9 (2011).

- [14]. Wang, J. X. *et al.* Oxygen reduction on well-defined core-shell nanocatalysts: particle size, facet, and Pt shell thickness effects. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 17298–302 (2009).
- [15]. Choi, I., Ahn, S. H., Kim, J. J. & Kwon, O. J. Preparation of Ptshell–Pdcore nanoparticle with electroless deposition of copper for polymer electrolyte membrane fuel cell. *Appl. Catal. B Environ.* **102**, 608–613 (2011).
- [16]. Humbert, M. P., Smith, B. H., Wang, Q., Ehrlich, S. N. & Shao, M. Synthesis and Characterization of Palladium–Platinum Core–Shell Electrocatalysts for Oxygen Reduction. *Electrocatalysis* **3**, 298–303 (2012).
- [17]. Kristian, N., Yu, Y., Lee, J.-M., Liu, X. & Wang, X. Synthesis and characterization of Cocore–Ptshell electrocatalyst prepared by spontaneous replacement reaction for oxygen reduction reaction. *Electrochim. Acta* **56**, 1000–1007 (2010).
- [18]. Godínez-Salomón, F., Hallen-López, M. & Solorza-Feria, O. Enhanced electroactivity for the oxygen reduction on Ni@Pt core-shell nanocatalysts. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 14902–14910 (2012).
- [19]. Li, X., Liu, J., He, W., Huang, Q. & Yang, H. Influence of the composition of core-shell Au-Pt nanoparticle electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *J. Colloid Interface Sci.* **344**, 132–6 (2010).
- [20]. Lin, R. *et al.* Synthesis and application of core-shell Co@Pt/C electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources* **223**, 190–198 (2013).
- [21]. Reyes-Rodríguez, J. L., Godínez-Salomón, F., Leyva, M. a. & Solorza-Feria, O. RRDE study on Co@Pt/C core-shell nanocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 12634–12639 (2013).
- [22]. Ammam, M. & Easton, E. B. PtCu/C and Pt(Cu)/C catalysts: Synthesis, characterization and catalytic activity towards ethanol electrooxidation. *J. Power Sources* **222**, 79–87 (2013).
- [23]. Luo, J. *et al.* Design and electrochemical characterization of ternary alloy electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *J. Electroanal. Chem.* **688**, 196–206 (2013).
- [24]. Yang, J., Chen, X., Yang, X. & Ying, J. Y. Stabilization and compressive strain effect of AuCu core on Pt shell for oxygen reduction reaction. *Energy Environ. Sci.* **5**, 8976 (2012).
- [25]. Dubau, L. *et al.* Probing the structure, the composition and the ORR activity of Pt<sub>3</sub>Co/C nanocrystallites during a 3422h PEMFC ageing test. *Appl. Catal. B Environ.* **142-143**, 801–808 (2013).
- [26]. Stamenkovic, V. *et al.* Changing the activity of electrocatalysts for oxygen reduction by tuning the surface electronic structure. *Angew. Chemie* **45**, 2897–901 (2006).

- [27]. Wang, D. *et al.* Structurally ordered intermetallic platinum-cobalt core-shell nanoparticles with enhanced activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts. *Nat. Mater.* **12**, 81–7 (2013).
- [28]. Kuttiyiel, K. a. *et al.* Pt monolayer on Au-stabilized PdNi core-shell nanoparticles for oxygen reduction reaction. *Electrochim. Acta* **110**, 267–272 (2013).
- [29]. Chen, G. *et al.* Facile Synthesis of Co–Pt Hollow Sphere Electrocatalyst. *Chem. Mater.* **19**, 1840–1844 (2007).
- [30]. Chu, Y.-Y., Wang, Z.-B., Jiang, Z.-Z., Gu, D.-M. & Yin, G.-P. Facile synthesis of hollow spherical sandwich PtPd/C catalyst by electrostatic self-assembly in polyol solution for methanol electrooxidation. *J. Power Sources* **203**, 17–25 (2012).
- [31]. Kwak, J.-A., Lee, D. K. & Jang, D.-J. Facile fabrication of platinum nanobubbles having efficient catalytic degradation performances. *Appl. Catal. B Environ.* **142-143**, 323–328 (2013).
- [32]. Atae-Esfahani, H. *et al.* Mesoporous Metallic Cells: Design of Uniformly Sized Hollow Mesoporous Pt-Ru Particles with Tunable Shell Thicknesses. *Small* **9**, 1047–1051 (2012).
- [33]. Lu, X. *et al.* Fabrication of cubic nanocages and nanoframes by dealloying Au/Ag alloy nanoboxes with an aqueous etchant based on Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> or NH<sub>4</sub>OH. *Nano Lett.* **7**, 1764–1769 (2007).
- [34]. Skrabalak, S. E., Au, L., Li, X. & Xia, Y. Facile synthesis of Ag nanocubes and Au nanocages. *Nat. Protoc.* **2**, 2182–90 (2007).
- [35]. Skrabalak, S. *et al.* Gold nanocages: synthesis, properties, and applications. *Accounts Chem. ...* **41**, 1587–1595 (2008).
- [36]. Kim, M. R., Lee, D. K. & Jang, D.-J. Facile fabrication of hollow Pt/Ag nanocomposites having enhanced catalytic properties. *Appl. Catal. B Environ.* **103**, 253–260 (2011).
- [37]. Koh, J.-H., Abbaraju, R., Parthasarathy, P. & Virkar, A. V. Design and synthesis of degradation-resistant core-shell catalysts for proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources* **261**, 271–277 (2014).
- [38]. Ren, M. *et al.* Lattice contracted Pd-hollow nanocrystals: Synthesis, structure and electrocatalysis for formic acid oxidation. *J. Power Sources* **246**, 32–38 (2014).
- [39]. Chen, C. *et al.* Highly Crystalline Multimetallic Nanoframes with Three-Dimensional Electrocatalytic Surfaces. *Sciencexpress* **1** (2014).
- [40]. Gasteiger, H. a & Marković, N. M. Just a Dream—or Future Reality? *Science (80-. )*. **324**, 48–9 (2009).

- [41]. Maksimuk, S., Teng, X. & Yang, H. Planar tripods of platinum: formation and self-assembly. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 4660–4663 (2006).
- [42]. Bi, Y. & Lu, G. Control growth of uniform platinum nanotubes and their catalytic properties for methanol electrooxidation. *Electrochem. commun.* **11**, 45–49 (2009).
- [43]. Alia, S. M. *et al.* Porous Platinum Nanotubes for Oxygen Reduction and Methanol Oxidation Reactions. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 3742–3746 (2010).
- [44]. Elvington, M. C. & Colón-Mercado, H. R. Pt and PtNi “Needle” Electro-catalysts on Carbon Nanotubes with High Activity for the ORR. *Electrochem. Solid-State Lett.* **15**, K19–K22 (2012).
- [45]. Sun, Y. & Xia, Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. *Science (80-. )*. **298**, 2176–2179 (2002).
- [46]. Wiley, B., Sun, Y., Mayers, B. & Xia, Y. Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of silver. *Chemistry (Easton)*. **11**, 454–463 (2005).
- [47]. Siekkinen, A. R., McLellan, J. M., Chen, J. & Xia, Y. Rapid synthesis of small silver nanocubes by mediating polyol reduction with a trace amount of sodium sulfide or sodium hydroxide. Siekkinen, A. R., McLellan, J. M., Chen, J., & Xia, Y. (2006). Rapid synthesis of small silver nanocubes by mediating polyol reduction. *Chem. Phys. Lett.* **432**, 491–496 (2006).
- [48]. Zhang, Y., Yang, P. & Zhang, L. Ag nanostructures with various shapes created through degradation of rods. *Mater. Chem. Phys.* **138**, 767–772 (2013).
- [49]. Long, N. V. *et al.* The synthesis and characterization of platinum nanoparticles: a method of controlling the size and morphology. *Nanotechnology* **21**, 035605 (2010).
- [50]. Shahjamali, M. M. *et al.* Surfactant-Free Sub-2 nm Ultrathin Triangular Gold Nanoframes. *Small* **1–7** (2013). at <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23447112>>
- [51]. Zhang, G. *et al.* Porous dendritic platinum nanotubes with extremely high activity and stability for oxygen reduction reaction. *Sci. Rep.* **3**, 1526 (2013).
- [52]. Song, Y. *et al.* Synthesis of platinum nanowire networks using a soft template. *Nano Lett.* **7**, 3650–3655 (2007).
- [53]. SIBIUDE, G., Bidan, G. & Guillet, N. Nanostructuration de couches actives pour piles à combustible PEM. (2011).
- [54]. Lazar, F. *et al.* Supported platinum nanotubes array as new fuel cell electrode architecture. *Electrochim. Acta* **78**, 98–108 (2012).
- [55]. Galbiati, S., Morin, A. & Pauc, N. Supportless Platinum Nanotubes Array as PEM fuel cell electrode. *Electrochim. Acta* **125**, 107–116 (2014).

- [56]. Markovic, N. M., Schmidt, T. J., Stamenkovic, V. & Ross, P. N. Oxygen Reduction Reaction on Pt and Pt Bimetallic Surfaces : A Selective Review. *Fuel Cells* **1**, 105–116 (2001).
- [57]. Wu, J., Gross, A. & Yang, H. Shape and composition-controlled platinum alloy nanocrystals using carbon monoxide as reducing agent. *Nano Lett.* **11**, 798–802 (2011).
- [58]. Chang, G., Oyama, M. & Hirao, K. Facile synthesis of monodisperse palladium nanocubes and the characteristics of self-assembly. *Acta Mater.* **55**, 3453–3456 (2007).
- [59]. Tian, N., Zhou, Z.-Y., Sun, S.-G., Ding, Y. & Wang, Z. L. Synthesis of tetrahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity. *Science (80-. ).* **316**, 732–735 (2007).





# **Chapitre 2 : Matériel et méthodes**

---

L'objectif de ce deuxième chapitre est de présenter les modes de caractérisations physico-chimiques et électrochimiques que nous avons utilisées pour observer la structure et les performances électro-catalytiques des particules que nous avons synthétisés. De plus nous verrons les méthodes permettant d'obtenir les différents paramètres caractéristiques des catalyseurs pour la pile à combustible et principalement la réaction de réduction de l'oxygène.

# Plan du chapitre

Chapitre 2 : Matériel et méthodes .....	45
A. Caractérisation par microscopie et spectroscopie .....	47
A.1. Le microscope électronique.....	47
A.2. L'analyse dispersive en énergie (EDX) .....	48
A.3. La diffractométrie aux rayons X .....	49
A.4. La spectrophométrie UV-visible .....	51
B. Caractérisations électrochimiques – Systèmes à trois électrodes.....	52
B.1. Préparation de l'encre catalytique.....	52
B.2. Electrode tournante .....	56
B.2.1. Principe et éléments de la RRDE.....	56
B.2.2. Technique de dépôt.....	59
B.2.3. Mesure de la surface active .....	60
B.2.4. Mesure de l'activité électro-catalytique .....	63
B.2.5. Mesure du taux de peroxyde produit .....	69
B.3. Montage demi-pile .....	72
B.3.1. Principe et éléments de la demi-pile .....	72
B.3.2. Technique de préparation de l'échantillon .....	73
B.3.3. Mesure de la surface active (ECSA) – par technique Hupd .....	75
B.3.4. Mesure de l'activité électro-catalytique .....	75
B.3.5. Mesure du potentiel de l'électrode de référence.....	77
B.3.6. Mesure de la surface active (ECSA) – par technique CO-stripping .....	78
C. Conclusions.....	82
Bibliographie.....	83

## A. Caractérisation par microscopie et spectroscopie

Cette partie regroupe toutes les méthodes permettant une mesure de morphologie, d'analyse des surfaces et de structure des métaux. Ces techniques permettent d'obtenir différentes propriétés des matériaux telles que la cristallinité, la géométrie, la composition, ... qui peuvent influencer les performances électro-catalytiques de nos particules.

Nous allons détailler trois méthodes que nous avons utilisées pour caractériser nos particules électro-catalytiques : la microscopie électronique, l'analyse élémentaire et la diffraction des rayons X; chacune donnant une mesure différente et complémentaire pour nos particules.

### A.1. Le microscope électronique

Le microscope électronique est une technique qui utilise un faisceau d'électrons pour obtenir une image haute résolution de la surface d'objets via l'interaction de ce dernier avec le faisceau. Plusieurs types d'analyses peuvent être réalisés en étudiant précisément les interactions entre les électrons et la matière.

Les électrons incidents sont produits dans le canon à émission de champs. Puis ces électrons vont passer par un dispositif de plusieurs lentilles magnétiques et diaphragmes pour obtenir un faisceau le plus fin possible et ainsi augmenter la résolution d'analyse de l'objet.

Ce faisceau d'électron va ensuite balayer la surface de l'objet et rentrer en interaction avec les éléments de la surface et principalement les électrons des couches électroniques de ces éléments. Plusieurs interactions différentes peuvent avoir lieu entre l'objet et le faisceau et donnent lieu à des rayonnements, des faisceaux secondaires ou des faisceaux rétrodiffusés (rayon X, e- secondaire, e- Auger, e- transmis, ...) qui sont représentés sur la Figure 45. Le microscope conventionnel est placé sous ultra vide pour éviter une interaction avec des éléments indésirable comme l'oxygène ou l'azote (perte du signal par collision).

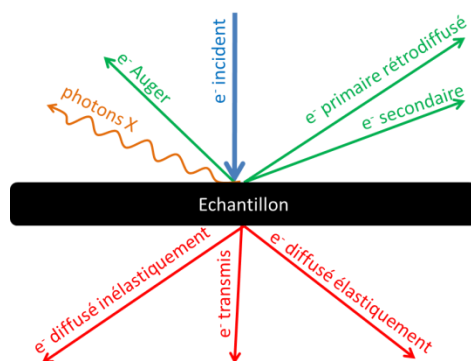


Figure 45 : Schéma de l'Interactions Électrons – Matière et des rayonnements réémis.

Parmi ces différentes interactions, le microscope électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET ou TEM) vont respectivement analyser les électrons secondaires ou rétrodiffusés et les électrons transmis. Ces électrons sont captés par un détecteur avec une certaine intensité qui dépendra de la composition chimique, de la topographie, de la

conductivité, ... de l'élément avec lequel le faisceau incident a été en interaction. Cette même intensité va nous permettre ainsi de recréer une image en transposant l'intensité des électrons captés par un niveau de gris.

Un MEB FEG Leo 1530 et un FEI Tecnai Osiris TEM ont été utilisés pour caractériser nos catalyseurs.

Ce type de caractérisation est très utile pour les catalyseurs que nous avons synthétisés car elle nous a permis d'observer la morphologie (forme et taille) des particules mais également leur disposition sur le carbone support (homogénéité).

### La préparation des échantillons :

Les particules synthétisées, avec ou sans support carbone, sous forme de poudre sont dispersées dans l'eau déionisée. Cette dispersion est alors passée au bain à ultrason afin d'obtenir un mélange homogène avant de la déposer sur un adhésif carbone. Cet adhésif conducteur électronique est lui-même placé sur un porte-échantillon conducteur. Enfin le tout est placé dans une étuve à 95 °C pour évaporer les éventuels solvants avant d'être utilisé dans le microscope électronique.

Cette opération permet de déposer une faible couche de particules, bien dispersées, à la surface de l'adhésif carbone. De plus l'accrochage des particules sur l'adhésif permet d'éviter la dispersion des particules dans la chambre de mesure du microscope.

## A.2. L'analyse dispersive en énergie (EDX)

L'interaction électron-matière dans le microscope électronique peut donner lieu à différents phénomènes comme l'émission d'un rayonnement X (cf. Figure 45). Ce rayonnement X est produit par l'énergie que doit perdre un électron de la couche électronique externe pour prendre la place vacante, induite par l'éjection d'un électron secondaire, dans la couche électronique interne (cf. Figure 46). Cette perte d'énergie étant liée directement au niveau d'énergie de l'élément en question, les photons X émis auront une énergie propre à la nature chimique de cet élément.

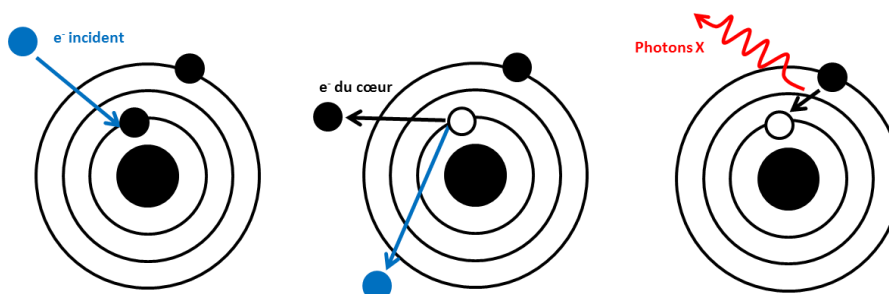


Figure 46 : Schéma de l'interaction électron-matière conduisant à un rayonnement de photons X.

A partir de l'énergie des photons captés par le détecteur on peut ainsi remonter à la nature chimique de ou des éléments que l'on observe au microscope électronique. Tous les

éléments chimiques et les énergies des photons X associés sont recensés dans une base de données qui sera consultée pour connaître le ou les éléments détectés.

Ce type de caractérisation nous a permis de déterminer les compositions chimiques des matériaux synthétisés. Cependant la résolution de cette méthode ne nous permet pas de déterminer la composition chimique d'une seule particule mais d'un ensemble de particules.

### A.3. La diffractométrie aux rayons X

La cristallographie aux rayons X ou diffractométrie de rayons X est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Cette technique est une analyse non destructive et permet d'obtenir rapidement l'analyse de phase cristalline. Comme pour les autres techniques physico-chimiques présentées dans ce mémoire, celle-ci utilise les interactions qu'a la matière lorsqu'elle est soumise à un rayonnement incident composé de photons X.

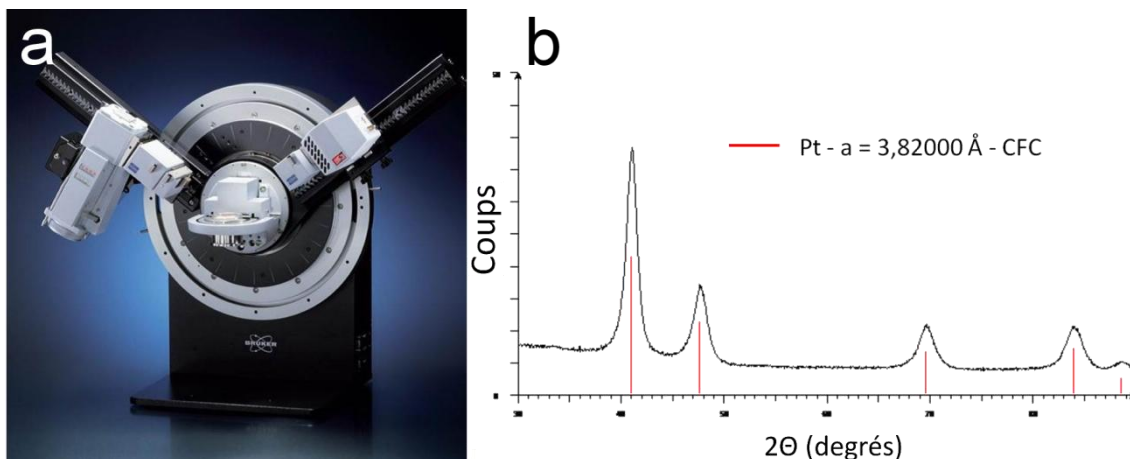


Figure 47 : (a) diffractomètre Bruker D8 Advance; (b) Spectre D.R.X obtenu sur le catalyseur de référence Tanaka-PtCo/C.

Lorsque des photons X arrivent sur un atome, ceux-ci vont provoquer un déplacement dans le nuage électronique. Les oscillations induites de ce déplacement donneront une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence que les photons X incidents. Ce phénomène est appelé diffusion de Rayleigh. Ces ondes vont interférer avec les photons X incidents et vont être alternativement constructives (pics de diffraction) et destructives (ligne de base) lorsque l'on balaye l'échantillon (cf. Figure 48). Comme l'ordre de grandeurs des distances interatomiques est identique à la longueur d'onde des photons X, nous pouvons avoir un aperçu de sa structure cristalline.

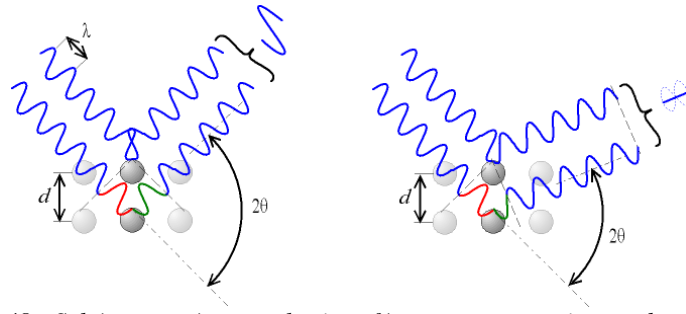


Figure 48 : Schéma représentant les interférences constructives et destructives.

Pour nos travaux de thèse, nous avons utilisé le diffractomètre Bruker D8 Advance en mode  $\theta$ - $2\theta$  (cf. Figure 47) pour caractériser nos particules. Les spectres obtenus par cette technique seront présentés et détaillés dans le prochain chapitre de ce mémoire.

Pour l'analyse des spectres de diffraction, nous utilisons une base de données contenant la plupart des éléments et alliages. Nous remontons ainsi à des informations sur la cristallinité de notre échantillon tel que la taille des cristallites, le paramètre de maille, la forme de la maille cristalline ou la composition de cette maille. Cette base de données utilise en réalité la loi de Bragg pour identifier les éléments présents. La loi de Bragg nous permet de lier les pics de diffraction, induit des interférences constructives, avec les distances interatomiques :

$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n \lambda$$

$d_{hkl}$  : distance interréticulaire entre deux plans cristallographiques de famille (hkl)

$\theta$  : demi-angle déviation, aussi nommé angle de Bragg. Il s'agit de la moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur

$\lambda$  : longueur d'onde des photons X incident

$n$  : ordre de diffraction

### La préparation des échantillons :

Les particules synthétisées, avec ou sans support carbone, sous forme de poudre sont disposées sur un support.

#### A.4. La spectrophométrie UV-visible

La spectrophométrie UV-visible est une technique physico-chimique non-destructive de nos particules. Tout comme les autres techniques citées plus haut, elle utilise l'interaction d'un rayonnement avec la matière. Dans ce cas, nous utilisons un rayonnement de photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm) et du visible (400 nm – 780 nm).

Lorsque l'échantillon est soumis à ce rayonnement, il en absorbe une partie pour réaliser une ou plusieurs transitions électronique. Ces transitions sont caractéristiques de l'environnement électronique des atomes et donc de leur nature. Ainsi si l'on mesure l'intensité récupérée de l'autre côté de l'échantillon on peut connaître la nature des atomes. En pratique on réalise un balayage de longueur d'onde sur les photons, le rapport entre l'intensité du signal traversant l'échantillon et celle traversant une référence (le plus souvent le solvant dans lequel se situe l'échantillon à analyser) est mesuré pour chaque longueur d'onde, ce rapport est aussi appelé absorbance A.

$$A(\lambda) = -\log_{10} \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}$$

*A* : Absorbance

*I* : intensité récupéré après passage dans l'échantillon

*I*<sub>0</sub> : intensité récupéré après passage dans la référence (solvant)

*λ* : longueur d'onde

Puis nous venons tracer le spectre défini par la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé, l'absorbance A, en fonction de la longueur d'onde (cf. Figure 49).

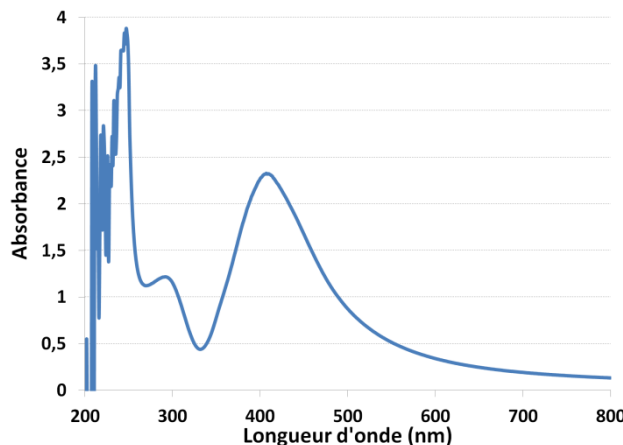


Figure 49 : Spectre de spectrophotométrie UV-visible de particules d'argent dans un solvant

#### La préparation des échantillons :

Nous nous sommes servis de cet appareil uniquement pour suivre l'évolution des particules d'argent lors de leur synthèse. C'est pourquoi nous avons directement utilisé le mélange dans cet appareil en prélevant 1 mL du mélange à chaque changement caractéristique de couleur.



## B. Caractérisations électrochimiques – Systèmes à trois électrodes

Nous venons de voir que la caractérisation par microscopie électronique, nous permet d'obtenir de nombreuses informations quant à la géométrie et la composition des particules. Cependant elle ne permet pas d'observer la capacité de ces particules à catalyser la réaction de réduction de l'oxygène. Pour ce point, une autre forme de caractérisation a été utilisée, la caractérisation électrochimique.

Nous présenterons dans cette partie les différentes techniques électrochimiques que nous avons utilisées : soit l'électrode tournante et la demi-pile. La pile à combustible sera présentée en totalité dans le chapitre 4 de ce mémoire avec les résultats associés. Chacune de ces techniques nous permet d'obtenir, un environnement différent pour les particules (avec ou sans membrane, direction d'apport des gaz, ...), la capacité ou la performance catalytique de nos catalyseurs.

### B.1. Préparation de l'encre catalytique

Pour nous rapprocher au plus près de l'environnement des particules dans la pile à combustible, nous intégrons nos particules à un environnement de couche active composé de carbone support et d'ionomère. La couche active que nous déposerons est réalisée à partir d'une dispersion que l'on nomme "encre" ou "encre catalytique".

Notre travail n'ayant pu réaliser l'optimisation complète de la composition de couche active, pour réaliser ces encres catalytiques, nous avons procédé de la même manière que pour les autres catalyseurs qui sont utilisés comme référence dans le laboratoire. Ceux-ci nous serviront également de référence dans la suite de ce mémoire : catalyseur Tanaka Pt/C (TEC10V50E) et PtCo/C (TEC36V52). Ainsi les proportions des encres catalytiques ont été maintenues identiques dans la mesure où la synthèse ne contrarie pas ces proportions (exemple : fraction massique de carbone différent utilisée pour la synthèse).

Nous expliquons ci-dessous les choix de proportion dans l'encre catalytique pour chaque composant.

#### ○ Le catalyseur supporté :

Le catalyseur supporté comprend le catalyseur et le support carbone que nous lui ajoutons. L'ajout d'un support carbone à nos particules électro-catalytiques peut se faire pendant ou après la synthèse. Dans le cas où celui-ci est inclus dans la technique de synthèse, sa proportion est fixée par le protocole de synthèse et ne peut être modifié après. Dans le second cas, nous avons le choix de la proportion de carbone support à mélanger à nos particules. Nous devons donc trouver une fraction massique optimale pour laquelle l'épaisseur de la couche active n'est pas trop importante pour gêner la diffusion des gaz et pour lequel nous avons une bonne conduction électronique entre les particules et avec les autres couches.

Nous avons choisi les fractions massiques de carbone de façon à pouvoir comparer les performances des catalyseurs que nous avons synthétisé avec celles des catalyseurs de référence déjà supporté sur carbone Vulcan XC-72R. Ainsi les catalyseurs Tanaka Pt/C et

Tanaka PtCo/C ont une fraction massique de carbone de 53,3 %m(C) et de 47,1 %m(C) respectivement de catalyseur supporté.

Nous avons également choisi le Carbone Vulcan XC-72R comme carbone support, soit identique aux catalyseurs de référence afin d'avoir une comparaison que sur les particules catalytiques.

○ **L'ionomère :**

L'ionomère dans les piles à combustible est majoritairement un ionomère PFSA (acronyme du terme anglais *Perfluoro Sulfonic Acid*) de type Nafion<sup>®</sup> car il présente les meilleurs résultats pour la conduction protonique et l'intégration dans une couche active avec nos conditions d'utilisation. Cependant le taux de Nafion<sup>®</sup> dans la couche active est un paramètre très important puisque même s'il apporte une grande conductivité protonique, c'est un isolant électronique et un excès d'ionomère aurait tendance à isoler les particules de carbone support entre elles et diminuer la conductivité électronique de la couche active.

En système pile à combustible des études comme celle de Qi *et al.* (2003)<sup>[1]</sup> ont déjà montré l'évolution des performances avec le taux de Nafion<sup>®</sup> (*cf.* Figure 50). Ils ont ainsi pu observer un optimum de performance autour de 28 %m(Nafion<sup>®</sup>) avec des baisses de performance au-dessus et au-dessous de cette composition. A faible teneur en Nafion<sup>®</sup>, celui-ci ne fournit pas un apport suffisant en protons faisant diminuer la surface active du catalyseur. Par contre à des teneurs supérieures, deux effets néfastes apparaissent : d'une part, l'excès d'ionomère isole électriquement les agrégats de particules de carbone utilisées comme support des nanoparticules de catalyseur réduisant le transport électronique au sein de la couche active, et d'autre part limite la diffusion des gaz réactifs vers les sites des réactions électrochimiques

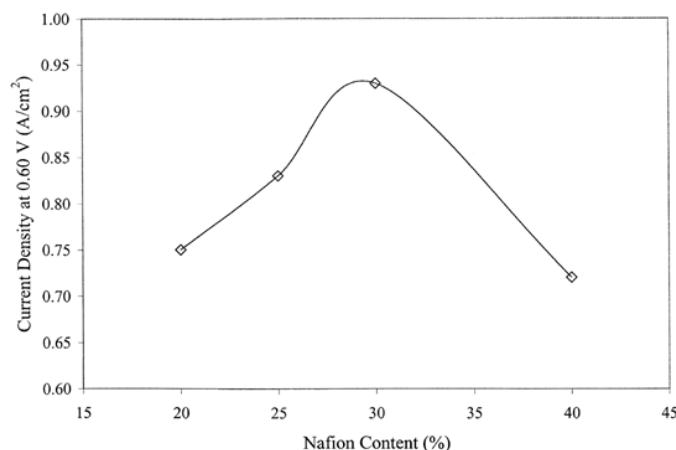


Figure 50 : Influence du taux de ionomère dans la couche active sur l'activité à 0,6 V/RHE en pile à combustible pour le catalyseur E-TEK 20% Pt/C<sup>[1]</sup>.

Nous avons réalisé une étude similaire en électrode tournante avec le catalyseur que nous avons choisi comme référence, Tanaka Pt/C. Dans le cas de la technique d'électrode tournante, l'électrode de travail est plongée dans un électrolyte conducteur protonique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M dans ce cas). Il n'y a donc pas de limitation de l'activité catalytique par l'accessibilité des protons lié à une faible proportion d'ionomère. En revanche, un excès d'ionomère aura les conséquences néfastes décrites plus haut.

Les performances électro-catalytiques en fonction de la teneur en Nafion<sup>®</sup> dans la couche active en électrode tournante disque-anneau (RRDE) pour la réaction de réduction de l'oxygène sont présentées sur la Figure 51.

Nous constatons que la fraction massique optimale en ionomère est légèrement différente de celle mesuré par Qi *et al.* Dans notre cas, elle se situe autour de 20 %m(Nafion<sup>®</sup>) dans la couche active.

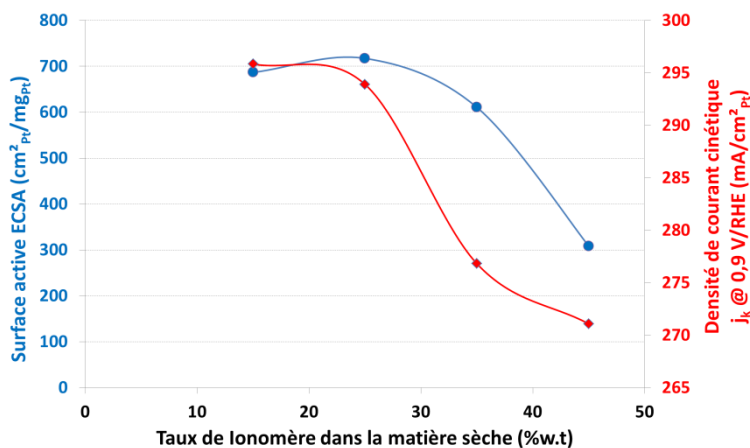


Figure 51 : Influence du taux de ionomère dans l'encre catalytique sur les performances électro-catalytiques en RRDE pour le catalyseur Tanaka Pt/C. (5 mV/s, 100 μg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M, N<sub>2</sub>)

Pour s'assurer de maintenir une fraction massique en Nafion<sup>®</sup> optimale pour les deux types de caractérisation que sont l'électrode tournante et la pile à combustible, nous avons choisi une valeur comprise entre les deux optima que nous venons de voir, soit 25 %m(Nafion<sup>®</sup>) dans la couche active. La référence de l'ionomère Nafion<sup>®</sup> choisi est celui utilisé dans les piles à combustible actuelle soit le D520 (5 %m(Nafion<sup>®</sup>) dans un mélange d'eau et d'alcools aliphatiques) ou D2020 (22 %m(Nafion<sup>®</sup>) dans un mélange d'eau et d'alcools aliphatiques) de la société Dupont. Le D520 est utilisé dans l'électrode tournante où la faible proportion dans le solvant rend l'encre plus fluide et donc plus aisé pour notre technique de dépôt. Le D2020 est quant à lui utilisé pour la pile à combustible où dans certaines techniques de dépôt le taux d'extrait sec est très important.

○ **Le solvant :**

Le solvant dans l'encre catalytique va servir à disperser et homogénéiser l'encre catalytique. C'est pourquoi nous devons observer avec attention la composition de ce solvant et sa proportion.

L'eau, utilisée seule, ne convient pas pour la préparation de notre encre catalytique car le carbone support que nous avons sélectionné, le Carbone Vulcan XC-72R, est particulièrement hydrophobe. Un autre composé doit donc être ajouté pour faire diminuer la tension superficielle de l'eau et augmenter la mouillabilité du support carbone. Comme nous l'avons observé dans la littérature et les autres travaux du laboratoire, nous pouvons ajouter un alcool aliphatique (isopropanol, éthanol, ...) à l'eau pour obtenir un bon solvant d'encre catalytique. Des alcools aliphatiques tels que le propanol ou l'isopropanol sont généralement préférés aux alcools à chaîne plus courte (méthanol, éthanol) en raison du risque d'inflammation spontané de ces derniers au contact du catalyseur à base de platine. Inversement, le butanol et alcools de chaînes plus longues, ne sont plus miscibles à l'eau.

Cependant, comme les techniques de dépôt nécessitent souvent l'accrochage de l'encre sur un support à base de carbone (carbone vitreux, couche de diffusion, ...), nous ne devons pas utiliser une encre contenant trop d'alcool et ayant une tension de surface trop faible. En effet, si la tension superficielle de l'encre est trop faible, les dépôts vont s'étaler exagérément sur l'électrode de carbone vitreux et déborder. Sur les électrodes à diffusion gazeuse, une encre possédant une trop faible tension superficielle va traverser la couche microporeuse hydrophobe. Le catalyseur ne sera plus immobilisé à la surface de la couche microporeuse et ne participera pas aux réactions électro catalytiques. Une étude réalisée par Ngo *et al.* (2013)<sup>[2]</sup> en pile à combustible a également montré des conséquences néfastes d'une trop grande quantité d'isopropanol avec un impact important sur la dispersion du ionomère de Nafion® et sur son homogénéité dans la couche active après dépôt (cf. Figure 52).

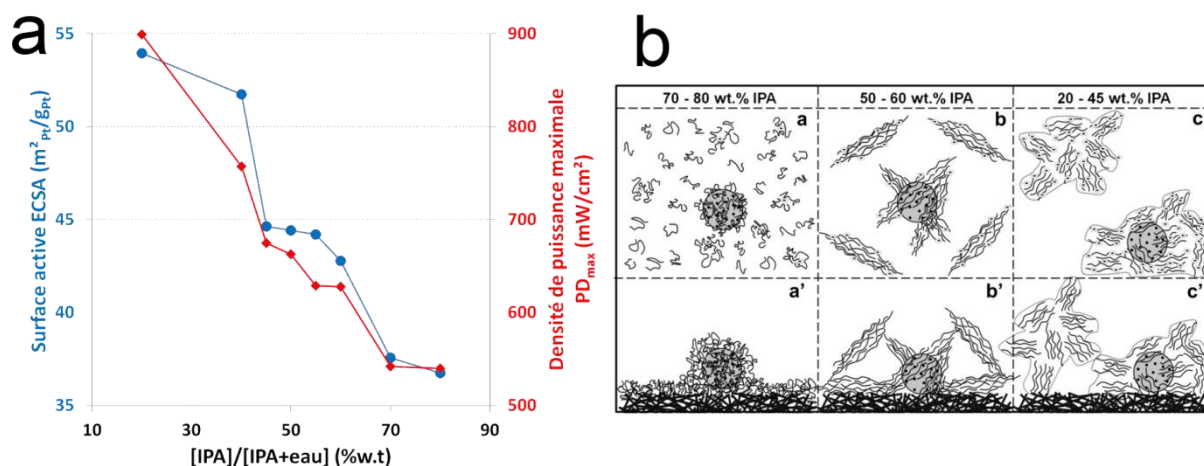


Figure 52 : (a) Evolution des performances électro-catalytiques en pile à combustible en fonction de la composition du solvant dans l'encre catalytique; (b) schéma de l'organisation particule/Nafion dans l'encre catalytique (haut) et après dépôt sur la GDL (bas) à différents taux d'isopropanol dans le solvant<sup>[2]</sup>.

Nous pouvons voir sur la Figure 52 que la surface électro-catalytiquement active (ECSA) et la densité de puissance délivrée par la pile à combustible diminuaient lorsque le taux d'isopropanol augmente dans le solvant. Les auteurs expliquent ce comportement par l'enfermement des particules dans le Nafion® qui bloque la surface des particules de Pt/C et l'accès aux gaz réactifs au fur et à mesure que l'on augmente le taux d'isopropanol dans le solvant.

Nous avons alors décidé de choisir une composition contenant un minimum d'alcool dans notre mélange de solvant, soit juste assez pour améliorer la mouillabilité du carbone support. Dans l'ensemble de cette étude, nous avons utilisé un mélange eau – isopropanol contenant 20 % en volume d'isopropanol.

Après sa préparation, l'encre catalytique doit être déposée sur un support pour former la couche active. Ce dépôt peut prendre différentes formes en fonction de la technique de caractérisation, du support mais surtout de la quantité à déposer. Nous verrons donc en détail la technique de dépôt utilisée dans la description de chaque technique de caractérisation électrochimique dans les parties ci-après.

## B.2. Electrode tournante

La première caractérisation électrochimique, que nous avons réalisée sur nos particules, a été faite sur une électrode tournante. Cette technique permet d'observer les performances électro-catalytiques de nos particules dans les conditions d'un système électrochimique à trois électrodes en électrolyte liquide mais est relativement éloignée de l'environnement qu'elles ont habituellement dans la couche active d'une pile à combustible.

### B.2.1. Principe et éléments de la RRDE

L'électrode tournante, RDE (acronyme du terme anglais *Rotating Disc Electrode*), est une technique de caractérisation électrochimique à 3 électrodes (électrode travail, contre-électrode et électrode de référence) alimentée en courant ou en potentiel par un potentiostat. Ce même potentiostat servant également à la mesure du courant ou du potentiel pour la caractérisation de l'électrode de travail. L'électrode de travail a la particularité de pouvoir être mis en rotation par un moteur électrique pour entraîner une convection forcée de l'électrolyte et augmenter la diffusion des réactifs ( $O_2$ ,  $H^+$ , ...) et la dispersion des produits de réaction ( $H_2O$ ,  $H_2O_2$ ,  $H_2$ , ...).

Dans le cas de ce travail, nous avons utilisé une électrode tournante disque-anneau, RRDE (acronyme du terme anglais *Rotating Ring-Disc Electrode*) qui diffère de la RDE par l'utilisation de deux électrodes de travail concentrique pouvant être mise en rotation. Celle que nous avons utilisée est de la marque Pine<sup>®</sup> (cf. Figure 53).

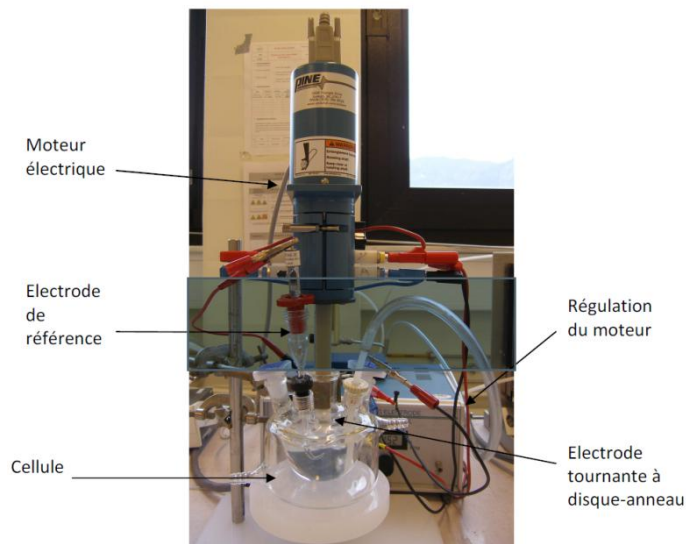


Figure 53 : Photographie d'une électrode tournante disque-anneau

#### ○ Les électrodes de travail (WE : *Working Electrode*) :

Les électrodes de travail sont le siège des réactions d'oxydoréduction qui sont étudiées et sont donc pilotées par deux voies indépendantes du potentiostat. La première des électrodes de travail de la RRDE est un disque de carbone vitreux de 5,61 mm de diamètre ( $0,2475 \text{ cm}^2$ ). C'est sur cette électrode qu'est déposée la couche active contenant les particules électro-catalytiques. La seconde électrode de travail est un anneau en platine de 7,92 mm de diamètre extérieur et de 6,25 mm de diamètre intérieur ( $0,1866 \text{ cm}^2$ ), entourant la première. Celle-ci

permettra la mesure du taux de peroxyde d'hydrogène formé par la réaction de réduction de l'oxygène se déroulant sur le disque.

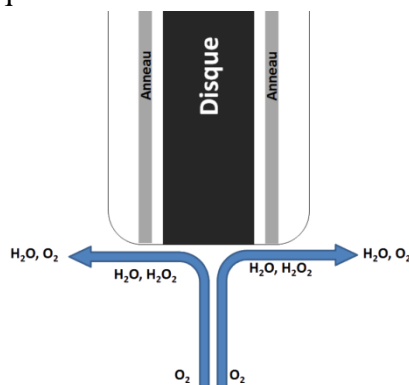


Figure 54 : Schéma de fonctionnement de la RRDE

○ **La contre-électrode (CE : Counter Electrode):**

Cette électrode permet de boucler le circuit électrique. Les électrons fournis (ou captés) par l'électrode de travail est utilisé (ou produit) sur cette électrode (cf. Figure 55). Lorsque l'électrode de travail effectue une réaction de réduction, comme celle de l'oxygène, cette électrode effectue une réaction d'oxydation avec un courant identique, comme l'oxydation de l' $H_2O$  présent dans l'électrolyte. Cette électrode ne doit pas être limitante pour notre montage, c'est pourquoi elle est constituée d'une grille (dans ce cas du platine) de grande surface par rapport aux électrodes de travail. C'est entre cette électrode et les électrodes de travail que l'on mesure (ou fixe) le courant pour la caractérisation.

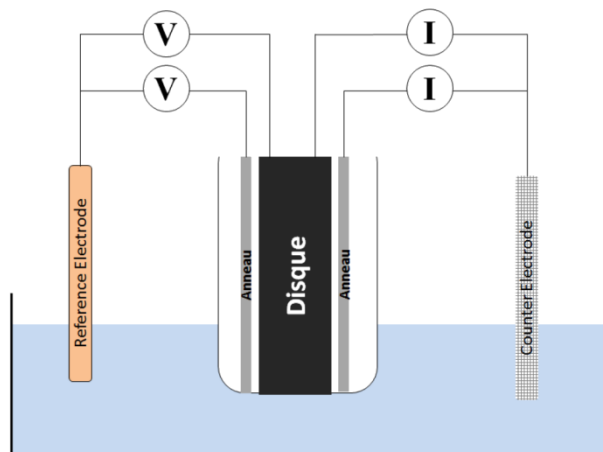


Figure 55 : Schéma de mesure de la RRDE

○ **L'électrode de référence (RE : Reference Electrode):**

Cette électrode permet la mesure du potentiel des autres électrodes de ce montage. Comme il est impossible de mesurer un potentiel électrochimique, on regarde la différence de potentiel avec une électrode de référence (cf. Figure 55). Une électrode de référence possède un potentiel fixe dans les conditions d'utilisation. L'électrode de référence que nous utilisons est l'électrode au mercure sulfaté, MSE (acronyme en anglais de *Mercury Sulfate Electrode*), aussi symbolisé par  $Hg/Hg_2SO_4 K_2SO_4 sat'$ . Il s'agit d'un matériau d' $Hg/Hg_2SO_4$  dans une solution aqueuse saturé en  $K_2SO_4$ . Cette électrode a été choisie pour éviter la présence d'ions  $Cl^-$  (présents avec des électrodes au calomel ou  $Ag/AgCl$ ) dans l'électrolyte.

Cependant c'est l'électrode réversible à hydrogène RHE (acronyme en anglais de *Reversible Hydrogen Electrode*) qui nous sert généralement de référence et dont son potentiel a été fixé à 0 V. Nous avons vérifié le potentiel des électrodes de référence MSE utilisées dans ce travail à l'aide d'une électrode réversible à hydrogène (voir paragraphe B.3.5) à 25 °C et 100 kPa d'hydrogène. Le potentiel de l'électrode MSE par rapport à l'électrode RHE est donné par l'équation suivante :

$$E_{\text{MSE}} = -0,687 \text{ V/RHE}$$

$$\text{Soit } E_{\text{we}} \text{ (V/RHE)} = \text{ddp} + 0,687$$

avec *ddp* : différence de potentiel entre l'électrode de référence MSE et l'électrode de travail

○ **Le potentiostat :**

Le potentiostat permet de piloter le système en courant ou en tension (différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence) pour la caractérisation électrochimique. Au cours de ce travail, nous avons utilisé le potentiostat multicanaux Bio-Logic® VMP-2 dont l'une des voies de mesure est équipée d'un dispositif particulier pour la mesure des bas courants, dédiée à l'anneau. Le programme de contrôle de ce potentiostat est le logiciel EC-Lab®.

○ **L'électrolyte :**

Enfin l'électrolyte est une substance conductrice ionique. Il doit permettre une bonne solubilité des gaz, un apport des réactifs et une bonne conduction protonique. Nous avons opté pour un électrolyte acide aqueux d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M. Avant chaque caractérisation, l'électrolyte est saturé en gaz dissout, N<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub>, par bullage directement dans l'électrolyte. Le bullage est conservé tout au long de l'expérience pour garder une concentration maximale et constante des gaz dans l'électrolyte.

Caractéristique de l'électrolyte choisi
Composition : H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> aqueux
Concentration : 0,5 M
Viscosité $\nu$ : $1,08 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$
Concentration max en oxygène $C_{\text{O}_2}$ : $1,03 \cdot 10^{-6} \text{ mol}/\text{cm}^3$
Diffusion de l'oxygène $D_{\text{O}_2}$ : $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

Tableau 1 : Caractéristique de l'électrolyte choisi <sup>[3]</sup>

### B.2.2. Technique de dépôt

La technique de dépôt pour la caractérisation en électrode tournante disque-anneau diffère des méthodes habituellement utilisées pour les piles à combustible, dépôt de grande surface ( $> 20 \text{ cm}^2$ ). La petite surface du support ( $S_{\text{électrode}} = 0,2475 \text{ cm}^2$ ) et les faibles chargements en couche active (de la dizaine à la centaine de  $\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ ) font que l'on doit être très précis pour le dépôt de la couche active dans ce cas pour ne pas déposer notre encre sur l'anneau de platine.

L'encre catalytique, préparée par la méthode décrite précédemment, est déposée sur l'électrode de travail par la technique de *drop-casting*. Brièvement une goutte d'encre catalytique est déposée sur le support par micropipette (cf. Figure 56) et ensuite séchée soit dans une étuve à  $95 \text{ }^\circ\text{C}$ , soit à température ambiante.

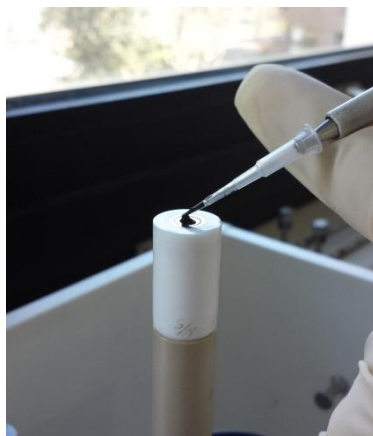


Figure 56 : Photographie de dépôt d'encre catalytique sur l'électrode de travail de la RRDE par drop-casting

Le chargement en couche active réalisé par cette technique est contrôlé très finement grâce à la micropipette qui permet de prélever un volume d'encre catalytique très précis (Précision :  $0,01 \mu\text{L}$ ). Les chargements, plus faibles que pour la configuration pile à combustible, nous permettent de minimiser l'influence du transfert de matière dans la couche active et maximiser l'accessibilité des particules.

Néanmoins cette technique de dépôt ne donne pas toujours des couches actives très homogènes. Un phénomène connu sous le terme anglais de *coffee-ring* se produit souvent durant le séchage de la goutte d'encre sur la surface de carbone vitreux. Cela donne un dépôt plus important de couche active sur les bords de la goutte d'encre (cf. Figure 57). De même la mouillabilité de l'encre sur la surface entraîne parfois des problèmes de surface où le carbone vitreux n'est que partiellement recouvert par la couche active. Les couches trop épaisses ou un séchage trop rapide de ces couches peuvent également conduire à une délamination de la couche de catalyseur.

La réalisation de l'encre catalytiques et son dépôt sur l'électrode de travail de la RRDE, nous permettent ensuite de mesurer les performances électro-catalytiques par électrochimie à 3 (ou 4 avec l'anneau de platine) électrodes.



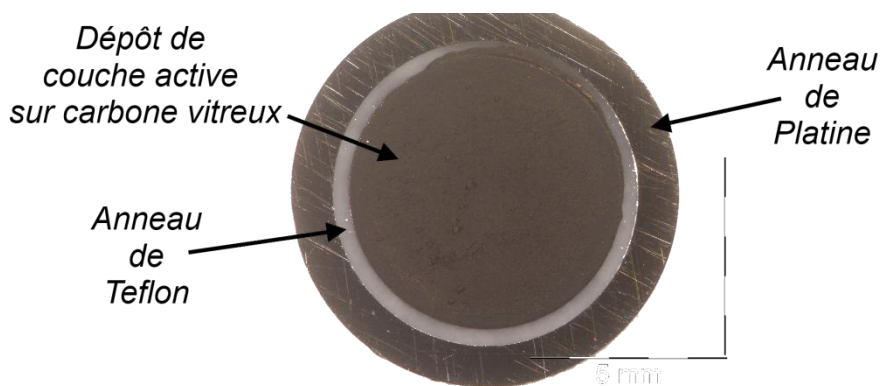


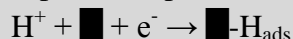
Figure 57 : Photographie d'un dépôt de couche active après séchage sur l'électrode de travail de la RRDE.

### B.2.3. Mesure de la surface active

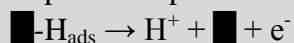
La mesure de la surface électro-catalytiquement active, ECSA, nous permet de quantifier la surface totale de catalyseur qui est réellement impliquée lors des réactions d'électro-catalyses comme la réduction de l'oxygène ou l'oxydation de l'hydrogène. Elle permet ainsi de se rendre compte du taux d'utilisation du platine dans les particules.

Dans le cas de l'électrode tournante cette surface est mesurée par la technique d'adsorption et désorption polarisées de l'hydrogène, aussi appelée Hupd (acronyme du terme anglais *Hydrogen under potential deposition*). Autour de 0,1 V/RHE, il y a adsorption des protons lorsque le balayage est cathodique ( $i < 0$ ) et désorption lorsque le balayage est anodique ( $i > 0$ ) sur la surface du platine. Cette adsorption/désorption conduit à des échanges d'électrons et donc à un courant électrique qui est mesuré (cf. ci-dessous).

Réaction d'adsorption des protons sur un site actif:



Réaction de désorption des protons sur un site actif :



■ : site de catalyseur actif

Les expériences sont conduites en cyclant le potentiel à 5 mV/s entre 0,500 à -0,650 V/MSE (soit 1,187 et 0,037 V/RHE) sans rotation de l'électrode de travail. L'électrolyte est saturé en gaz inerte par un bullage préalable de 30 min pour éviter la réaction de réduction de l'oxygène avec les traces d'oxygène dans l'électrolyte. Ce bullage est maintenu pendant les mesures.

Le choix d'un potentiel maximal de la voltampérométrie cyclique aussi important (0,500 V/MSE) permet, s'il est suffisamment élevé, que la surface du catalyseur de platine s'oxyde en  $\text{PtO}_x$ . Ces oxydes de platine seront ensuite réduits au cours du balayage cathodique qui suivra. Ceci aura notamment pour effet de nettoyer le catalyseur de possible pollution qu'il peut avoir à sa surface.

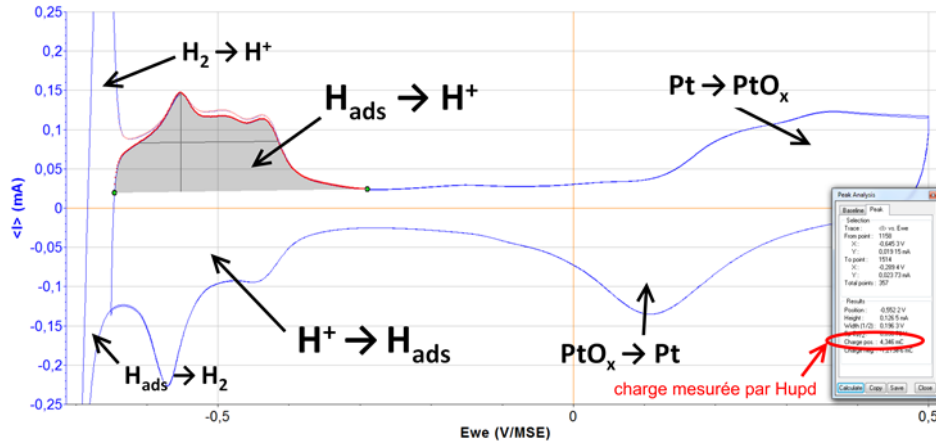


Figure 58 : mesure de la surface ECSA par technique Hupd sur un catalyseur Pt/C avec le logiciel EC-Lab®

Pour déterminer la surface active, on mesure la charge délivrée  $Q$  en Coulomb (C) lors la désorption des protons sur les voltampérogrammes (courbe  $i=f(E)$ ) obtenus (correspondant à l'intégration du réseau de pic à -0,5 V/MSE en courant anodique – cf. Figure 58). A partir de cette charge  $Q$ , on remonte aux nombres d'électrons délivré,  $nb_{e^-}$ , et donc au nombre de site actif  $nb_{Pt \text{ actif}}$  :

$$nb_{Pt \text{ actif}} = nb_{H^+} = nb_{e^-} = \frac{Q [C]}{1,6 \cdot 10^{-19} [C]}$$

Pour obtenir une surface, nous utilisons comme référence la charge obtenue  $Q_{bulk}$  par la désorption d'une monocouche de protons préalablement adsorbée sur la surface d'une feuille de platine de  $1\text{cm}^2$  [4]. Cette valeur fixée à  $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2_{Pt}$  est une valeur moyenne de la charge liée à la désorption d'une monocouche sur une électrode de platine lisse de référence [5]. En fonction de l'orientation des plans cristallins de cristaux parfaits de platine, les valeurs mesurées expérimentalement dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  s'échelonne de 182 à  $245 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  [6]. L'utilisation de cette valeur moyenne est abusivement étendue à nos nanoparticules, mais permet de comparer les différents résultats.

$$ECSA [cm^2_{Pt}] = \frac{Q [C]}{Q_{bulk} [C/cm^2]} = \frac{Q [C]}{210 \cdot 10^{-6} [C/cm^2]}$$

Cette surface ECSA doit néanmoins être prise avec précaution car elle ne représente pas la surface utilisée par la réduction de l'oxygène mais celle accessible aux protons.

Pour comparer cette mesure avec d'autres appareils et avec la littérature, nous avons également exprimé cette surface ECSA par unité de surface géométrique de l'électrode (dans notre cas  $S_{\text{électrode}} = 0,2475 \text{ cm}^2$  pour la RRDE) :

$$ECSA [cm^2_{Pt}/cm^2_{\text{électrode}}] = \frac{ECSA [cm^2]}{S_{\text{électrode}}}$$

Pour toutes nos encres catalytiques, nous avons préalablement vérifié la linéarité de la relation qu'il y a entre la surface active ECSA par unité de surface géométrique ( $\text{cm}^2/\text{cm}^2_{\text{électrode}}$ ) et le chargement en platine dans notre domaine d'étude (cf. Figure 59).

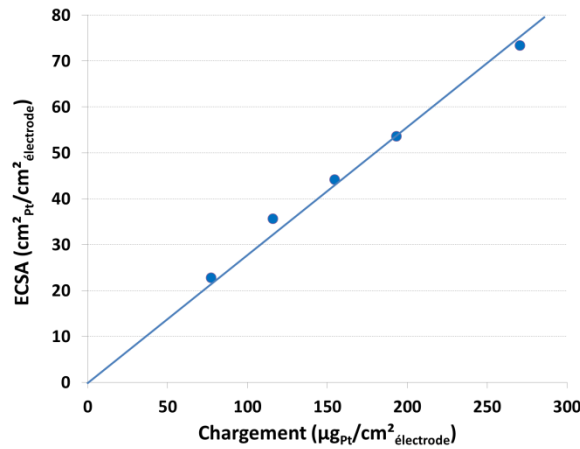


Figure 59 : Evolution linéaire entre la surface active ECSA et le chargement en platine pour le catalyseur PtCo/C

Ainsi de par cette relation linéaire, il nous est possible d'exprimer notre surface active ECSA par unité de masse de platine afin de la comparer à des résultats issus de la littérature avec différents chargements.

$$ECSA [\text{cm}^2/\text{mg}_{\text{Pt}}] = \frac{ECSA [\text{cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{électrode}}]}{\text{Chargement} [\text{mg}_{\text{Pt}} / \text{cm}^2_{\text{électrode}}]}$$

En termes de comparaison, nous pourrions calculer la surface développée théorique de platine, soit la surface théorique des particules par unité de masse de platine.

$$\begin{aligned} \text{Surface développée théorique} [\text{cm}^2_{\text{Pt}}/\text{mg}_{\text{Pt}}] &= \frac{S [\text{cm}^2]}{m_{\text{Pt}}} \\ &= \frac{S [\text{cm}^2]}{V [\text{cm}^3]} \times \frac{1}{\delta_{\text{Pt}}(\delta_{\text{Pt}}\rho_{\text{Pt}} + (1 - \delta_{\text{Pt}})\rho_{\text{M}})} \\ &= \frac{1}{d \times \delta_{\text{Pt}}(\delta_{\text{Pt}}\rho_{\text{Pt}} + (1 - \delta_{\text{Pt}})\rho_{\text{M}})} \end{aligned}$$

Avec  $d$  : diamètre des particules

$\delta_{\text{Pt}}$  : fraction massique de platine dans les catalyseurs

$\rho_{\text{Pt}}$  : masse volumique du platine ( $21,45 \cdot 10^3 \text{ mg}/\text{cm}^3$ )

$\rho_{\text{M}}$  : masse volumique du métal complémentaire - nickel ou cobalt ( $8,9 \cdot 10^3 \text{ mg}/\text{cm}^3$ )

Cette surface développée théorique est cependant différente de la réalité en cas de présence du métal complémentaire en surface des particules, comme dans le cas du catalyseur de référence PtCo/C.

### B.2.4. Mesure de l'activité électro-catalytique

La seconde mesure que nous réalisons sur nos particules est la mesure de l'activité vis-à-vis de la réaction qui nous intéresse le plus pour les piles à combustible, soit la réduction de l'oxygène. Alors que la mesure de la surface active, nous permet de nous rendre compte de la capacité d'électro-catalyse de nos particules, l'activité électro-catalytique, dit aussi activité, permet de voir comment se comporte réellement nos particules pour les réactions d'électro-catalyse. Pour le cas d'une réaction d'électro-catalyse, comme la réduction de l'oxygène, l'activité correspond au nombre d'électron échangé par unité de temps, soit au courant délivré à un potentiel donné.

Les expériences ont ainsi été conduites, comme précédemment pour la mesure de l'ECSA pour que les données soient plus aisées à traiter, soit en cyclant le potentiel entre 0,500 à -0,650 V/MSE (soit 1,187 et 0,037 V/RHE). Cependant cette fois-ci nous avons diminué la vitesse de balayage en potentiel à 1mV/s pour vérifier des conditions de pseudo stationnarité<sup>4</sup> et mis en rotation l'électrode de travail à 900 rotation par minute (rpm). Cette vitesse de rotation de l'électrode de travail a été choisie comme compromis entre le fait de pouvoir garantir une alimentation suffisante de l'électrode avec l'oxygène dissout dans l'électrolyte et, d'un autre côté, éviter les désagréments liés à de trop fortes vitesses de rotation (projections, cavitation, détachement de la couche active). C'est une valeur moyenne qui nous permet de comparer toutes nos mesures entre elles ainsi qu'avec celles de la littérature.

Cette expérience a aussi nécessité une saturation préalable de l'électrolyte en oxygène pendant 30 min. Là encore, le bullage a été maintenu constant pendant la mesure pour maintenir un électrolyte saturé en dioxygène et en concentration constante (concentration maximale en O<sub>2</sub> dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M : 1,03.10<sup>-6</sup> mol/cm<sup>3</sup>).

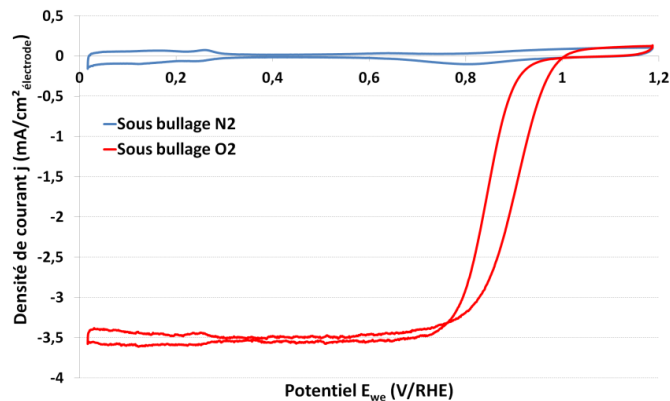


Figure 60 : Voltampérogrammes sous N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> à 0 et 900 rpm respectivement du catalyseur PtCo/C (1 mV/s, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M)

<sup>4</sup> - Le régime "pseudo-stationnaire", au sens de la cinétique hétérogène, est considéré comme respecté si le balayage en potentiel est suffisamment lent pour qu'il n'y ait aucune accumulation de produits ou d'éventuels intermédiaires réactionnels dans le système au cours du temps.

- Le régime est considéré comme "quasi stationnaire" si les variations des concentrations des produits et éventuels intermédiaires réactionnels sont très faibles et que ces concentrations ne varient pratiquement pas avec le temps. Ceci se traduit en pratique par à un fonctionnement stable sur de longues périodes à courant et tension quasi constants (variations négligeables dans l'intervalle de temps considéré).

- Le régime "stationnaire" est le cas idéal où les variations sont strictement nulles au cours du temps.

Il est à noter qu'avant d'analyser les résultats de voltampérométrie cyclique sous  $O_2$ , nous procédons à la soustraction du courant mesuré sous  $O_2$  par celui mesuré sous  $N_2$  pour le même potentiel. Ceci permet de nous affranchir de l'effet capacitif (effet de la double couche sur notre couche active) et de toute réaction parasite sans rapport avec l'oxygène (adsorption/désorption de l'hydrogène, oxydation/réduction des fonctions de surface du carbone, ...). Cette correction nécessite donc de réaliser un balayage en potentiel identique sous  $N_2$  préalablement pour le même échantillon. Le courant ainsi corrigé de ces effets, sera noté  $\Delta I$  (mA) ou  $\Delta j$  (mA/cm<sup>2</sup>) pour la densité de courant corrigée (cf. Figure 61).

Pour s'affranchir des effets liés à la réaction de réduction de l'oxyde de platine se produisant autour de 0,8 V/RHE, soit au même potentiel que la réduction de l'oxygène, nous ne regarderons que le balayage dans le sens anodique du voltampérogramme (0,1 → 1,2 V/RHE).

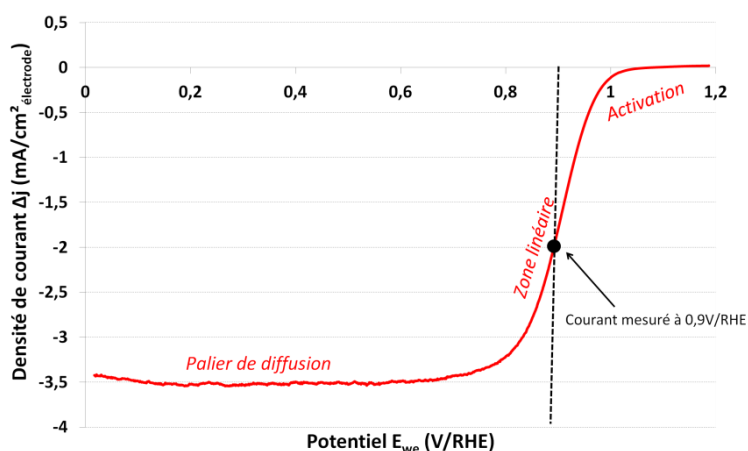


Figure 61 : Voltampérogrammes sous  $O_2$  à 900 rpm du catalyseur PtCo/C corrigé de l'effet capacitif et des réactions parasites. (1 mV/s,  $H_2SO_4$  0,5 M)

Avant de s'attarder sur l'analyse de l'activité catalytique du matériau, nous pouvons observer que la courbe obtenue se divise en trois zones distinctes (cf. Figure 61) : la zone d'activation, la zone linéaire et le palier de diffusion.

- Le palier de diffusion est observé en électrode tournante car l'apport en réactifs, ici l'oxygène et les protons, se fait par convection de l'électrolyte saturé en gaz dissout. Le courant de réduction de l'oxygène est limité par l'apport en gaz dissout et dépend donc principalement de la vitesse de rotation de l'électrode. Ce palier peut varier légèrement en densité de courant en fonction de la diffusion dans la couche active, donc de l'aspect du dépôt, du nombre d'électron échangé par molécule d' $O_2$ , de la convection de l'oxygène dans l'interface électrolyte-couche active, ...

- La zone d'activation correspond aux potentiels pour lesquels la réaction de réduction de l'oxygène débute. Elle permet de déterminer les principaux paramètres cinétiques de la réaction (courant d'échange et pente de Tafel).

- La zone linéaire est la zone intermédiaire où la réaction d'électro-catalyse de l'oxygène sur nos particules est limitante. Dans cette zone l'apport d'oxygène est suffisant et seules les performances électro-catalytiques de notre catalyseur sont limitante. C'est donc dans cette zone que l'on se rendra compte des performances électro-catalytiques de nos particules et donc l'activité. Nous avons donc considéré l'activité dans la zone linéaire du

voltampérogramme, soit à 0,9 V/RHE (ou 0,213 V/MSE) avec une rotation de l'électrode de travail de 900 rpm, ce potentiel a été fixé pour toute nos mesures d'activité afin de se situer dans la partie linéaire (limitation de la cinétique d'électro-catalyse) et pour pouvoir comparer nos résultats à ceux de la littérature. Elle est exprimée en valeur positive par convention et est donc donné par la relation suivante :

$$\text{Activité [mA/cm}^2_{\text{électrode}}] = -\Delta j @ 0,9 \text{ V/RHE [mA/cm}^2_{\text{électrode}}]$$

Nous pouvons également l'exprimer par unité de surface de platine actif pour connaître l'activité de la surface qui est seule à réagir, ou par unité de masse de platine :

$$\text{Activité [mA/m}^2_{\text{Pt}}] = \frac{-\Delta j @ 0,9 \text{ V/RHE [mA/cm}^2_{\text{électrode}}]}{\text{ECSA [m}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{électrode}}]}$$

$$\text{Activité [A/g}_{\text{Pt}}] = \frac{-\Delta j @ 0,9 \text{ V/RHE [mA/cm}^2_{\text{électrode}}]}{\text{Chargement [mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{électrode}}]}$$

Cette dernière équation a cependant comme inconvénient d'être faussée par le fait que la relation entre l'activité et le chargement n'est pas directement proportionnelle mais est une fonction affine (cf. Figure 62) dans notre domaine d'étude. C'est pourquoi nous ne regarderons l'activité massique que pour un chargement en catalyseur identique (soit en masse de métal identique) pour tous nos catalyseurs, soit 250  $\mu\text{g}_{\text{métal}}/\text{cm}^2$ , afin de se donner une idée de la puissance délivrée par l'utilisation de nos catalyseurs.

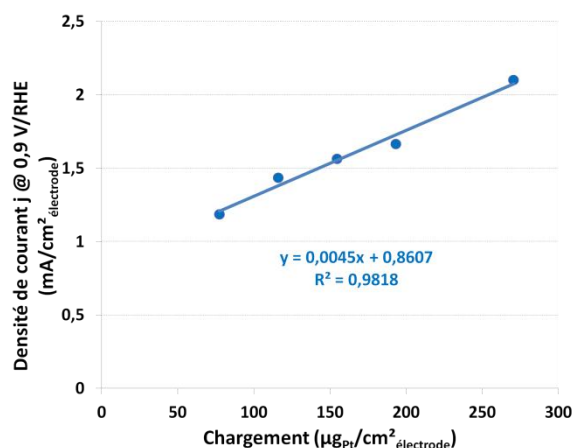


Figure 62 : Evolution linéaire entre l'activité par unité de surface géométrique et le chargement en platine pour le catalyseur PtCo/C

Cependant, malgré cette mesure réalisée en balayage dans des conditions pseudo-stationnaires, nous sommes encore soumis au transport des réactifs dans l'électrolyte (protons, dioxygène) et dans la couche active (protons, dioxygène et électrons). Ainsi pour s'affranchir des effets de cette diffusion, nous pouvons essayer de regarder l'activité donnée uniquement par l'aspect cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène, soit le courant cinétique  $j_k$ <sup>[7,8]</sup>.

Si l'on considère comme hypothèse que le courant mesuré dépend de deux composantes différentes : le courant de transfert de charge de réduction de l'oxygène ( $j_k$ ) et le courant de diffusion limite ( $j_l^{diff}$ ), l'équation de Koutecky-Levich (cf. Figure 63) permet d'isoler le courant de transfert de charge car c'est la seule composante du courant qui ne dépend pas de la convection (vitesse de rotation de l'électrode de travail,  $\omega$ ).

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{\beta} \times \omega^{-1/2}$$

**ou**

$$\frac{1}{\Delta j} = \frac{1}{\Delta j_k} + \frac{1}{\Delta j_d} = \frac{1}{\Delta j_k} + \frac{1}{\beta} \times \omega^{-1/2}$$

<p><math>\beta</math> : paramètre (<math>\beta = 0,2 n F D^{2/3} C \nu^{-1/6}</math>)  <math>j</math> : densité de courant  <math>j_k</math> : densité de courant cinétique  <math>j_d</math> : densité de courant de diffusion  <math>\omega</math> : vitesse de rotation de l'électrode de travail (en rpm)</p>	<p><math>n</math> : nombre d'électron échangé par molécule d'oxygène  <math>F</math> : Nombre de Faraday (96500 C/mol)  <math>D</math> : coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'électrolyte  <math>C</math> : concentration l'oxygène dans l'électrolyte  <math>\nu</math> : viscosité de l'électrolyte (<math>1,08.10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}</math> à 25°C et 1 atm)</p>
---	---

Figure 63 : Equation de Koutecky-Levich

Ainsi si nous faisons varier la vitesse de rotation de l'électrode de travail et traçons le graphe de Koutecky-Levich  $\frac{1}{\Delta j} = f\left(\frac{1}{\sqrt{\omega}}\right)$  (cf. Figure 64), nous pouvons calculer ce courant de transfert de charge. La densité de courant de transfert de charge se révèle donc comme l'inverse de l'ordonnée à l'origine de ce graphique. Et de même que pour l'activité, cette activité de transfert de charge peut être exprimé par unité de masse ou de surface active de platine :

$$\text{Activité de transfert de charge [A/g}_{Pt}] = \frac{\Delta j_k [\text{mA/cm}^2_{\text{électrode}}]}{\text{Chargement [mg}_{Pt}/\text{cm}^2_{\text{électrode}}]}$$

$$\text{Activité de transfert de charge [mA/m}^2_{Pt}] = \frac{\Delta j_k [\text{mA/cm}^2_{\text{électrode}}]}{\text{ECSA [m}^2_{Pt}/\text{cm}^2_{\text{électrode}}]}$$

Nous devons néanmoins prendre en compte le fait que l'équation de Koutecky-Levich (cf. Figure 63) n'est valable que pour des électrodes lisses, non-poreuses et faiblement chargées. Ainsi dans notre cas, celle-ci n'est pas rigoureusement exactes et les résultats d'activité de transfert de charge peuvent être approximatifs.

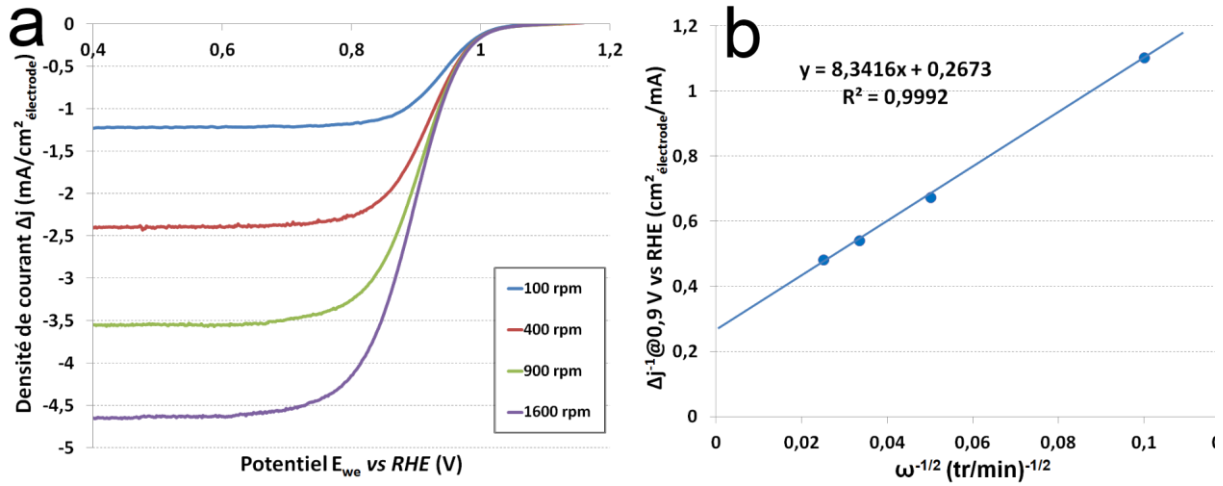


Figure 64 : (a) Voltampérommes sous  $O_2$  à différentes vitesses de rotation de l'électrode de travail sur le catalyseur PtCo/C corrigé de l'effet capacitif; (b) Graphique de Koutecky-Levich sur le catalyseur PtCo/C. (5 mV/s,  $H_2SO_4$  0,5M,  $193,40\mu g_P/cm^2$ )

Ce courant de transfert de charge peut encore être décomposé si l'on souhaite isoler le courant de diffusion des espèces dans la couche catalytique. Ainsi il peut être séparé en trois contributions :

$$\frac{1}{j_k} = \frac{1}{j_l^{film}} + \frac{1}{j_l^{ads}} + \frac{1}{j_{k,corr}} = \frac{1}{j_l^{film}} + \frac{1}{j_l^{ads}} + \frac{1}{j_0 e^{|\eta|/b}}$$

Avec  $j_l^{film}$  la densité de courant limite de diffusion dans le film catalytique,  $j_l^{ads}$  densité de courant limite d'adsorption de l'oxygène sur le site catalytique,  $j_0$  le courant d'échange,  $\eta$  la surtension de réduction ( $\eta = E - E_{eq}$ ) et  $b$  la pente de Tafel ( $b = RT/\alpha nF$ ).

Lorsque la surtension  $\eta$  devient très grande (potentiel  $E$  très petit) le terme  $1/j_k$  tend vers la valeur  $\frac{1}{j_l^{film}} + \frac{1}{j_l^{ads}}$ . En traçant ainsi la courbe  $\frac{1}{j_k} = f(E)$ , on peut ainsi déterminer le courant corrigé des autres contributions, le courant cinétique  $j_{k,corr}$ , par :

$$j_{k,corr} = \frac{1}{j_k(E)} - \lim_{E \rightarrow \infty} \left( \frac{1}{j_k(E)} \right)$$



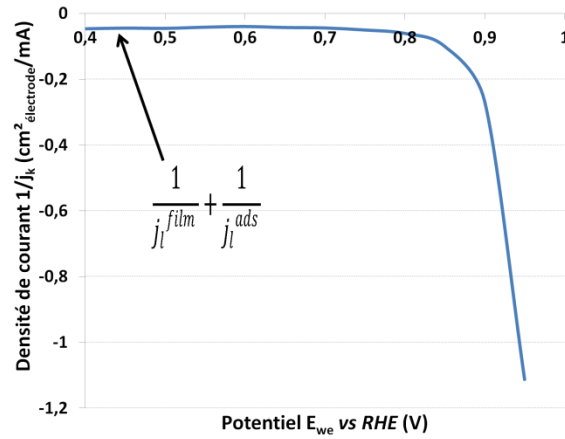


Figure 65 : Courbe représentant la variation de  $j_k^{-1}$  en fonction du potentiel d'électrode sur le catalyseur PtCo/C déterminée à partir de l'équation de Koutecky-Levich.

En plus du courant cinétique, on peut observer que le nombre d'électron par molécule d'O<sub>2</sub> apparaît dans l'équation de Koutecky-Levich (cf. Figure 63). Au palier de diffusion la concentration de l'électrolyte en oxygène est connue (concentration maximale dans l'électrolyte) et donc n peut être calculé à partir de la pente de la droite par l'équation suivante:

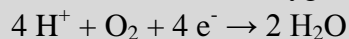
$$n = \frac{1}{\left(0,2 F D^{\frac{2}{3}} C v^{-\frac{1}{6}}\right) \times \text{pente}}$$

Cependant cette méthode est assez imprécise en raison de l'incertitude sur certains paramètres tels que la concentration en oxygène ou la viscosité de l'électrolyte qui évoluent fortement avec la température et la pression ambiante. Ainsi durant le reste de l'étude, le nombre d'électrons échangés ne sera déterminé que par la mesure directe des produits de réaction à l'anneau.

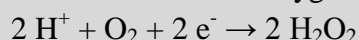
### B.2.5. Mesure du taux de peroxyde produit

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, la réaction de réduction de l'oxygène permet d'échanger 4 électrons et de produire de l'eau. Cependant une autre réaction qui ne donne lieu qu'à un échange de 2 électrons, soit deux fois moins que ce que l'on attend, et produit du peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  est susceptible d'avoir lieu.

Réaction de réduction de l'oxygène ( 1 ) :



Réaction de réduction de l'oxygène ( 2 ) :



Pour les applications de production de courant électrique, cette deuxième réaction est évidemment à éviter. Elle peut, en outre avoir des conséquences sur la durabilité de la pile à combustible (oxydation de composants de la pile et dégradation des membranes échangeuses de protons). Il est important de connaître la proportion d'oxygène qui est réduit suivant cette réaction à 2 électrons. Grâce à la seconde électrode de travail, l'anneau, cette mesure est possible de façon simple.

En effet lorsque la réaction de réduction de l'oxygène se produit sur le disque, le produit ( $H_2O$  ou  $H_2O_2$ ) est entraîné par convection vers l'anneau de platine. Si l'on fixe le potentiel de cet anneau à 1,2 V/RHE, les molécules de peroxyde d'hydrogène éventuellement produites sur le catalyseur par réduction de l'oxygène, sont oxydées, produisant de l'oxygène, des protons et des électrons. En mesurant le courant électrique produit à l'anneau de platine, nous pouvons déterminer le nombre de molécules de peroxyde d'hydrogène oxydées par unité de temps.

Réaction d'oxydation du peroxyde d'hydrogène :



Ainsi si l'on regarde le courant mesuré à l'anneau, on peut se rendre compte du peroxyde d'hydrogène produit dans notre couche active.

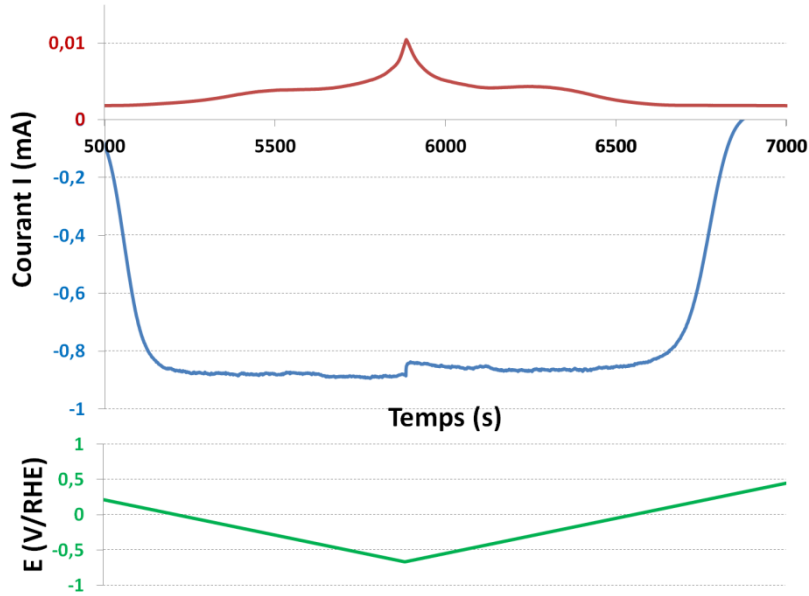


Figure 66 : Courbes de courant en fonction du temps au disque et à l'anneau lors de la réduction de l'oxygène pour le catalyseur PtCo/C (1 mV/s, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M, O<sub>2</sub>, 900 rpm)

Par la suite, en comparant le courant échangé sur le disque (électrons échangés pour les deux réactions) et celui sur l'anneau (électrons échangés pour le peroxyde d'hydrogène seul) on peut obtenir le taux de peroxyde d'hydrogène. Dans cette relation on doit également prendre en compte le taux de collection de l'anneau,  $N$ , qui est de 37% pour notre appareil.

$$\%_{H_2O_2} = 100 \times \frac{2 |\Delta I_{disk}|/N}{|\Delta I_{disk}| + |\Delta I_{ring}|/N}$$

$\Delta I_{disk}$  : courant mesuré sur le disque corrigé de l'effet capacitif et des réactions parasites.

$\Delta I_{ring}$  : courant mesuré sur l'anneau corrigé de l'effet capacitif et des réactions parasites.

$N$  : taux de collection de l'anneau

De même, on peut remonter à un nombre d'électron moyen échangé par molécule d'oxygène qui a réagi.

$$n_{e^-} = \frac{2 \times \%_{H_2O_2} + 4 \times \%_{H_2O}}{100} \quad \text{ou} \quad n_{e^-} = \frac{4 |\Delta I_{disk}|}{|\Delta I_{disk}| + |\Delta I_{ring}|/N}$$

Ces deux mesures sont ainsi réalisées à plusieurs potentiels pour obtenir une évolution du taux de peroxyde d'hydrogène et du nombre d'électron échangé avec le potentiel appliqué (cf. Figure 67).

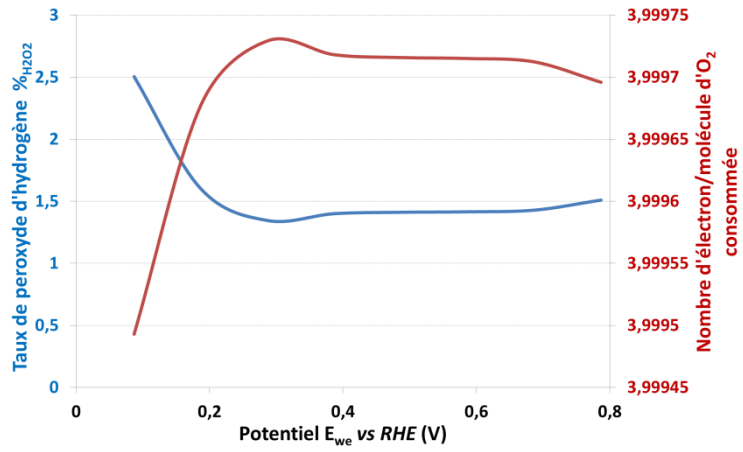


Figure 67 : production d' $H_2O_2$  et nombre d'électron par molécule d'oxygène consommée en fonction du potentiel lors de la réduction de l'oxygène sur un catalyseur PtCo/ C (1 mV/s,  $H_2SO_4$  0,5 M,  $O_2$ , 900 rpm)

### B.3. Montage demi-pile

La seconde caractérisation électrochimique, que nous avons réalisée sur nos particules, a été faite sur le montage demi-pile. Ce montage nous permet d'avancer d'un pas vers les conditions réelles de fonctionnement en pile à combustible. De plus son principe fait que de nouvelles mesures et observations peuvent être réalisées afin de mieux comprendre les performances de nos particules électro-catalytiques.

#### B.3.1. Principe et éléments de la demi-pile

Le montage demi-pile est un dispositif électrochimique à 3 électrodes (électrode de travail, contre-électrode et électrode de référence) cependant il diffère de l'électrode tournante que nous venons de voir par l'utilisation d'une électrode de travail plus proche de la pile à combustible (utilisation d'une couche de diffusion associé à une membrane, utilisation de gaz non-dissout).

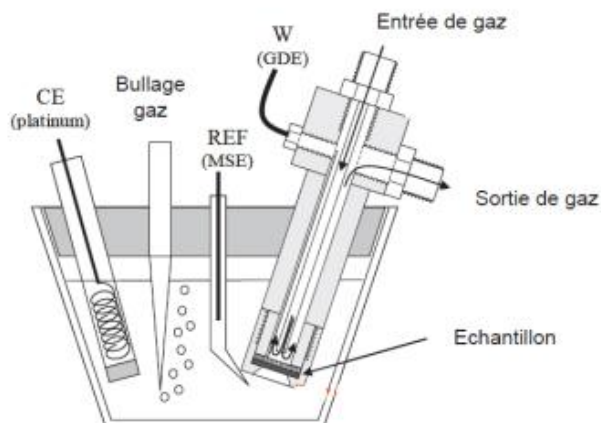


Figure 68 : Schéma du montage demi-pile

En effet le principe de ce montage est d'observer la moitié d'une pile à combustible, la cathode est celle qui nous intéresse préférentiellement ici pour la réaction de réduction de l'oxygène. De plus l'apport des gaz ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ) se fera par la couche de diffusion gazeuse, et les protons par la membrane qui est en contact avec la couche active, comme dans un système pile à combustible. Cependant on restera dans des chargements sensiblement identiques à ceux utilisés en électrode tournante (environ  $200 \mu g_{Pt}/cm^2$ ) afin de rester dans une épaisseur de couche active où nous maximisons l'accessibilité aux particules.

En résumé la demi-pile offre un bon intermédiaire entre la caractérisation électrochimique ex-situ (RRDE) et in-situ (système pile à combustible).

○ **L'électrode de travail (WE : *Working Electrode*):**

L'électrode de travail est constituée dans ce montage d'une demi-pile à combustible, soit d'un assemblage GDL - Couche Active – Membrane. Cet assemblage est ensuite placé dans un montage, dont le schéma est visible Figure 69 pour permettre un apport des gaz seulement de la GDL et apport des protons seulement de la membrane.

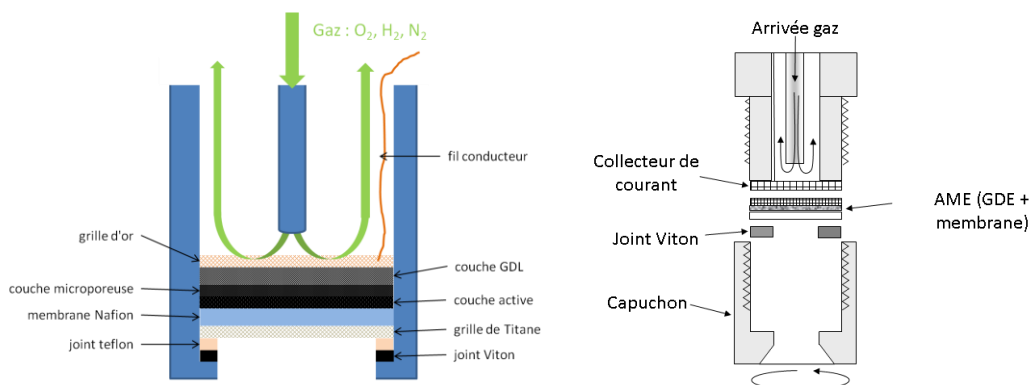


Figure 69 : Schémas de l'électrode de travail dans le montage demi-pile

Sur la Figure 69, nous observons plusieurs couches rajoutées à notre échantillon demi-pile. Ces couches permettent de garder une bonne étanchéité (joint polymère fluorocarboné, joint téflon) malgré l'immersion dans l'électrolyte, une bonne rigidité de l'échantillon (grille de titane) malgré une pression des gaz sur la GDL et enfin une bonne collecte du courant échangé avec la couche active (grille d'or, fil conducteur) sans gêner la diffusion des réactifs. Malgré un échantillon de 1,4 mm de diamètre (soit 1,5 cm<sup>2</sup>), seule une surface de 0,5 cm<sup>2</sup> est directement alimentée en gaz réactif. Ainsi pour les mesures de surface électrocatalytiquement active (ECSA), nous considérerons 1,5 cm<sup>2</sup> de surface d'électrode (contact catalyseur – membrane). Lorsque l'électrode est alimentée en gaz réactif, pour les mesures de courant ou d'activité électro-catalytique, la surface d'électrode participant à la réaction sera limitée à 0,5 cm<sup>2</sup>.

Les autres éléments de ce montage (électrode de référence, contre-électrode, électrolyte et potentiostat) restent identiques à ceux utilisés en électrode tournante.

**B.3.2. Technique de préparation de l'échantillon**

La préparation des échantillons passe d'abord par une étape de dépôt de l'encre catalytique sur un support. Nous avons alors le choix entre deux méthodes en fonction du dépôt que l'on utilise : dépôt de la couche active sur la membrane - CCM (acronyme du terme anglais *Catalyst Coated Membrane*) et dépôt de la couche active sur la GDL - CCB (acronyme du terme anglais *Catalyst Coated Backing*). La première méthode présente comme principal inconvénient le gonflement de la membrane au contact du solvant de notre encre (eau et isopropanol), c'est pourquoi nous avons opté pour la méthode CCB ne présentant pas d'altération de la membrane et utilisé majoritairement pour les piles à combustible.

Cependant la méthode que nous avons utilisée avec l'électrode tournante (*drop-casting*) est difficilement utilisable dans ce cas car le support (la couche microporeuse de la

GDL) est beaucoup plus hydrophobe que le support de l'électrode tournante (carbone vitreux) et ne permet pas le dépôt uniforme sur celui-ci. Nous avons donc opté pour une autre méthode qui se rapproche plus de celle utilisé pour le système pile à combustible : le dépôt par projection d'une encre avec un gaz comprimé.

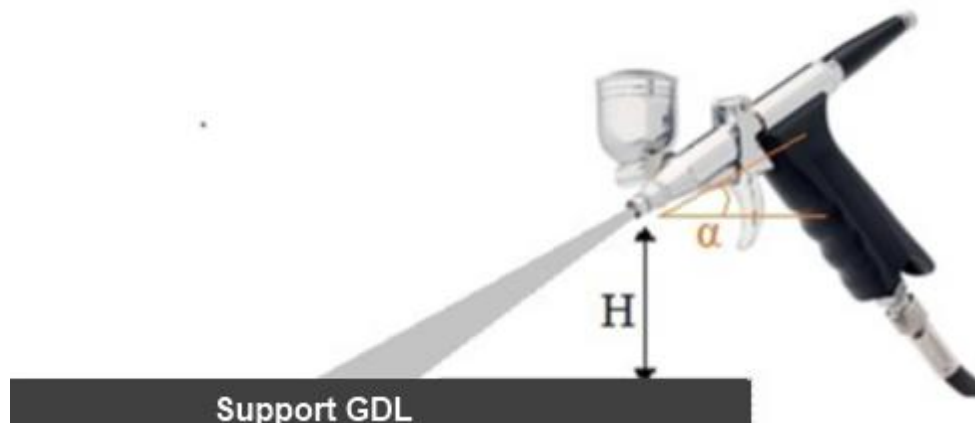


Figure 70 : Schéma de dépôt par projection à l'air comprimé d'encre catalytique sur une GDL

Cette méthode de dépôt consiste à venir pulvériser de fine gouttelette d'encre catalytique sur le support GDL (cf. Figure 70). Cette pulvérisation est celle d'un pistolet à peinture (aérographe) où l'encre est placée dans la buse et est pulvérisé grâce à un flux d'air comprimé sur le support. De plus afin de permettre une évaporation rapide des gouttelettes d'encre et ainsi éviter des effets comme le *coffee-ring*, on chauffe légèrement le support à 90-100 °C.

Pour notre utilisation en demi-pile après préparation, nous avons préféré réaliser de plus grandes surfaces que nécessaire (0,5 cm<sup>2</sup>) pour plus de reproductibilité si plusieurs mesures sur le catalyseur étaient nécessaires. Nous réalisons ainsi généralement des échantillons de 9 cm<sup>2</sup> (3 cm x 3 cm) avec des chargements avoisinant 200  $\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ .

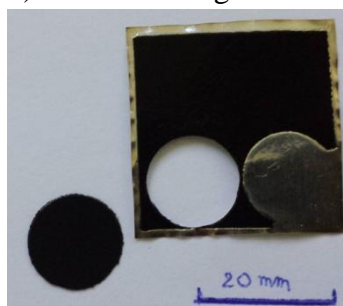


Figure 71 : Photographie d'une demi-pile de 9cm<sup>2</sup> dans lequel a été découpé un échantillon pour caractérisation.

Après le dépôt de la couche active sur la GDL, cet échantillon est assemblé avec une membrane Nafion<sup>®</sup> de type HP pour former notre demi-pile. Cet assemblage est également pressé à chaud d'abord à 490 N puis à 3,9 kN à 135 °C pour un meilleur collage.

Enfin l'échantillon est découpé à l'aide d'un emporte-pièce de 14 mm de diamètre (1,5 cm<sup>2</sup>). Seule la surface centrale de 0,5 cm<sup>2</sup> sera en contact avec le gaz réactif et l'électrolyte au cours de nos caractérisations électrochimique en demi-pile.

### B.3.3. Mesure de la surface active (ECSA) – par technique Hupd

Comme pour l'électrode tournante disque-anneau, la première mesure que nous réalisons est celle de la surface électro-catalytiquement active, ECSA, de nos particules. Cependant ici deux types de surface active se présentent à nous, la surface active accessible aux protons et la surface active accessible aux gaz. La première est la mesure de la surface active accessible aux protons venant de la membrane. Cette surface active est mesurée de la même façon que pour l'électrode tournante, soit par technique Hupd (*Hydrogen under potentiel deposition*).

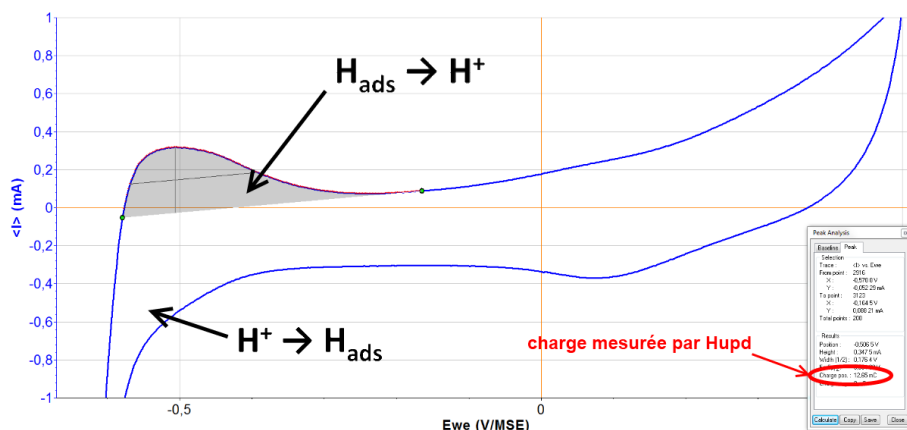


Figure 72 : mesure de la surface ECSA par technique Hupd sur un catalyseur Pt@PtCo/C avec le logiciel EC-Lab®

Les mesures sont réalisées au cours de cycles voltampérométriques à 5 mV/s entre 0,500 et -0,650 V/MSE (soit 1,187 et 0,037 V/RHE) avec un débit constant en N<sub>2</sub> de 2 NL/h qui est nécessaire pour éviter la réaction de réduction de l'oxygène avec les traces d'oxygène dans le montage demi-pile.

### B.3.4. Mesure de l'activité électro-catalytique

Les mesures des performances électro-catalytiques de nos particules vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène sont réalisées en cyclant le potentiel à 5 mV/s entre 0,500 à -0,650 V/MSE (soit 1,187 et 0,037 V/RHE). Cette expérience nécessite une alimentation constante en oxygène, fixée à 2 NL/h, pour apporter le réactif à la réaction de réduction de l'oxygène. Avant d'analyser les résultats de voltampérométrie cyclique sous O<sub>2</sub>, nous soustrayons systématiquement le courant mesuré pour le même potentiel sous N<sub>2</sub> pour nous affranchir de l'effet capacitif et de toute réaction parasite sans rapport avec l'oxygène. Le courant obtenu après correction sera également noté par  $\Delta I$  ou pour la densité de courant corrigée  $\Delta j$  (cf. Figure 73).



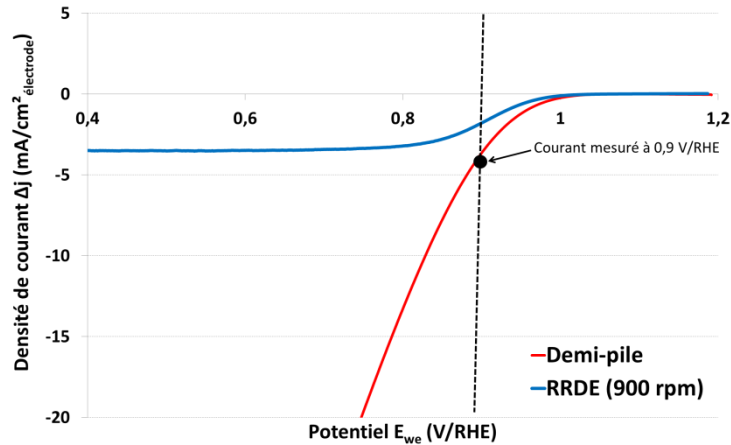


Figure 73 : Voltampérogrammes sous  $O_2$  du catalyseur PtCo/C corrigé de l'effet capacitif et des réactions parasites. (5 mV/s,  $H_2SO_4$  0,5M)

Nous mesurons l'activité catalytique vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène à un potentiel fixé de 0,9 V/RHE.

Dans le cas de la demi-pile, nous remarquons l'absence de palier de diffusion sur les voltampérogrammes sous  $O_2$ . En effet dans ce montage de caractérisation, nous ne sommes plus limités par l'apport d'oxygène puisque celui-ci est apporté par la GDL ce qui nous permet d'atteindre des densités de courant plus fortes.

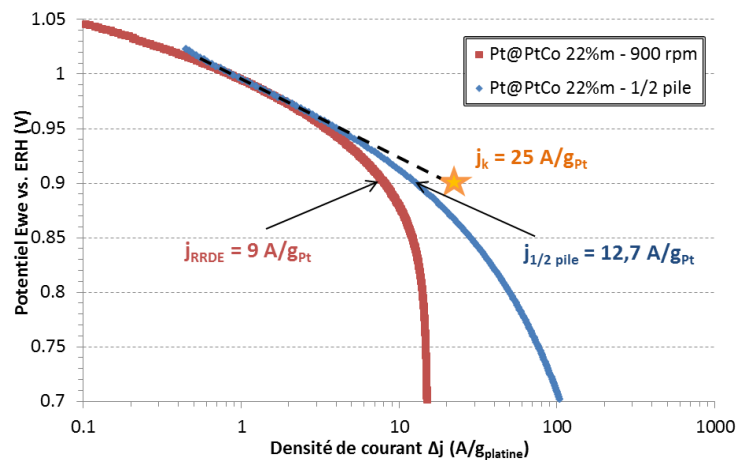


Figure 74 : Différentes valeurs de la densité de courant mesurée à 0,9 V/RHE en électrode tournante à 900 rpm (courbe rouge), en demi-pile (courbe bleue), comparaison avec la valeur calculée par la méthode de Koutecky Levich (étoile) pour le catalyseur Pt@PtCo (22%)

La conséquence de cette absence de palier de diffusion est que le courant mesuré à 0,9 V/RHE est plus élevé qu'en électrode tournante. Cependant, même en demi-pile, le système n'est pas totalement exempt de limitation par la diffusion des gaz. La valeur calculée par la méthode de Koutecky Levich, qui permet de s'affranchir totalement de la limitation par la diffusion des gaz, se présente encore plus élevée.

Les phénomènes de limitation par la diffusion en demi-pile apparaissent principalement aux densités de courant élevées. En effet nous pouvons voir apparaître des problématiques liées au noyage de l'électrode par la production trop importante d'eau par la

réaction de réduction de l'oxygène. En outre, la résistance interne du système de demi-pile est nettement plus élevée que pour une pile à combustible. Même si l'électrode de référence est placée très près de l'électrode de travail, la distance entre les électrodes reste très supérieure à l'épaisseur de la membrane qui sépare les électrodes d'une pile à combustible. Il en résulte une importante composante de chute ohmique qui limite généralement la densité de courant maximale à 200 mA/cm<sup>2</sup>.

### B.3.5. Mesure du potentiel de l'électrode de référence

Le montage demi-pile présente une différence notable avec l'électrode tournante, les gaz sont ici cloisonnés dans l'électrode de travail (cf. Figure 69). Cette différence permet l'injection des gaz qui n'étaient jusque-là pas utilisables pour des raisons de sécurité (H<sub>2</sub>, CO). En effet l'électrode tournante étant un système ouvert à ambient, les règles de sécurité en vigueur dans la plupart des laboratoires limitent fortement la possibilité d'utiliser des gaz inflammables (H<sub>2</sub>) ou toxiques (CO).

Le fait d'utiliser de l'hydrogène pur dans le montage demi-pile permet de transformer notre échantillon en électrode réversible à hydrogène RHE avec d'un côté du dihydrogène, de l'autre des protons et au milieu une électrode contenant du platine (H<sub>2</sub>/Pt/H<sup>+</sup>). Ainsi grâce à cette utilisation nous pouvons déterminer facilement et précisément le potentiel de l'électrode de référence par rapport à RHE et calibrer ces électrodes.

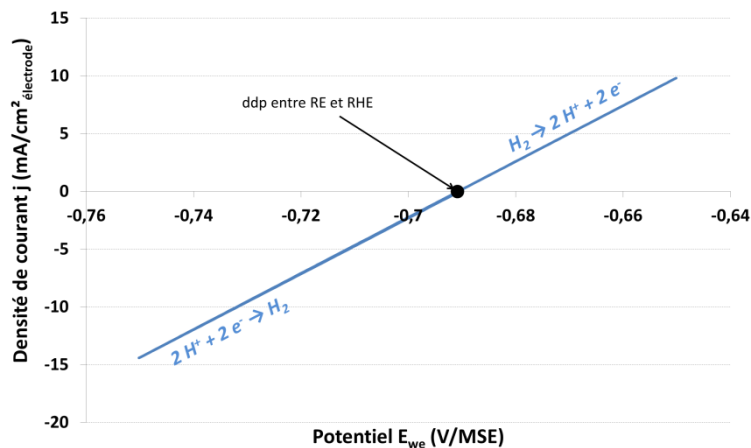


Figure 75 : Voltampérogrammes sous H<sub>2</sub> du catalyseur Pt/C (20 mV/s, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M).

Pour chaque échantillon, nous réalisons ainsi un cyclage en potentiel à 20 mV/s entre -0,650 et -0,750 V/MSE en alimentant l'électrode de travail en hydrogène pur et débit constant (2 NL/h). Cet hydrogène est produit directement au laboratoire par électrolyse de l'eau dans un électrolyseur à membrane échangeuse de protons de la marque Domnick Hunter Scientific®.

Le potentiel de l'électrode de référence est mesuré sur le voltampérogramme à potentiel de circuit ouvert, ou OCV (acronyme en anglais d'*Open Circuit Voltage*) qui correspond au potentiel mesuré à courant nul

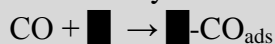
$$E_{référence}(V/RHE) = E_{we} @ 0 A (V/MSE)$$

### B.3.6. Mesure de la surface active (ECSA) – par technique CO-stripping

Comme spécifié plus haut, la caractérisation avec le montage demi-pile nous permet une double mesure de surface active. On peut ainsi mesurer la surface active accessible aux protons par la technique Hupd ou la surface active accessibles aux gaz, par la technique de désorption du monoxyde de carbone (CO-stripping). Cette double mesure de surface active nous permet entre autre d'observer les problèmes de diffusion des réactifs dans la couche active.

Le principe de la technique CO-stripping est de mesurer l'oxydation du monoxyde de carbone, CO, préalablement adsorbé à la surface active de platine. Le monoxyde de carbone est habituellement considéré comme polluant du platine utilisé dans les piles à combustible fonctionnant à basse température. Il s'adsorbe sur les sites d'adsorption du platine et bloque ainsi l'accès de ces sites aux espèces réactives (hydrogène ou oxygène). Cependant ce monoxyde de carbone peut être éliminé de cette surface active par réaction électrocatalytique. Lors d'un balayage anodique, lorsque le potentiel de l'électrode est suffisamment élevé, le CO est oxydé en dioxyde de carbone, CO<sub>2</sub>, qui est dégagé de l'électrode de travail en délivrant par la même occasion 2 électrons par molécule de CO.

Réaction d'adsorption du monoxyde de carbone sur le site actif:



Réaction d'oxydation du monoxyde de carbone sur le site actif :



■ : site de catalyseur actif

Les expériences ont été conduites en suivant le protocole donné sur la Figure 76. Nous pouvons distinguer différentes étapes dans ce protocole qui permettent chacune une mesure d'un paramètre différent. La première voltampérométrie cyclique sous H<sub>2</sub> pur (2 NL/h) permet de mesurer le courant maximal délivré à 0,23 V/RHE par l'oxydation de l'hydrogène lorsque toute la surface active est accessible, I<sub>max</sub>(H<sub>2</sub>). Les cycles voltampérométriques suivants sont réalisés en alimentant la cellule avec un mélange H<sub>2</sub> – CO (50 ppm de CO dans H<sub>2</sub>, 2 NL/h) et l'on enregistre l'évolution du courant maximal délivré par l'oxydation de l'hydrogène, I<sub>max</sub>(H<sub>2</sub>+CO) au cours du temps. La borne supérieure des cycles voltampérométriques est choisie pour être inférieure au potentiel auquel le CO adsorbé va s'oxyder. Le courant mesuré diminue exponentiellement avec le temps, selon une loi correspondant à l'adsorption du gaz polluant à la surface des sites catalytiques. Lorsque celui-ci est réduit à 10% de la valeur initiale sous H<sub>2</sub> (soit un taux de recouvrement d'environ 99% des sites catalytiques par le CO<sup>[9]</sup>), la cellule est alimentée en gaz inerte (N<sub>2</sub>, 2 NL/h) pour évacuer l'hydrogène et le monoxyde de carbone présents en phase gazeuse pendant 3 cycles voltampérométriques. Enfin la borne supérieure de potentiel du dernier cycle voltampérométrique est fixée à une valeur de 1,2 V/RHE pour permettre l'oxydation complète du CO qui a été adsorbé durant la pollution.

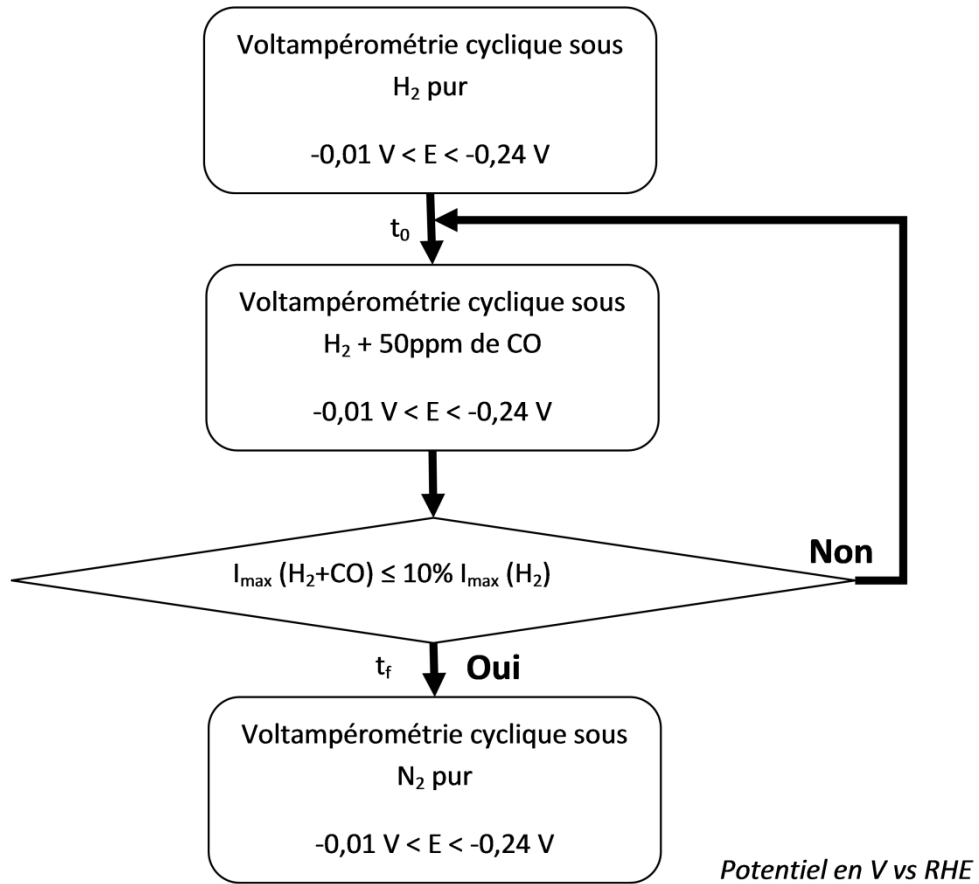


Figure 76 : Protocole de la technique CO-stripping pour mesure de la surface active

Si l'on regarde l'évolution du courant avec le temps au cours de ce test (cf. Figure 77), nous pouvons observer la diminution du courant maximal délivré par l'oxydation de l'hydrogène. Comme le courant est directement lié au nombre de réactions par unité de temps, on considère que l'évolution du courant est proportionnelle à l'évolution de la surface active accessible. Nous pouvons comparer les cinétiques de pollution de différents matériaux.

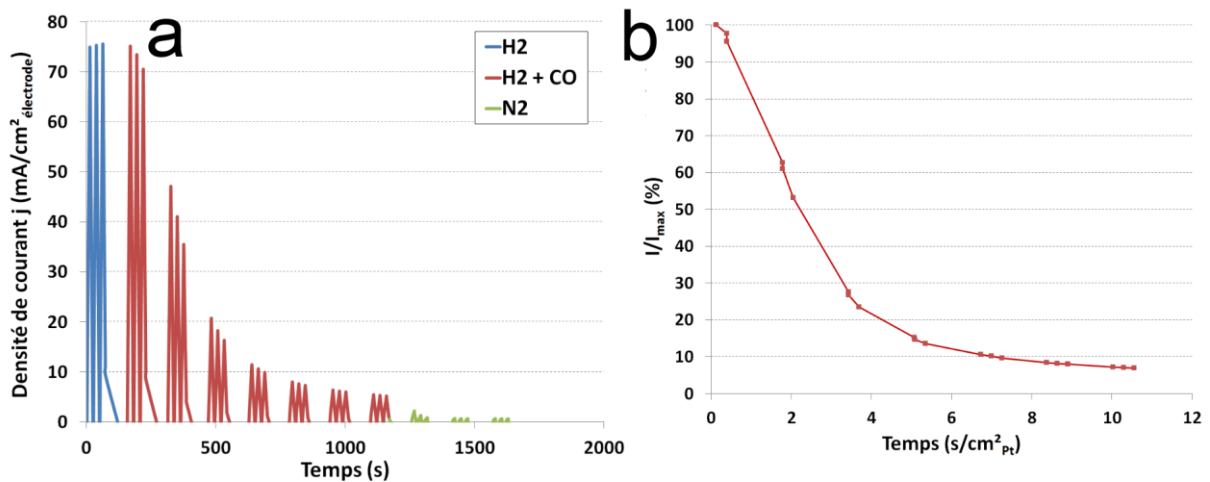


Figure 77 : (a) Suivi de la pollution par mesure du courant en fonction du temps sur le catalyseur Pt@PtCo/C; (b) Evolution du taux de surface active pollué en fonction du temps sur le catalyseur Pt@PtCo/C (20 mV/s, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M)

Le taux de recouvrement réel des sites réactionnels du platine par le CO peut être évaluée en utilisant l'évolution présentée sur la courbe réalisée par Colmenares et al. (2006) et présenté sur la Figure 78. Le courant d'oxydation de l'hydrogène reste quasiment constant jusqu'à ce que le taux de recouvrement du platine par le CO dépasse une valeur de 0,97. A partir de ce moment là, le courant d'oxydation de l'hydrogène dans le mélange chute brutalement.

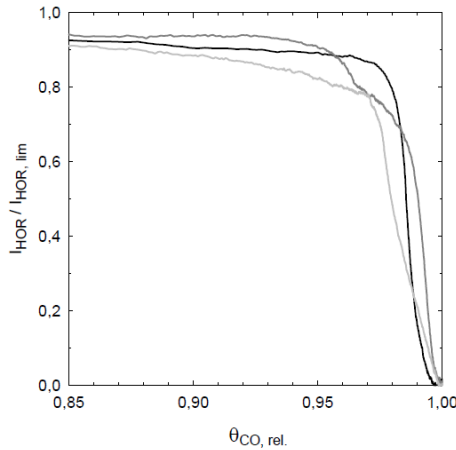


Figure 78 : Evolution du courant d'oxydation de l'hydrogène en fonction du taux de recouvrement du platine par le monoxyde de carbone sur les catalyseurs Pt/C (E-Tek) (noirs), W-modified Pt-W(1 %m)/C (gris) et Pt-W(10 %m)/C (gris clair)<sup>[9]</sup>.

Si l'on regarde maintenant le dernier voltampérogramme obtenus en cyclant sous N<sub>2</sub>, on observe un pic autour de 0,8 V/RHE correspondant à l'oxydation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone.

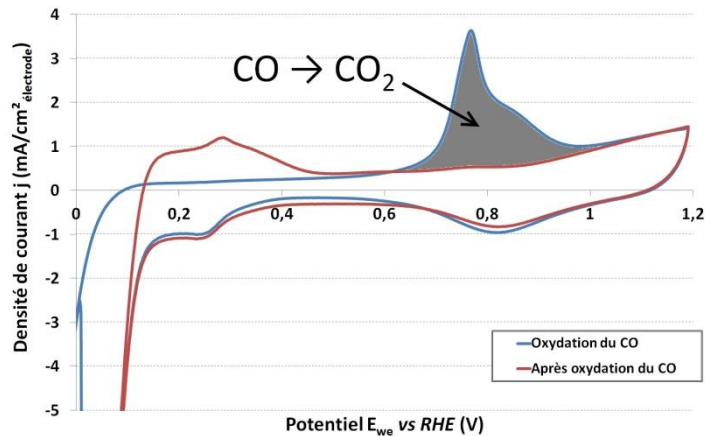


Figure 79 : Voltampérogrammes après pollution de la surface par le CO sur le catalyseur Pt@PtCo (5 mV/s, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M, N<sub>2</sub>)

Pour la mesure quantitative de la surface active, on mesure la charge délivrée Q en Coulomb (C) lors l'oxydation du CO sur le voltampérogramme obtenu (correspondant à l'intégration du pic à 0,8 V/RHE en courant anodique – cf. Figure 79). A partir de cette charge Q, on remonte aux nombres d'électrons délivré, nb<sub>e-</sub>, par cette réaction et donc au nombre de site actif nb<sub>Pt actif</sub> :

$$\frac{1}{2} nb_{Pt\text{ actif}} = \frac{1}{2} nb_{CO} = nb_{e^-} = \frac{Q [C]}{1,6.10^{-19} [C]}$$

Pour obtenir une surface, nous utilisons comme référence la charge obtenue  $Q'_{bulk}$  qui est simplement le double de la charge  $Q_{bulk}$  vu précédemment puisque cette réaction d'oxydation délivre deux fois plus d'électrons que la désorption des protons. Là encore, cette valeur moyenne est largement utilisée<sup>[10]-[14]</sup>. Une valeur moyenne de  $424 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  a été mesurée sur une feuille de platine polycristallin<sup>[13]</sup>.

$$ECSA_{CO} [\text{cm}^2] = \frac{100 \times Q [\text{C}]}{Q'_{bulk} \times \text{Surface pollué} [\%]}$$

$Q$  : charge mesuré sur le pic d'oxydation du CO (zone grise)

$Q'_{bulk}$  : charge surfacique obtenue par l'oxydation du CO sur une feuille de platine (=  $420.10^{-6} \text{ C}/\text{cm}^2$ )

On peut également mettre cette surface par unité de surface géométrique de l'électrode ( $S_{\text{électrode}} = 0,5 \text{ cm}^2$  pour le montage demi-pile) ou par unité de masse de platine pour une comparaison avec d'autre catalyseur.

$$ECSA_{CO} [\text{cm}^2_{Pt}/\text{cm}^2_{\text{électrode}}] = \frac{ECSA_{CO} [\text{cm}^2]}{S_{\text{électrode}}}$$

$$ECSA_{CO} [\text{cm}^2/\text{mg}_{Pt}] = \frac{ECSA_{CO} [\text{cm}^2_{Pt}/\text{cm}^2_{\text{électrode}}]}{\text{Chargement} [\text{mg}_{Pt} / \text{cm}^2_{\text{électrode}}]}$$

## C. Conclusions

Dans ce chapitre, nous venons de voir différents modes de caractérisation à différentes échelles permettant de caractériser nos particules électro-catalytiques vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène. De par ces caractérisations, de nombreux paramètres peuvent ainsi être déterminés, tout comme l'observation d'effet pour comprendre et expliquer nos résultats de performances électro-catalytiques :

- Observation de la géométrie (taille et forme) des particules.
- Détermination de la composition atomique des particules.
- Observation de l'aspect microstructurale (paramètre de maille, taille des cristallites) des particules.
- Mesure de la surface électro-catalytiquement active accessible aux protons ou aux gaz.
- Mesure de l'activité électro-catalytique de la surface active pour la réaction de réduction de l'oxygène.
- Mesure de l'efficacité (nombre d'électron et taux de peroxyde d'hydrogène) de la réaction de réduction de l'oxygène pour nos particules.
- Observation de la diffusion des réactifs dans la couche active (activité cinétique, temps de pollution par CO).

Dans le chapitre suivant, nous verrons donc l'utilisation de ces différentes techniques des caractérisations physico-chimique et électrochimiques sur les particules que nous avons synthétisées. L'étude des résultats et la comparaison avec les catalyseurs de référence seront présentés pour donner une idée des performances électro-catalytiques de nos particules.

# Bibliographie

- [1]. Qi, Z. & Kaufman, A. Low Pt loading high performance cathodes for PEM fuel cells. *J. Power Sources* **113**, 37–43 (2003).
- [2]. Ngo, T. T., Yu, T. L. & Lin, H.-L. Influence of the composition of isopropyl alcohol/water mixture solvents in catalyst ink solutions on proton exchange membrane fuel cell performance. *J. Power Sources* **225**, 293–303 (2013).
- [3]. JiuJun Zhang. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst layers*.
- [4]. Will, F. G. Hydrogen Adsorption on Platinum Single Crystal Electrodes.
- [5]. Wu, J., Yuan, X., Wang, H. & Blanco, M. Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques. *Int. J. ...* **33**, 1735–1746 (2008).
- [6]. Lasia, A. Modeling of hydrogen upd isotherms. *J. Electroanal. Chem.* **562**, 23–31 (2004).
- [7]. Coutanceau, C., Croissant, M. ., Napporn, T. & Lamy, C. Electrocatalytic reduction of dioxygen at platinum particles dispersed in a polyaniline film. *Electrochim. Acta* **46**, 579–588 (2000).
- [8]. Paulus, U. A., Schmidt, T. J., Gasteiger, H. A. & Behm, R. J. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study. *J. Electroanal. Chem.* **495**, 134–145 (2001).
- [9]. Colmenares, L., Jusys, Z., Kinge, S., Bönnemann, H. & Behm, R. J. Synthesis, Characterization and Electrocatalytic Performance of W Surface Modified, Carbon Supported Pt Anode Catalysts for Low-temperature Fuel Cell Applications. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **9**, 107–120 (2006).
- [10]. Maillard, F. *et al.* Influence of particle agglomeration on the catalytic activity of carbon-supported Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation. 385–393 (2005).
- [11]. Xue, X. *et al.* Novel preparation method of Pt–Ru/C catalyst using imidazolium ionic liquid as solvent. *Electrochim. Acta* **50**, 3470–3478 (2005).
- [12]. Maillard, F. *et al.* Size effects on reactivity of Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation: The role of surface mobility. *Faraday Discuss.* **125**, 357 (2004).
- [13]. Pozio, A., Francesco, M. De & Cemmi, A. Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry. *J. power ...* **105**, 13–19 (2002).
- [14]. Maillard, F., Savinova, E. & Stimming, U. CO monolayer oxidation on Pt nanoparticles: further insights into the particle size effects. *J. Electroanal. ...* **599**, 221–232 (2007).





# **Chapitre 3 : Résultat des synthèses et des caractérisations électrochimiques**

---

Dans le troisième chapitre de ce mémoire, nous présenterons les différents catalyseurs que nous avons synthétisés ainsi que les résultats obtenus à la suite de leurs caractérisations physico-chimiques et électrochimiques. Nous verrons ainsi, dans un premier temps, la synthèse de particules cœur-coquille et les modifications de performances par rapport aux catalyseurs de référence. Puis dans un second temps, nous focaliserons notre attention sur la synthèse des particules creuses avec l'élimination du cœur des particules et sur leurs performances électro-catalytiques. Enfin nous terminerons de chapitre par une comparaison entre ces catalyseurs pour montrer l'influence de la nanostructuration sur les performances électro-catalytiques.

# Plan du chapitre

Chapitre 3 : Résultat des synthèses et des caractérisations électrochimiques .....	85
A. Particules cœur-coquille .....	87
A.1. Synthèse des nanoparticules supportées sur noir de carbone .....	88
A.2. Analyse morphologique .....	90
A.3. Analyse électrochimique .....	94
A.3.1. Performances en électrode tournante disque-anneau .....	94
A.3.2. Performances en demi-pile .....	99
A.4. Conclusions sur les catalyseurs de type cœur – coquille Pt@PtM .....	105
B. Particules creuses .....	106
B.1. Synthèse .....	108
B.2. Analyse morphologique .....	110
B.3. Élimination du cœur des particules .....	114
B.4. Analyse électrochimique .....	119
B.4.1. Performances en électrode tournante disque-anneau .....	119
B.4.2. Performances en demi-pile .....	123
B.5. Conclusion sur les particules creuses .....	128
C. Conclusions.....	130
Bibliographie.....	133

## A. Particules cœur-coquille

La première organisation que nous avons étudiée est celle des nanoparticules à base de platine présentant une structure cœur-coquille avec une coquille en platine et un cœur composé d'un alliage de platine avec un métal de transition plus abondant. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, le cœur des particules peut être modifié pour réduire la quantité de platine inutilisé par les réactions électro-catalytiques se produisant en surface de ces particules. De ce fait, différents métaux plus abondants et donc moins coûteux que le platine peuvent être utilisés au cœur de ces particules. La présence de tels alliages au sein des nanoparticules est même susceptible d'améliorer l'activité catalytique par son influence sur la coquille de platine (ex : modification du paramètre de maille).

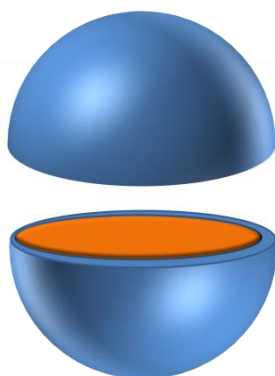


Figure 80 : Schéma de particule cœur-coquille

Pour observer les effets de la modification du cœur sur les particules et leur activité électro-catalytique, nous avons choisi de synthétiser et caractériser des catalyseurs se présentant sous la forme  $Pt_3M$ , ou  $Pt@PtM$ , avec une coquille en platine et un cœur en alliage de platine ( $M=Fe, Ni, Co, \dots$ ) (cf. Figure 80). Cette composition a été choisie à partir de résultats issus de la littérature indiquant de très bonnes performances électro-catalytiques <sup>[1,2]</sup>.

Dans cette partie, nous présenterons les résultats obtenus sur ce type de catalyseur avec notamment l'influence de la nature du métal associé au platine dans le cœur et l'influence de la fraction massique de carbone support utilisé lors de la technique de synthèse. Par conséquent nous utiliserons les notations ci-dessous pour différencier les particules électro-catalytiques dans la suite de ce mémoire.

- $Pt@PtCo$  (22%) : particule cœur-coquille avec une coquille en platine et un cœur en alliage platine/cobalt et une fraction massique de 78 %m ( $C_{Vulcan}$ ) dans le catalyseur supporté.
- $Pt@PtCo$  (50%) : particule cœur-coquille avec une coquille en platine et un cœur en alliage platine/cobalt et une fraction massique de 50 %m ( $C_{Vulcan}$ ) dans le catalyseur supporté.
- $Pt@PtNi$  (22%) : particule cœur-coquille avec une coquille en platine et un cœur en alliage platine/nickel et une fraction massique de 78 %m ( $C_{Vulcan}$ ) dans le catalyseur supporté.

### A.1. Synthèse des nanoparticules supportées sur noir de carbone

Ce type de nanoparticules ayant déjà été synthétisées et étudiées par divers groupes de recherche, nous nous sommes inspirés directement de la littérature pour la synthèse<sup>[2-4]</sup>. Deux méthodes s'offraient alors à nous : la synthèse de particule constituée d'alliage PtM suivi d'un dépôt de platine à sa surface, ou la synthèse de particules PtM suivie d'une diffusion d'une partie du platine vers la surface pour former une particule cœur-coquille.

Nous avons opté pour la deuxième solution, soit la synthèse proposée par Wang *et al.* (2013)<sup>[2]</sup>, qui a pour avantage d'éviter une synthèse en plusieurs étapes dont le nettoyage des particules PtM avant le dépôt du platine.

La méthode de synthèse décrite ci-dessous est celle utilisé pour la synthèse de particules Pt@PtCo (22%), cependant celle-ci est quasi-identique pour les autres particules hormis une modification du mélange initial (masse, type de précurseur) :

- ① 213 mg de sel de platine ( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ) sont mélangés avec 33 mg de sel de cobalt ( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ) et 312 mg de carbone Vulcan<sup>®</sup> XC-72R dans le solvant. Ce solvant est constitué d'eau déionisée et de quelques gouttes d'isopropanol. Ces proportions vont donner un rapport molaire Pt:Co de 3:1.
- ② Après le mélange, cette préparation est mise au bain à ultrasons pendant 30 min afin de l'homogénéiser.
- ③ Puis nous réalisons un chauffage du mélange à 95-100 °C pour évaporer complètement le solvant et obtenir ainsi une poudre. Cette poudre est ainsi constituée de carbone et de sels métalliques absorbés à la surface du carbone.
- ④ Après cet ajout d'un support au sel métallique, la poudre obtenue est broyée puis déposée dans un four tubulaire et séchée sous flux d'argon pendant une heure.
- ⑤ Ensuite on vient procéder à une réduction des sels métalliques 150 °C sous atmosphère réductrice constituée d'un mélange de 5% de dihydrogène dans l'argon. Après une étape de repos sous atmosphère d'argon pur, nous procédons à un recuit à 700 °C, de nouveau sous atmosphère réductrice (5% de dihydrogène dans l'argon).

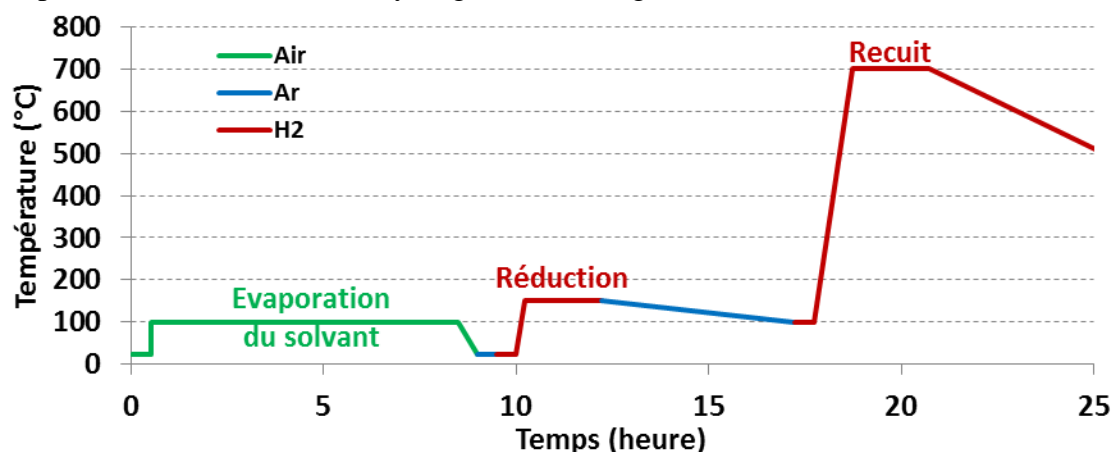


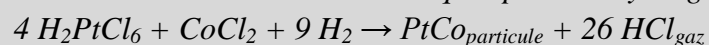
Figure 81 : Vue graphique du protocole de synthèse de particule Pt@PtCo

Le solvant utilisé dans l'étape ❶ permet d'obtenir une bonne homogénéité du carbone et des sels au début du chauffage qui suit. La quantité de ce solvant a peu d'influence dans cette synthèse. Le taux de carbone peut également sembler un peu élevé (78 %m du catalyseur supporté) par rapport au catalyseur commerciaux (46,2 %m du catalyseur supporté) mais pour commencer nous avons repris exactement les mêmes proportions que celles données par Wang *et al.* (2013)<sup>[2]</sup>. Nous verrons ensuite les conséquences d'une augmentation de la fraction massique de métal sur ce support carbone.

Le gaz réducteur utilisé dans l'étape ❺ est un mélange gazeux contenant 5 % de H<sub>2</sub> dans Ar. Les règles de sécurité en vigueur dans le laboratoire ne nous permettant pas d'utiliser du dihydrogène pur, le domaine d'inflammabilité du mélange hydrogène – air étant compris entre 5 % et 95 %. De plus des purges préalables et postérieures sont réalisées avec un gaz inerte d'Argon pour évacuer tout le dioxygène, les traces d'eau (purge préalable) ou le dihydrogène (purges postérieure).

Les deux températures différentes auxquelles nous avons réglé le four tubulaire à l'étape ❺ sont nécessaires à la formation des particules cœur-coquilles. Alors que la première permet la réduction des sels métalliques avec le dihydrogène (*cf.* ci-dessous), la seconde favorise la migration du platine au travers de la particule pour la formation d'une coquille en platine.

*Réaction de réduction des sels métalliques par le dihydrogène :*



Pour la synthèse de particules Pt@PtCo (50%), nous avons diminué la quantité de carbone Vulcan<sup>®</sup> XC-72R en n'ajoutant que 89 mg au lieu de 312 mg dans le premier mélange (étape ❶). Pour les particules Pt@PtNi (22%), les quantités restent identiques avec l'utilisation de sel NiCl<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O à la place de CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O

## A.2. Analyse morphologique

Après la synthèse, nous avons réalisé plusieurs caractérisations morphologiques telles que des observations au microscope électronique à balayage et à transmission, des analyses élémentaires par EDX et des analyses par diffraction des rayons X.

La géométrie de nos particules Pt@PtM a été étudiée en microscopie électronique à balayage et/ou à transmission. Les particules Pt@PtCo (22%) présentent une forme quasi-sphérique. La taille de celle-ci est très homogène avec une faible distribution en taille centrée autour de 2-3 nm (*cf.* Figure 82).

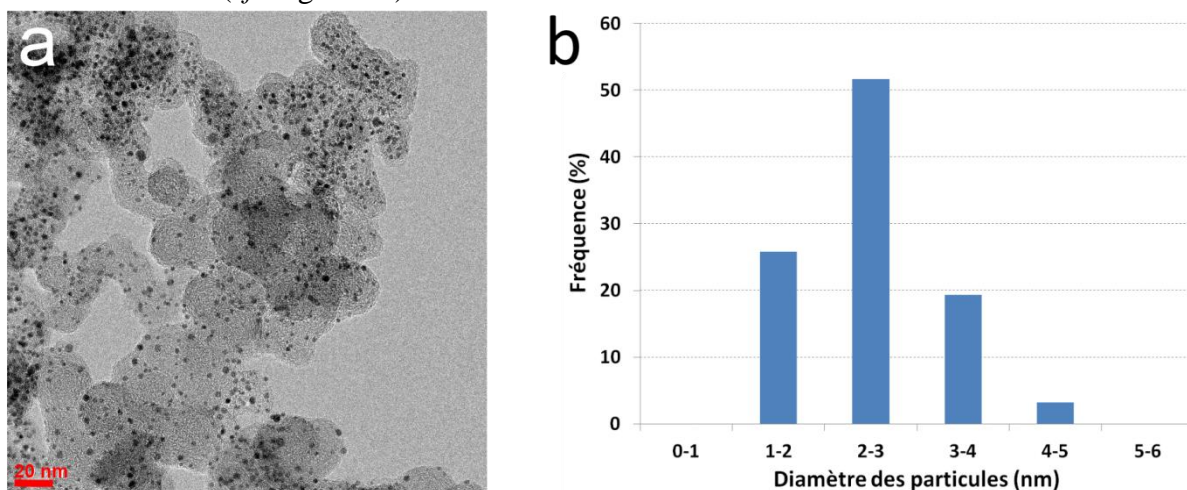


Figure 82 : Image TEM (a) et distribution en taille mesurée sur 30 particules (b) de particules Pt@PtCo (22%) supportées sur carbone Vulcan®.

Avec la modification de la fraction massique de carbone support, nous observons une différence importante de la géométrie de nos particules. Alors que la forme quasi-sphérique de nos particules reste identique, nous constatons une augmentation notable de la taille des particules, passant ainsi de 2-3 nm pour le Pt@PtCo (22%) à 10-11 nm de diamètre pour le Pt@PtCo (50%) (*cf.* Figure 83). La diminution de la fraction massique de carbone a réduit par la même occasion le nombre de point de germination au profit d'une croissance hétérogène. De plus nous constatons un élargissement de la distribution en taille avec donc des particules plus inhomogène en taille sur le carbone support.

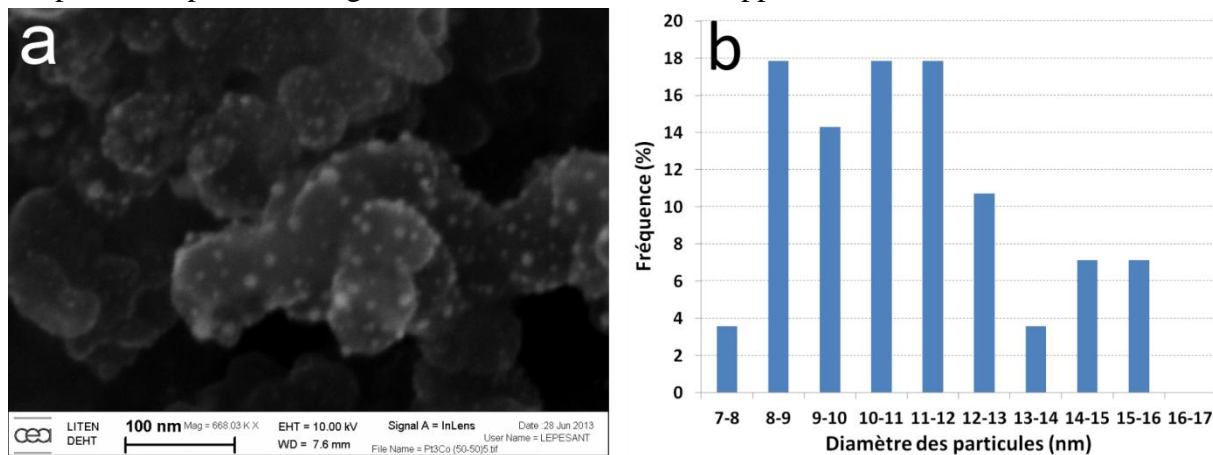


Figure 83 : Image MEB (a) et distribution en taille mesurée sur 30 particules (b) de particules Pt@PtCo (50%) supportées sur carbone Vulcan®.

Enfin le remplacement du cobalt comme métal non-noble dans le cœur des particules par du nickel a eu aussi un effet sur la taille. En effet, les particules Pt@PtNi (22%) sont également quasi-sphériques mais avec une taille légèrement supérieur aux particules Pt@PtCo (22%) (cf. Figure 84). Malgré une distribution en taille aussi faible que pour les particules contenant du cobalt, le nickel a augmenté la taille des particules passant ainsi à 5-7 nm de diamètre.

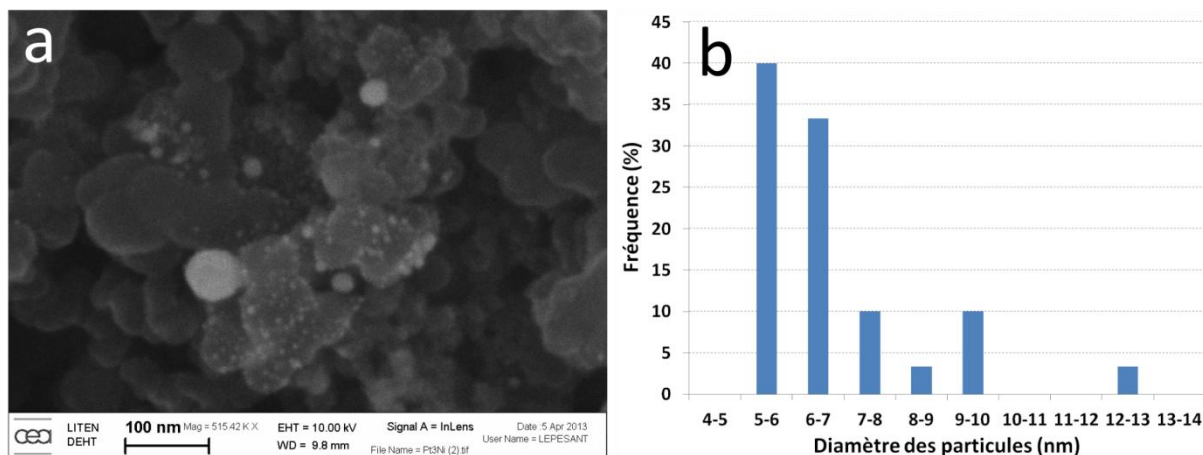


Figure 84 : Image MEB (a) et distribution en taille mesurée sur 30 particules (b) de particules Pt@PtNi (22%) supportées sur carbone Vulcan®.

Au cours de nos caractérisations en microscopie électronique, nous avons également procéder à une analyse élémentaire par EDX. Malgré la résolution trop faible de cette technique pour observer la structure cœur-coquille, celle-ci nous permet de connaître la composition moyenne des nanoparticules métalliques présentes sur le carbone support.

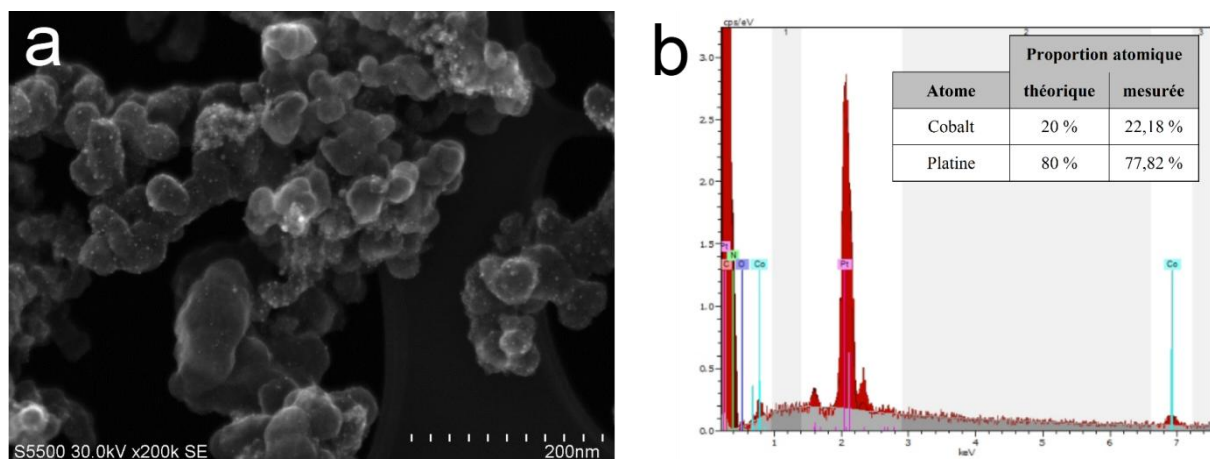


Figure 85 : Image STEM (a) et spectre EDX (b) de particules Pt@PtCo (22%) supportées sur carbone Vulcan®.

La composition globale des particules est en parfaite cohérence avec les rapports de sels utilisés lors de la synthèse, soit une proportion Pt:M de 8:2 (cf. Figure 85 et Figure 86). Cette composition est respectée lors du changement de métal non-noble et de la quantité de carbone support.



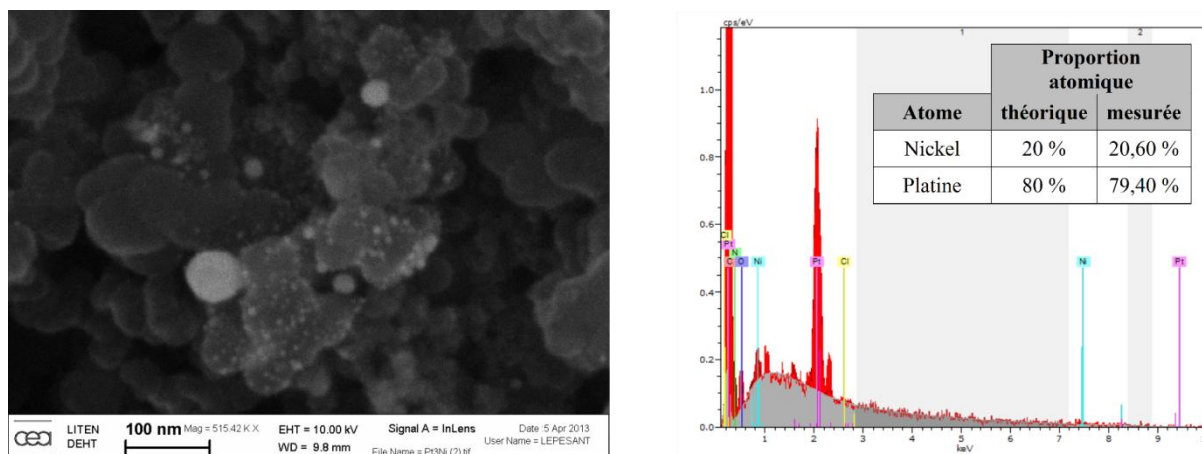


Figure 86 : Image MEB (a) et spectre EDX (b) de particules Pt@PtNi (22%) supportées sur carbone Vulcan®.

Après cette analyse par microscopie électronique, nous avons réalisé une caractérisation par diffraction des rayons X dans le but de connaître l'état structural de ces particules Pt@PtM.

Si l'on regarde le spectre de DRX obtenus sur les particules Pt@PtCo (cf. Figure 87), nous observons plusieurs pics caractéristiques du platine pur (trait rouge). Nous constatons que ces pics présentent une pente faible vers les grands angles. Celles-ci proviennent de la présence de différentes compositions d'alliage de  $Pt_xCo_y$  qui donne une contraction du paramètre de maille. Ceci va jusqu'à la modification de la structure cristalline pour les plus fortes proportions de cobalt dans l'alliage  $Pt_xCo_y$ , passant ainsi d'une maille cubique face centrée (CFC) à une maille cubique primitive (CP).

Face à ce spectre de DRX, deux hypothèses s'offrent à nous : soit nous disposons à la fois de particules de platine pur et de particules d'alliage métalliques, soit la composition globale de chaque particules est considérée comme homogène avec une coquille de platine pur ne présentant quasiment aucune altération de sa structure cristalline par le cobalt et un cœur constitué d'un gradient en concentration de platine d'alliage  $Pt_xCo_y$ . Cette technique ne nous permet malheureusement pas de trancher entre ces deux hypothèses.

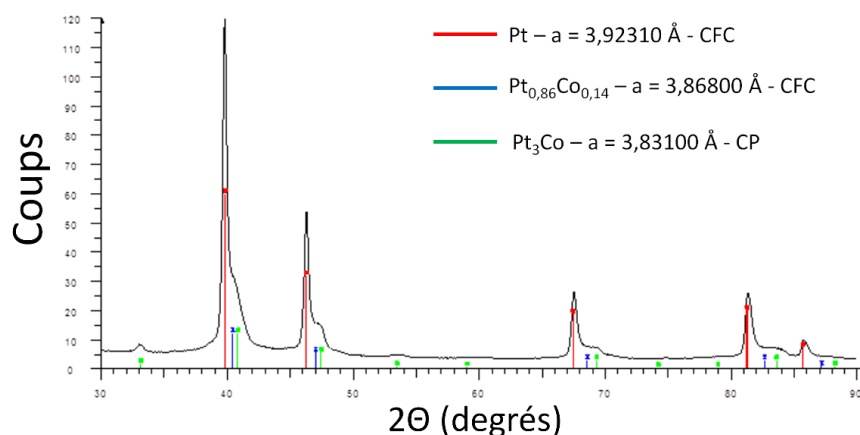


Figure 87 : Spectre DRX de particules Pt@PtCo (22%) supportées sur carbone Vulcan®.

Avec l'utilisation de nickel comme métal non-noble, nous observons une modification du spectre DRX (cf. Figure 88). Nous constatons toujours les pics caractéristiques du platine

pur (trait rouge), soit une coquille en platine pur, et les différentes compositions d'alliage  $Pt_xNi_y$ , en cœur. Cependant les particules  $Pt@PtNi$  (22%) présentent une contraction du paramètre de maille moins importante et qui n'amène pas, comme pour le cobalt, à une modification de la structure cristalline. Cette fois-ci, l'alliage conserve pour toutes les compositions une maille cubique face centrée. Ceci peut expliquer la taille plus importante des particules  $Pt@PtNi$  (22%) comparé aux particules  $Pt@PtCo$  (22%) puisque dans ce cas la structure est moins contractée dans le cœur.

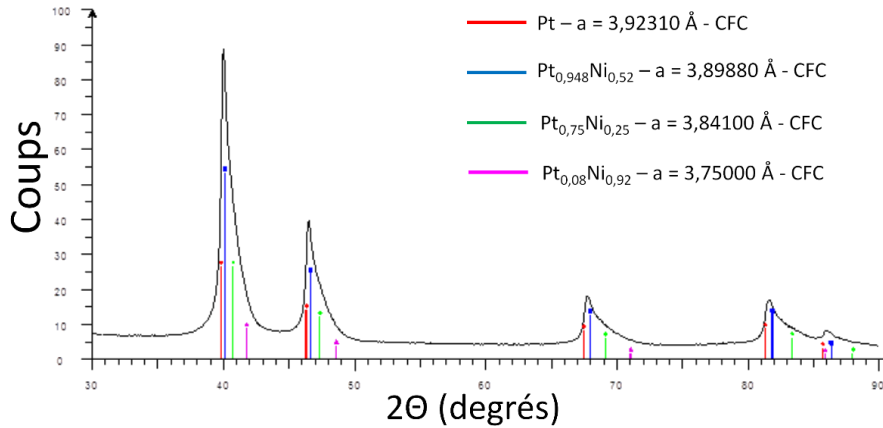


Figure 88 : Spectre DRX de catalyseur  $Pt@PtNi$  supportées sur carbone Vulcan<sup>®</sup>.

Les particules que nous avons synthétisées présentent donc bien la composition chimique globale et organisation souhaitées. La taille des nanoparticules varie cependant de manière notable en fonction de la fraction de métal sur carbone utilisé lors de la synthèse et de la nature du métal de transition utilisé comme alliage avec le platine.

### A.3. Analyse électrochimique

Après l'analyse de la morphologie de nos particules multi-métalliques, la caractérisation de celles-ci s'est poursuivie par une évaluation des performances électrocatalytiques vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène.

Cette évaluation des performances électro-catalytiques de nos particules a été réalisée par deux méthodes électrochimiques que sont l'électrode tournante disque-anneau (RRDE) et le montage demi-pile. La préparation et le dépôt de l'encre catalytique pour les différentes techniques sont réalisés comme expliqué dans le chapitre 2. Cependant nous obtenons des compositions de couche active qui varient en fonction de la nature des particules que l'on étudie et principalement de la fraction massique de carbone utilisé dans la méthode de synthèse :

Catalyseur	Catalyseur (Pt <sub>3</sub> M)	Carbone Vulcan <sup>®</sup>	Nafion <sup>®</sup>
Pt@PtCo (22%)	16,5 % m	58,5 % m	25,0 % m
Pt@PtCo (50%)	37,5 % m	37,5 % m	25,0 % m
Pt@PtNi (22%)	16,5 % m	58,5 % m	25,0 % m

Tableau 2 : Tableau présentant la composition théorique en fraction massique de la couche active pour les différentes particules électro-catalytiques

#### A.3.1. Performances en électrode tournante disque-anneau

L'analyse des performances électro-catalytiques de nos catalyseurs en électrode tournante disque-anneau sont présentées ci-dessous. Les mesures de la surface électrocatalytiquement active (ECSA) par la technique Hupd ont été réalisées à différents chargements compris entre 50 et 300  $\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$  avec bullage de l'électrolyte en gaz inerte ( $\text{N}_2$ ).

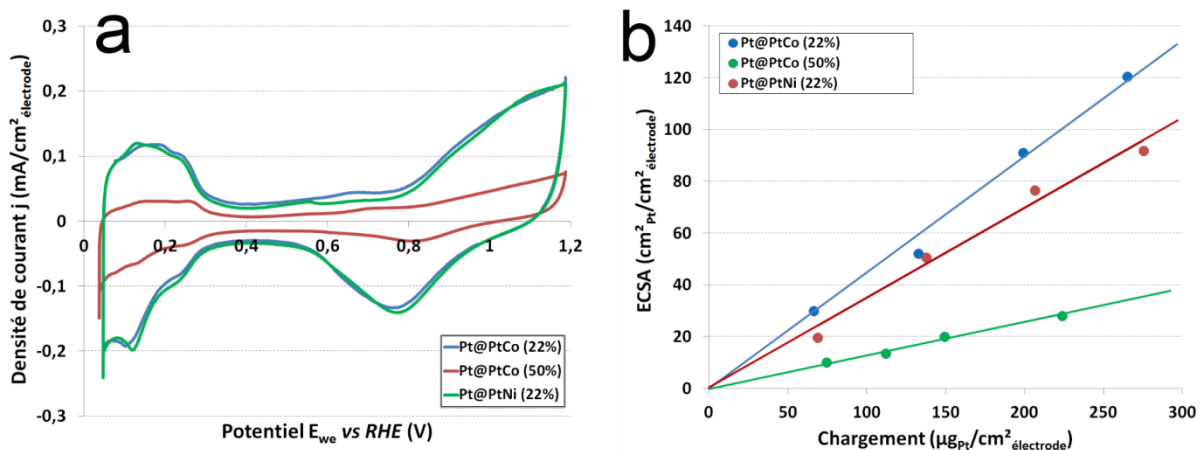


Figure 89 : (a) Voltampérogrammes sous  $\text{N}_2$  des particules Pt@PtM à  $250\mu\text{g}_{\text{métal}}/\text{cm}^2$  et 1 mV/s; (b) Evolution de la surface active ECSA en fonction du chargement en platine à 5 mV/s ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M,  $\text{N}_2$ )

Les valeurs moyennes mesurées de surface active massique ( $\text{cm}^2/\text{mg}_{\text{Pt}}$ ) sont présentées dans le Tableau 3 et comparées avec les valeurs de surface développée ( $\text{cm}^2/\text{mg}_{\text{Pt}}$ ) calculée à partir de la taille moyenne des particules métalliques.

Catalyseur	Diamètre moyen des particules (nm)	Surface développée théorique (cm <sup>2</sup> /mg <sub>Pt</sub> )	ECSA mesurée (cm <sup>2</sup> <sub>Pt</sub> /mg <sub>Pt</sub> )
Tanaka Pt/C (TEC10V50E)	2	1398	615 ± 17
Tanaka PtCo/C (TEC36V52)	5	686	278 ± 13
Pt@PtCo (22%)	2,5	1298	447 ± 27
Pt@PtCo (50%)	11	295	127 ± 6
Pt@PtNi (22%)	6	660	347 ± 35

Tableau 3 : Surface active ECSA mesurée en RRDE pour les catalyseurs Pt@PtM (5mV/s; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M; N<sub>2</sub>; 50-300µg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>)

Nous pouvons constater sur la Figure 90 une assez bonne relation de proportionnalité entre les valeurs moyennes de surface électro-active massique et la surface développée théorique. Sur l'ensemble des valeurs, nous notons qu'il existe un rapport 2,5 entre la surface développée théorique et la surface électro-active. Ainsi en moyenne, presque un tiers de la surface externe des particules est accessible pour les réactions électrochimiques.

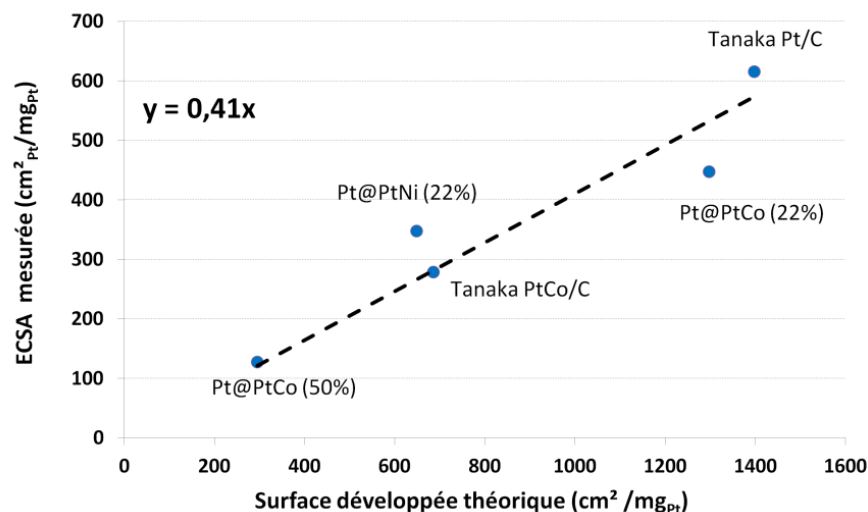


Figure 90 : Evolution de la surface active ECSA en fonction de la surface développée théorique pour nos particules

Nous constatons aussi que les surfaces actives (ECSA) des catalyseurs Pt@PtCo (22%) et Pt@PtNi (22%) sont comprises entre les valeurs des deux catalyseurs de référence.

Le catalyseur Pt@PtCo (50%) présente une surface active ECSA plus faible que les autres catalyseurs cœur-coquille ainsi que les catalyseurs de référence. Nous pouvons ajouter à notre observation une différence entre le balayage anodique et cathodique moins important, signe d'un effet capacitif de la couche active moins important (cf. Figure 89). Ce phénomène est lié au fait que la densité des métaux (Pt : 19,8 g/cm<sup>3</sup> ; Co et Ni : 8,9 g/cm<sup>3</sup>) est très supérieure à celle du noir de carbone (0,264 g/cm<sup>3</sup>). Pour un chargement en métal identique (250 µg<sub>métal</sub>/cm<sup>2</sup>), l'épaisseur de couche catalytique du catalyseur contenant une importante fraction massique de métal est plus faible.

A cette mesure de surface active, nous avons poursuivi l'observation de nos particules par la caractérisation de leur performance électro-catalytique pour la réaction de réduction de l'oxygène. Ceci dans le but de connaître leur pouvoir de catalyse pour cette réaction. Cette observation a été réalisée à  $250 \mu\text{g}_{\text{métal}}/\text{cm}^2$  (soit  $227,48 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$  pour nos catalyseurs cœur-coquille) avec bullage de l'électrolyte en  $\text{O}_2$ .

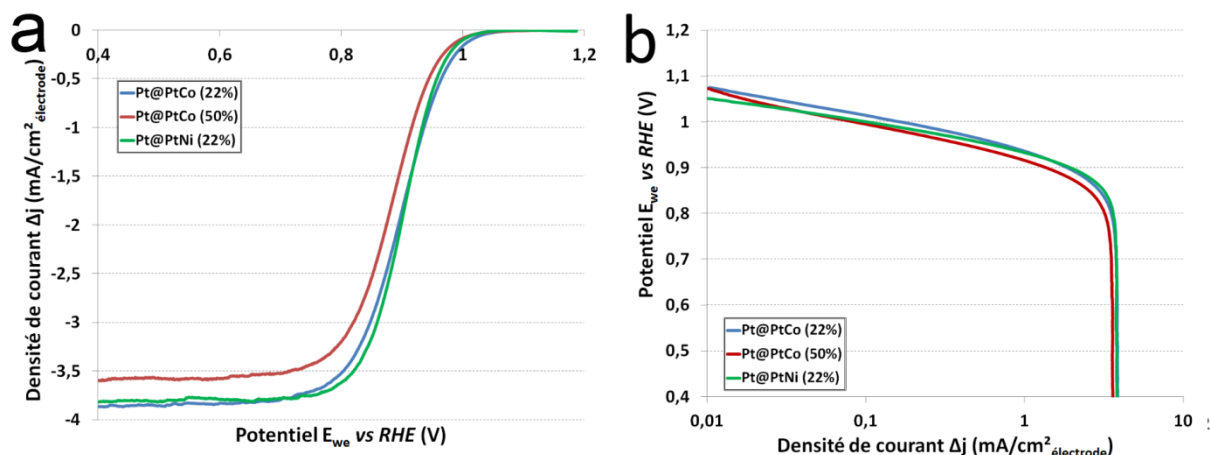


Figure 91 : (a) Voltampérogrammes sous  $\text{N}_2$  des particules  $\text{Pt@PtM}$ ; (b) Représentation du potentiel d'électrode en fonction du logarithme du courant ( $1\text{mV/s}$ ;  $900\text{rpm}$ ;  $250\mu\text{g}_{\text{métal}}/\text{cm}^2$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{M}$ ;  $\text{O}_2$ )

Les activités électro-catalytiques des catalyseurs à 22%*m* de métal (cobalt ou nickel) sont quasiment identiques. Le catalyseur  $\text{Pt@PtCo}$  50%*m* présente une activité et un courant limite de diffusion légèrement plus faible.

Si l'on compare les activités catalytiques en termes de masse de platine (Activité en  $\text{A/g}_{\text{Pt}}$ ) à  $0,9 \text{ V vs. RHE}$ , nous constatons que les valeurs obtenues sont très proches de celles du catalyseur de référence  $\text{Pt/C}$  Tanaka (TEC10V50E) (cf. Tableau 4).

Catalyseur	Activité @ $0,9 \text{ V vs RHE}$	
	( $\text{A/g}_{\text{Pt}}$ )	( $\text{mA/m}^2_{\text{Pt}}$ )
Tanaka $\text{Pt/C}$ (TEC10V50E)	8	141
Tanaka $\text{PtCo/C}$ (TEC36V52)	9,7	258
$\text{Pt@PtCo}$ (22%)	9	199
$\text{Pt@PtCo}$ (50%)	8	624
$\text{Pt@PtNi}$ (22%)	9,7	244

Tableau 4 : Activité électro-catalytique mesurée en RRDE pour les catalyseurs  $\text{Pt@PtM}$  ( $1\text{mV/s}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{O}_2$ ;  $900\text{rpm}$ ;  $250\mu\text{g}_{\text{métal}}/\text{cm}^2$ )

La modification de la fraction massique de carbone dans la méthode de synthèse a également eu un effet non-négligeable sur l'activité électro-catalytique de la surface. Nous pouvons voir que l'activité massique diminue avec cette fraction massique, se rapprochant des valeurs mesurées sur le  $\text{Pt/C}$ . Cependant l'activité par unité de surface active de platine se montre supérieure à tous les autres catalyseurs de par sa surface active associée plus faible.

Nous avons également calculé les valeurs de composantes cinétiques du courant par la méthode de Koutecky-Levich en faisant varier la vitesse de rotation de l'électrode de travail entre 100 et 1600 rpm.

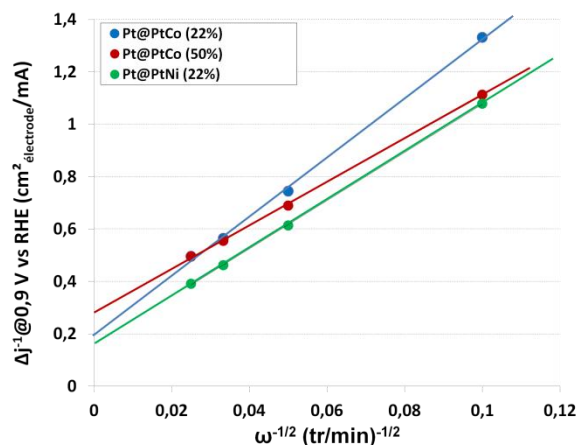


Figure 92 : Graphique de Koutecky-Levich des catalyseurs Pt@PtCo (22%) ( $198,96 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ ); Pt@PtCo (50%) ( $223,89 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ ) et Pt@PtNi (22%) ( $221,20 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ ) ( $5 \text{ mV/s}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5\text{M}$ ;  $\text{O}_2$ )

Si l'on s'intéresse uniquement à la contribution du courant cinétique de réaction, et en particulier le courant cinétique à 0,9 V/RHE par unité de masse de platine, nous pouvons noter que les performances des catalyseurs Pt@PtCo (22%) et Pt@PtNi (22%) sont supérieures à celles du catalyseur de référence PtCo/C. En revanche l'augmentation de la fraction massique de carbone diminue fortement cette activité cinétique massique.

Catalyseur	$j_{k, \text{corr}}$ à 0,9 V vs RHE	
	(A/g <sub>Pt</sub> )	(mA/m <sup>2</sup> <sub>Pt</sub> )
Tanaka Pt/C (TEC10V50E)	16,2	263
Tanaka PtCo/C (TEC36V52)	23,5	845
Pt@PtCo (22%)	31,5	705
Pt@PtCo (50%)	17,4	1370
Pt@PtNi (22%)	42,2	1216

Tableau 5: Activité cinétique mesurée en RRDE pour les catalyseurs Pt@PtM ( $5 \text{ mV/s}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5\text{M}$ ;  $\text{O}_2$ ; 100-1600rpm; environ  $200 \mu\text{g}_{\text{métal}}/\text{cm}^2$ )

Du point de vue de l'activité cinétique par unité de surface active de platine, nous constatons que les valeurs calculées pour les catalyseurs Pt@PtCo (22%) et Pt@PtNi (22%) sont quasi-identiques au catalyseur de référence PtCo/C. Pour le catalyseur Pt@PtCo (50%), l'assez bonne activité catalytique mesurée à 0,9 V/RHE, associée à une faible surface électro-active conduit à obtenir une densité de courant par unité de surface de platine très élevée. Elle paraît même être trop élevée pour ne pas paraître suspecte.

Sur le même mode de caractérisation, nous pouvons aussi regarder l'efficacité de la réaction de réduction de l'oxygène, et donc le taux de peroxyde d'hydrogène produit, grâce à l'anneau de l'électrode de travail (cf. Figure 93).

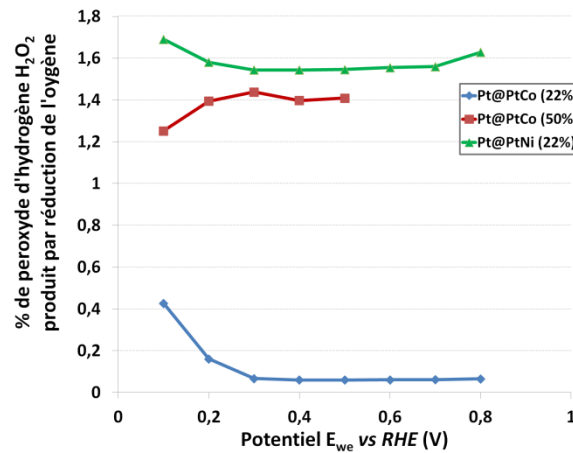


Figure 93 : Evolution du pourcentage de peroxyde d'hydrogène produit par la réduction de l'oxygène en fonction du potentiel (1mV/s; 900rpm; 250 $\mu$ g<sub>métal</sub>/cm<sup>2</sup>; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M; O<sub>2</sub>)

Nous avons ainsi observé que le catalyseur à base de cobalt semble produire légèrement moins de peroxyde d'hydrogène que celui contenant du nickel dans le cœur des particules. La diminution de la fraction massique de carbone conduit à une légère augmentation de la quantité de peroxyde d'hydrogène produit, ce qui peut expliquer le courant limite de diffusion plus faible pour le catalyseur Pt@PtCo (50%) observé sur la Figure 91. Nous pouvons noter que les quantités de peroxyde d'hydrogène qui sont produites restent très faibles (inférieur à 2 %).

### A.3.2. Performances en demi-pile

Après la mesure des performances de nos catalyseurs en électrode tournante, nous avons poursuivi notre étude en se rapprochant d'un pas vers le système pile à combustible, avec l'utilisation du montage demi-pile. Pour ce mode de caractérisation, nous n'avons réalisé des mesures que pour un seul chargement en catalyseur. Nous avons choisi une valeur s'approchant de  $200 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{électrode}}$  pour les trois catalyseurs cœur-coquille.

Pt@PtCo (22%)	Pt@PtCo (50%)	Pt@PtNi (22%)
$195,85 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{électrode}}$	$275,26 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{électrode}}$	$190,62 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{électrode}}$

Tableau 6 : Chargements des catalyseurs Pt@PtM utilisés lors de la caractérisation en montage demi-pile

La surface électro-catalytiquement active (ECSA) des particules accessibles aux protons a été évaluée par la technique Hupd sous gaz inerte ( $\text{N}_2$ ).

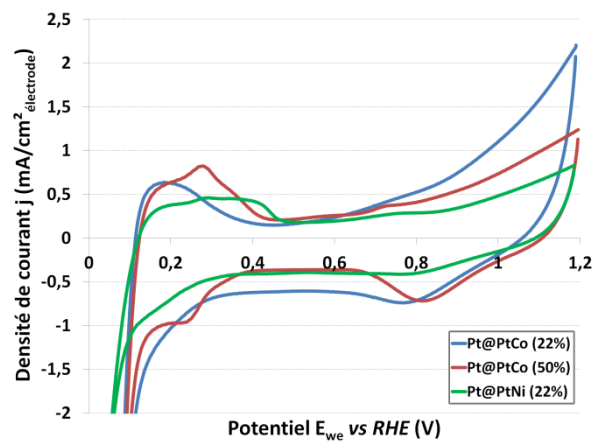


Figure 94 : Voltampérogrammes sous  $\text{N}_2$  des catalyseurs Pt@PtM ( $5 \text{ mV/s}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5\text{M}$ ;  $\text{N}_2$ ; environ  $200 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{électrode}}$ )

Nous pouvons remarquer que la surface accessible aux protons est légèrement inférieure à celle mesurée en électrode tournante disque-anneau, démontrant une diminution de la conduction des protons par l'électrolyte car n'étant pas ici plongé directement dans l'électrolyte acide. Seul le Pt@PtCo (50%) présente une valeur de surface active plus élevée que celle mesurée en électrode tournante. Il est fort probable que ce catalyseur présente de fortes inhomogénéités au niveau de la taille des particules et de leur dispersion à la surface du carbone support.

Catalyseur	Surface développée théorique ( $\text{cm}^2/\text{mg}_{\text{Pt}}$ )	ECSA mesurée en RRDE ( $\text{cm}^2/\text{mg}_{\text{Pt}}$ )	ECSA mesurée en $\frac{1}{2}$ pile ( $\text{cm}^2/\text{mg}_{\text{Pt}}$ )
Tanaka Pt/C (TEC10V50E)	1398	615	464
Tanaka PtCo/C (TEC36V52)	686	278	177
Pt@PtCo (22%)	1298	447	284
Pt@PtCo (50%)	295	127	204
Pt@PtNi (22%)	649	347	147

Tableau 7 : Surface active ECSA mesurée en demi-pile pour les catalyseurs Pt@PtM ( $5 \text{ mV/s}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5\text{M}$ ;  $\text{N}_2$ ; environ  $200 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{électrode}}$ )



Les performances électro-catalytiques vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène dans ce l'oxygène dans ce montage demi-pile sont présentées ci-après. Les valeurs de densité de courant mesurées à 0,9 V vs RHE sont présentées dans le

Tableau 8.

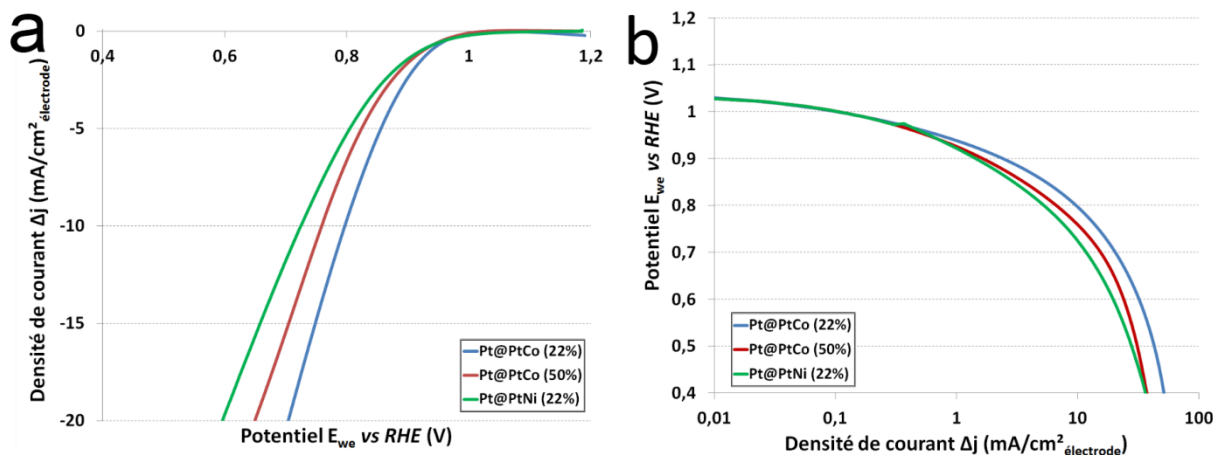


Figure 95 : Voltampérogrammes sous  $O_2$  des particules  $Pt@PtM$  ( $5\text{ mV/s}$ ;  $H_2SO_4\ 0,5M$ ;  $N_2$ , environ  $200\mu g_{Pt}/cm^2_{\text{électrode}}$ )

Les densités de courant par unité de masse de platine sont, de manière générale, légèrement supérieures à celles mesurées en électrode tournante. Deux exceptions apparaissent pour  $Pt@PtCo$  (50%), pour lequel nous avons déjà noté des performances très variables, et plus étonnant, pour  $Pt@PtNi$  (22%).

Catalyseur	Activité @ 0,9 V vs RHE	Activité @ 0,9 V vs RHE
	en RRDE	en 1/2 pile
	(A/g <sub>Pt</sub> )	(A/g <sub>Pt</sub> )
Tanaka Pt/C (TEC10V50E)	8	12,4
Tanaka PtCo/C (TEC36V52)	9,7	15,8
Pt@PtCo (22%)	9	12,7
Pt@PtCo (50%)	8	6,1
Pt@PtNi (22%)	9,7	7,7

Tableau 8 : Activité électro-catalytique mesurée en demi-pile pour les catalyseurs  $Pt@PtM$  ( $5\text{ mV/s}$ ;  $H_2SO_4\ 0,5M$ ;  $N_2$ , environ  $200\mu g_{Pt}/cm^2_{\text{électrode}}$ )

Le système de demi-pile nous permet de réaliser une seconde mesure de surface active en mesurant cette fois-ci la surface électro-catalytiquement active accessible au gaz par la technique de CO-stripping. Cette mesure passe tout d'abord par une phase d'adsorption du monoxyde de carbone à la surface des catalyseurs qui nous permet de suivre indirectement la cinétique de cette adsorption en représentant l'évolution du courant maximal d'oxydation de l'hydrogène dans le mélange gazeux au cours du temps.

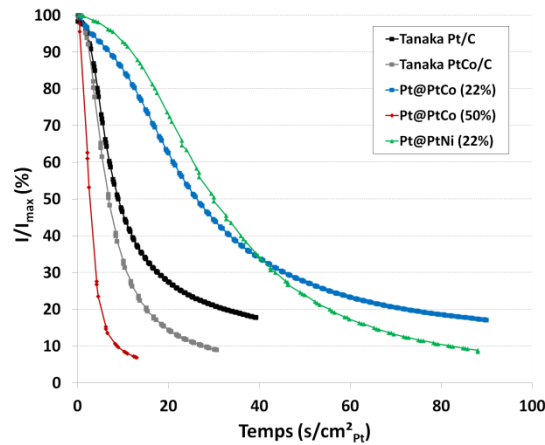


Figure 96 : Evolution du rapport entre le courant d'oxydation de l'hydrogène dans le mélange  $H_2$ -CO (50 ppm CO) et le courant initial d'oxydation de l'hydrogène pur avec le temps lors d'un essai de CO-stripping.

A partir de la Figure 96, nous pouvons remarquer que les catalyseurs Pt@PtCo (22%) et Pt@PtNi (22%) sont beaucoup plus long à polluer que les catalyseurs de référence. Cette information peut nous donner une indication sur la facilité de l'accès des gaz aux sites actifs. Pour le Pt@PtCo (50%) et les catalyseurs de référence, les sites réactionnels sont très rapidement pollués par le CO. En revanche pour Pt@PtCo (22%) et Pt@PtNi (22%), le temps nécessaire pour atteindre le même niveau de pollution est beaucoup plus long.

Catalyseur	Temps de pollution des catalyseurs (s/cm <sup>2</sup> Pt)	
	I/I <sub>max</sub> = 50 %	I/I <sub>max</sub> = 30 %
Tanaka Pt/C (TEC10V50E)	9	17
Tanaka PtCo/C (TEC36V52)	7	11
Pt@PtCo (22%)	25	43
Pt@PtCo (50%)	2	4
Pt@PtNi (22%)	29	42

Tableau 9 : Temps de pollution des catalyseurs par le monoxyde de carbone mesurée en demi-pile.

Pour expliquer ce phénomène nous pouvons émettre les hypothèses suivantes :

- dans le cas du catalyseur Pt@PtCo (50%), il y a relativement peu de particules qui sont impliquées dans les réactions électro-catalytiques. Ces quelques particules sont très actives, facilement accessibles aux gaz et sont rapidement empoisonnées par l'adsorption du CO.
- la dispersion des particules des catalyseurs Pt@PtCo (22%) et Pt@PtNi (22%) est plus importante. Les particules les plus accessibles aux gaz sont rapidement saturées en CO mais il reste encore beaucoup d'hydrogène qui peut encore diffuser à travers la couche active vers des particules plus difficile d'accès

Pour les catalyseurs Pt@PtCo (22%) et Pt@PtNi (22%), il semblerait que la composition de la couche active n'est pas optimale : l'accessibilité des gaz à l'ensemble de la couche active est moins bonne que pour les catalyseurs de référence. Rappelons tout de même que la composition de la couche active (particules électro-catalytiques, carbone, ionomère) a été optimisée sur plusieurs années pour les catalyseurs de référence. Ce n'est évidemment pas le cas pour les catalyseurs que nous avons synthétisés.

Après cette pollution par le monoxyde de carbone de la surface active des catalyseurs, nous pouvons effectuer la mesure de surface électro-active par CO-stripping et comparer les résultats à ceux obtenus par technique Hupd. Les voltampérogrammes enregistrés après adsorption du CO sont représentés en vert sur les figures suivantes.

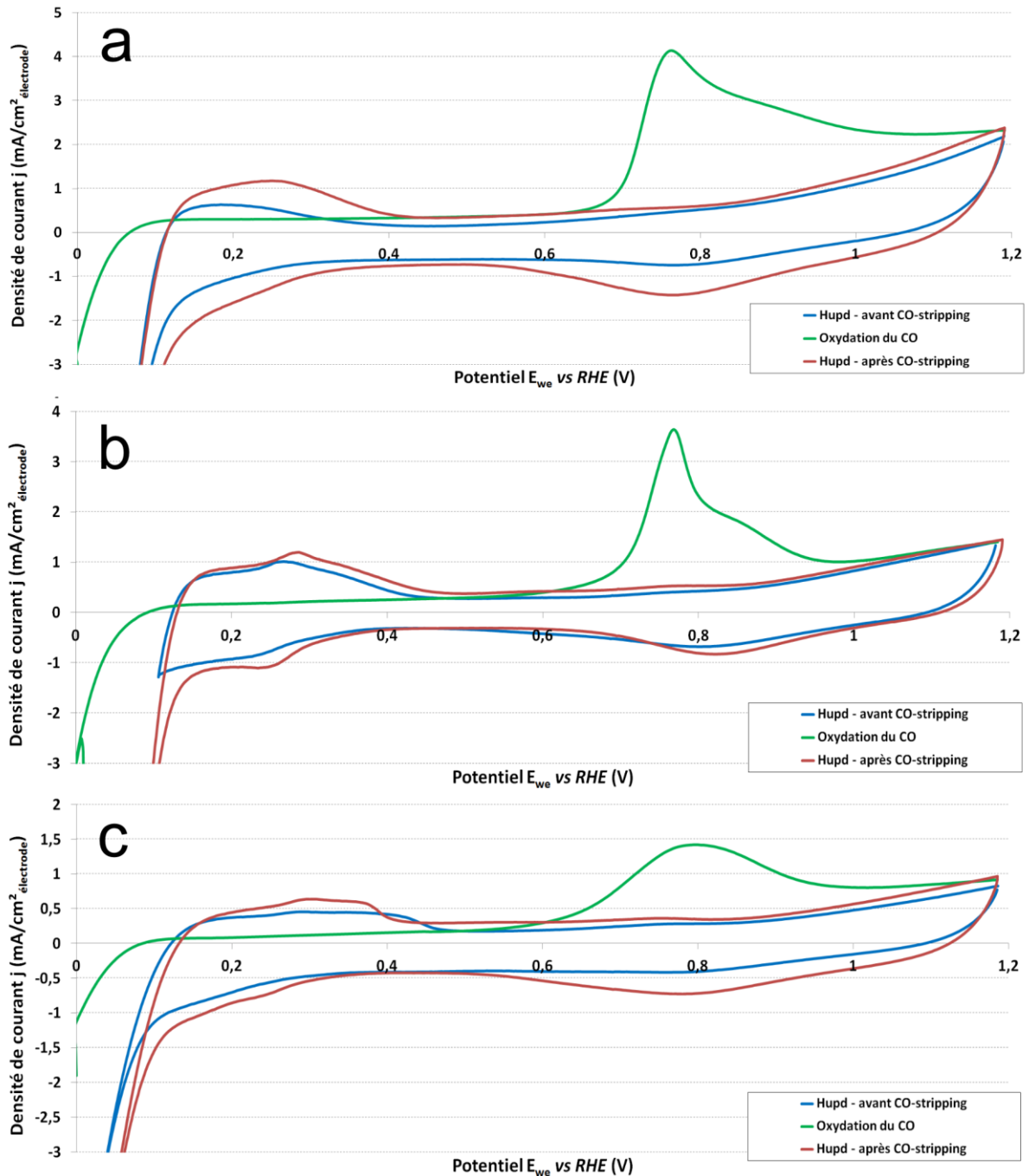


Figure 97 : Evaluation et évolution de la surface active de platine avec le CO-stripping sur les catalyseurs Pt@PtCo (22%) (a), Pt@PtCo (50%) (b) et Pt@PtNi (22%) (c) (5 mV/s; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M; environ 200μg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup> électrode)

Pour chaque catalyseur nous pouvons observer le pic d'oxydation du CO, dont le maximum se situe autour de 0,75 V/RHE (ligne verte). Il est intéressant de noter que le pic d'oxydation du CO enregistré pour le catalyseur Pt@PtCo (50%) est bien plus étroit que ceux enregistrés sur les autres catalyseurs. Cette observation pourrait renforcer notre hypothèse selon laquelle les particules électro-catalytiques Pt@PtCo (50%) sont toutes très similaires au sein de la couche active. L'oxydation du monoxyde de carbone adsorbé se produit quasi simultanément sur l'ensemble des particules impliquées. Pour les autres catalyseurs,

l'oxydation commence exactement au même potentiel mais se poursuit sur une plage beaucoup plus étendue.

Les mesures des surfaces actives avant CO stripping (courbe bleue), pendant le CO-stripping (courbe verte) et après CO-stripping (courbe rouge) sont rassemblées dans le Tableau 10.

Surface ECSA (cm <sup>2</sup> /mg <sub>Pt</sub> )	Surface développée théorique	Hupd – avant CO-stripping	Oxydation du CO	Hupd - après Co-stripping
Tanaka Pt/C (TEC10V50E)	1398	464	532	429
Tanaka PtCo/C (TEC36V52)	1058	177	275	211
Pt@PtCo (22%)	1298	284	424	340
Pt@PtCo (50%)	295	204	199	208
Pt@PtNi (22%)	649	147	195	137

Tableau 10 : Surface active ECSA mesurée en demi-pile pour les catalyseurs Pt@PtM avant, pendant et après CO-stripping (5mV/s; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M; N<sub>2</sub>; environ 200μg<sub>métal</sub>/cm<sup>2</sup>)

Ces mesures de surface active, nous permettent de comparer les surfaces électro-actives mesurées par les différentes techniques (Hupd en demi-pile, CO stripping) à la surface développée théorique des nanoparticules

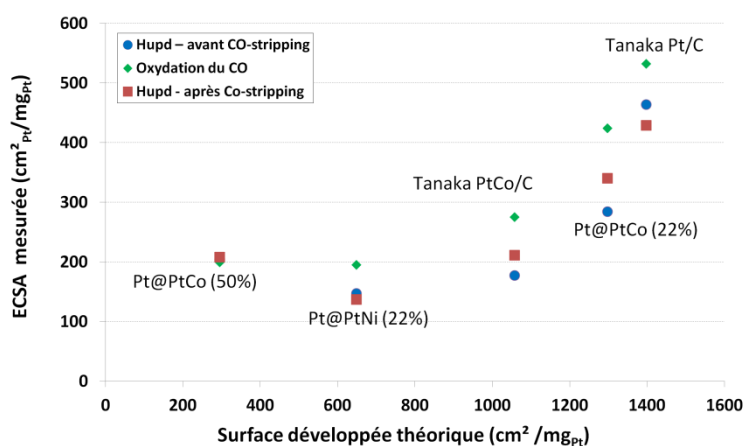


Figure 98 : Evolution de la surface active ECSA mesurée en demi-pile en fonction de la surface développée théorique pour nos particules

Alors qu'en électrode tournante, il existe un rapport 2,5 entre la surface spécifique théorique des nanoparticules et les mesures de surface électro-active, en demi-pile, ce rapport est presque doublé.

A noter cependant le comportement insolite du catalyseur Pt@PtCo (50%) en demi-pile. La surface électro-active mesurée est étonnamment élevée (le double de celle qui est attendue).

#### A.4. Conclusions sur les catalyseurs de type cœur – coquille Pt@PtM

Les méthodes de synthèse des catalyseurs de type cœur-coquille de type Pt@PtM (M = Co ou Ni) que nous avons proposé nous ont permis de produire des nanoparticules métalliques présentant une morphologie très proche de celle des catalyseurs de référence. Les différentes méthodes de caractérisation électrochimique - en électrode tournante tout d'abord, puis, pour s'approcher des conditions de fonctionnement réelles en pile à combustible, en demi-pile – ont permis de mettre en évidence des activités catalytiques particulièrement intéressantes de ces structures.

Si la surface électro-active des particules de type Pt@PtM suit une loi tout à fait habituelle, pour laquelle la taille des particules est le paramètre prépondérant, le cœur des particules semble avoir un effet significatif sur l'activité catalytique vis-à-vis de la réduction de l'oxygène. En effet, les courants cinétiques calculés à partir des mesures réalisées en électrode tournante pour la réduction de l'oxygène à 0,9 V/RHE sont deux fois plus importantes que celles obtenues sur notre catalyseur de référence Pt/C (13 A/g<sub>Pt</sub>). Le catalyseur Pt@PtNi (22%), avec 30 A/g<sub>Pt</sub>, présente même une valeur 1,5 fois plus importante que celle obtenue avec le catalyseur de référence PtCo/C (19,5 A/g<sub>Pt</sub>).

Malheureusement, ces très bonnes activités catalytiques sont partiellement réduites par des phénomènes qui semblent être liés à la diffusion des gaz au sein des couches catalytiques préparées avec ces catalyseurs. Pour pallier ce problème, l'une des solutions peut être d'augmenter la proportion de particules métalliques déposées sur le carbone support. L'idéal serait ainsi de passer d'un chargement en catalyseur de 22 %m(PtM), utilisé pour deux de nos catalyseurs, à 50 %m(PtM), comme c'est le cas pour les deux catalyseurs de référence. Or, la synthèse qui a été réalisée avec Pt@PtCo avec un tel chargement en métal a montré les limites de la méthode de synthèse que nous avons choisie. Aux forts chargements, cette méthode conduit inévitablement à la formation de particules dont la taille est trop élevée pour garantir des performances optimales.

Etant donné que nous nous sommes donné comme objectif de pousser l'étude de ces catalyseurs jusqu'à l'échelle de l'application réelle en pile à combustible, cette méthode de synthèse a toutefois été utilisée pour démontrer la possibilité de produire une quantité suffisante de catalyseur pour réaliser des électrodes de pile à combustible dont la taille peut être représentative d'une application réelle. Le chapitre 4 de ce document sera consacré à la préparation et à l'analyse des résultats obtenus à l'échelle de la pile à combustible, les tests étant réalisés sur des monocellules de pile à combustible de 25 cm<sup>2</sup>. Mais avant de présenter ces résultats, nous allons procéder aux caractérisations physico-chimiques d'une autre famille de structures : les particules creuses.

## B. Particules creuses

Après la modification du cœur des particules par la synthèse de particules de type cœur-coquille (Pt@PtCo et Pt@PtNi), nous avons poursuivi notre étude sur l'effet de la nanostructuration sur les performances électro-catalytiques pour la réduction de l'oxygène. Pour cela, nous nous sommes intéressés aux particules creuses obtenues par l'élimination du cœur de la particule. Comme nous l'avons observé dans le chapitre 1, le cœur peut être éliminé par divers procédés pour obtenir une grande surface développée et un gain d'activité massique.

Plusieurs méthodes de synthèse sont possibles avec des cœurs organiques ou silicium (SDS, SiO<sub>2</sub>, ...). Après analyse des principales méthodes, nous avons préféré nous intéresser à l'argent comme cœur de particule. L'argent présente comme avantage d'être facilement structurable pour prendre diverses géométries (sphères, cubes, dendrites, fils, ...), a des techniques de synthèses proches de celle du platine et peut être réutilisable pour d'autres synthèses après dissolution du cœur des particules.

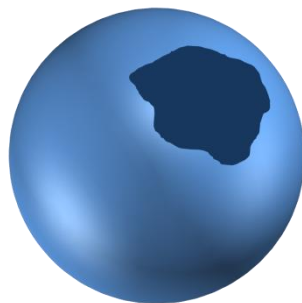


Figure 99 : Schéma de particule creuse

Dans l'objectif de mettre en évidence une éventuelle modification des performances électro-catalytique sur la réaction de réduction de l'oxygène avec des particules catalytiques creuses, nous avons synthétisé et caractérisé des particules de forme quasi sphériques composé d'une structure cœur-coquille (coquille en platine et cœur en argent). Le cœur est par la suite dissout pour tenter d'obtenir des sphères creuse de platine.

Ce type de catalyseur commence à apparaître pour les piles à combustible PEM ainsi que des résultats électrochimiques montrant de bonnes performances et présentant les avantages de ce type de structure<sup>[5]</sup>. Cependant nous proposerons ici une méthode de synthèse particulière permettant d'obtenir des structures pour lesquelles la surface interne de cette coquille est également accessible pour les réactions d'électro-catalyse. Nous verrons donc dans la partie qui suit une description de la synthèse utilisé et la caractérisation électrochimique en électrode tournante et demi-pile sur ce catalyseur. Puis nous verrons les problèmes que nous avons rencontrés pour éliminer le cœur d'argent par cette méthode, ainsi que les améliorations de synthèse et de composition que nous avons réalisé.

Ces particules creuses ont également fait l'objet d'une étude en vue d'optimiser la taille des cœurs d'argent ainsi que leur environnement (type de carbone support, fraction massique

de catalyseur dans la couche active). Par conséquent nous utiliserons les notations ci-dessous pour différencier ces particules électro-catalytiques dans la suite de ce mémoire.

- Sphère creuse Pt (Vulcan, 50%) : particule creuse de platine supportée sur carbone Vulcan<sup>®</sup> avec une fraction massique de 50 %m (Pt) dans le catalyseur supporté.
- Sphère creuse Pt (Vulcan, 18%) : particule creuse de platine supportée sur carbone Vulcan<sup>®</sup> avec une fraction massique de 18 %m (Pt) dans le catalyseur supporté.
- Sphère creuse Pt (MWCNT, 50%) : particule creuse de platine supportée sur nanotube de carbone, MWCNT, avec une fraction massique de 50 %m (Pt) dans le catalyseur supporté.
- Sphère creuse Pt (basique) : particule creuse de platine synthétisé par voie polyol milieu basique supportée sur carbone Vulcan<sup>®</sup> avec une fraction massique de 37,5 %m (Pt) dans la couche active.



## B.1. Synthèse

La synthèse du cœur d'argent étant déjà bien étudiée par la communauté scientifique, nous nous sommes inspirés directement des méthodes qu'elle présentait<sup>[6-8]</sup>. Cependant le dépôt du platine est généralement effectué par réduction galvanique entre le sel de platine et la particule d'argent. Un tel dépôt nécessite un nettoyage intermédiaire des particules d'argent et un changement de solvant que nous avons souhaité éviter.

Nous avons donc cherché à synthétiser des particules cœur-coquille, composé d'argent en cœur et de platine ou d'alliage de platine en coquille, avec le même solvant. Le dépôt du platine sera réalisé par la même méthode que la synthèse des particules d'argent, soit la technique de réduction polyol. Cette méthode de synthèse présente également l'avantage de ne pas nécessiter de support carbone, ce qui rend l'utilisation des particules creuses très libres après leur synthèse (différents supports carbonés, ...).

① Nous commençons par préparer trois solutions qui nous serviront pour la suite de la synthèse et aiderons leur injection. Ces solutions sont ensuite passées au bain à ultrason pour améliorer leur homogénéité.

- Une solution de Platine en mélangeant 627 mg de sel de platine ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) dans 15 mL d'Éthylène Glycol.

- Une solution d'Argent en mélangeant 637 mg de sel d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) dans 15 mL d'Éthylène Glycol.

- Une solution de PVP en mélangeant 624 mg de Polyvinylpyrrolidone (PVP –  $M_w=55.000$ ) dans 15 mL d'Éthylène Glycol.

② Nous mélangeons ensuite la solution de PVP à 25 mL d'Éthylène Glycol dans un ballon tricol. Nous chauffons ensuite le mélange à 140-150 °C en reflux. En cas d'utilisation de voie polyol basique, pour les catalyseurs "Sphère creuse Pt (basique)", nous ajouterons à ce solvant 0,5 g de NaOH pour avoir une concentration finale en NaOH de 0,179 M.

③ La solution d'argent est ajoutée goutte à goutte dans le mélange chaud pour synthétiser les particules d'argent. Et on laisse au repos 1h à la même température. Le mélange prend alors une couleur sable.

④ Nous injectons ensuite la solution de platine goutte à goutte dans le mélange chaud pour déposer le platine. Et nous laissons au repos 1h à la même température. Le mélange prend alors une couleur noire.

⑤ Enfin nous laissons refroidir le mélange à température ambiante toute une nuit.

⑥ Pour finir nous séparons les particules du solvant et des additifs par méthode de centrifugation en utilisant de l'acétone comme solvant de rinçage.

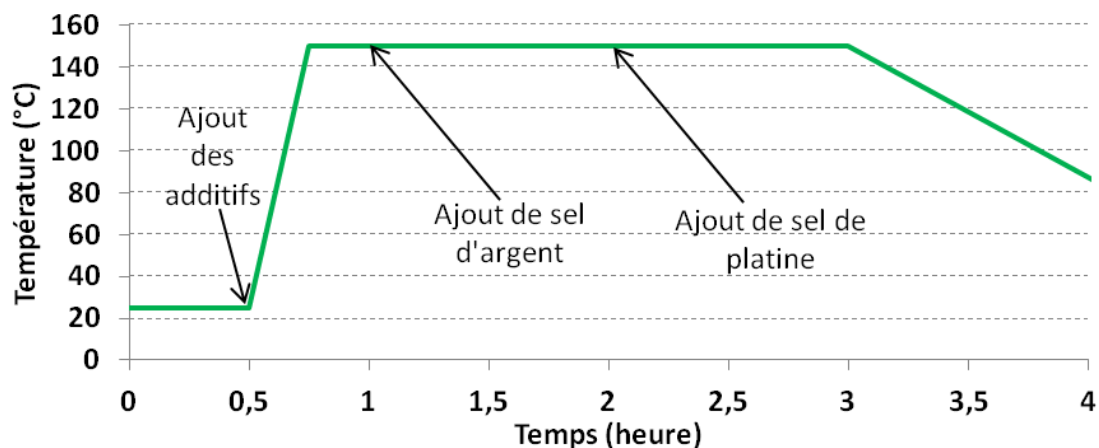


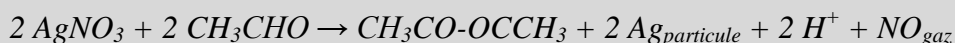
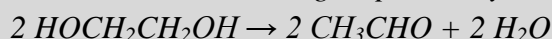
Figure 100 : Vue graphique du protocole de synthèse de particules Pt@Ag.

Les quantités préparées dans l'étape ❶ vont donner une proportion atomique Pt:Ag d'environ 1:3. Cette proportion a été choisie pour réaliser une coquille de 5 nm d'épaisseur sur des particules d'argent de 100 nm de diamètre.

Le PVP ajouté dans l'étape ❷ sert ici d'agent de blocage pour bloquer la croissance des particules d'argent.

La réduction par technique polyol réalisée ainsi a pour avantage que le solvant (Ethylène Glycol) sert aussi de réducteur au sel métallique (*cf.* réaction ci-dessous). De ce fait les concentrations en réactifs ont ici peu d'influence car le réducteur est versé en excès. Cette réduction par l'Ethylène Glycol est toutefois très lente à température ambiante, elle demande donc un chauffage à 140-150 °C, température pour laquelle elle devient pratiquement instantanée.

*Réaction de réduction de sel d'argent par l'Ethylène Glycol :*



## B.2. Analyse morphologique

Nous avons voulu observer l'état structural des particules cœur-coquille Pt@Ag par diverses techniques physico-chimiques pendant et après la synthèse. Nous avons donc utilisé un microscope électronique à balayage (MEB), une analyse élémentaire (EDX) mais également pour le cœur d'argent une technique de caractérisation optique, la spectrométrie UV-Visible.

Pour le cœur d'argent, nous avons utilisé la microscopie électronique et la spectrométrie UV-Visible pour suivre l'évolution de la taille des particules de ces structures pendant la technique de synthèse. Nous avons donc réalisé plusieurs prélèvements pendant la synthèse lors des changements significatifs de couleur du mélange (0, 30, 180, 360, 600, 840 secondes). Le dépôt de platine n'a malheureusement pas pu bénéficier des mêmes méthodes de caractérisation (en particulier la spectrométrie UV) car la solution devient complètement opaque après que les particules d'argent se soient formées.

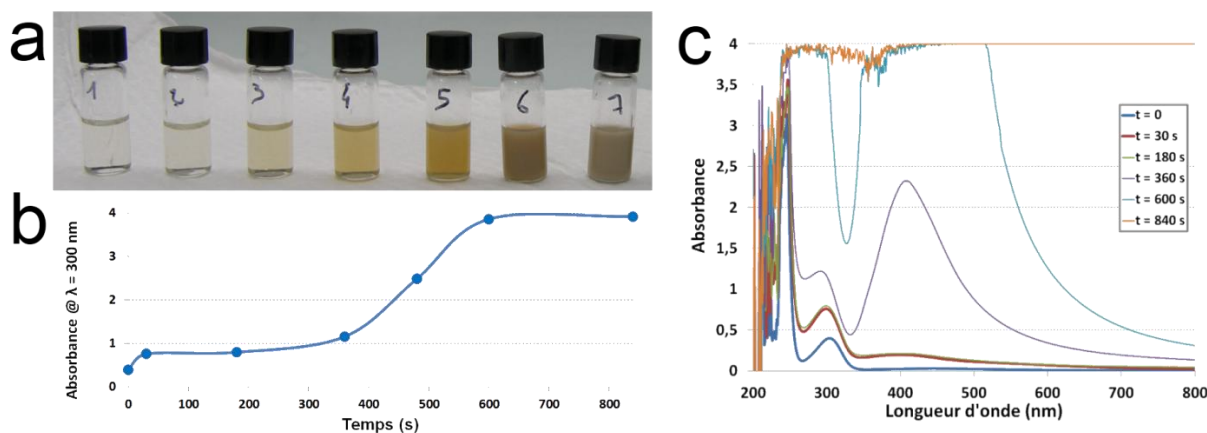


Figure 101 : Cinétique de synthèse obtenue par spectrométrie UV-Visible. (a) Photographie des prélèvements. (b) Courbes Absorbances à 300 nm en fonction du temps de synthèse. (c) Spectre d'absorbance à différents temps de synthèses.

Si nous étudions la cinétique de la synthèse (*cf.* Figure 101 et Figure 102), nous pouvons apercevoir plusieurs zones. Entre 0 et 30 secondes, des petites particules d'argent se forment dans le solvant (phase de germination). Entre 30 et 480 secondes, ces particules croissent pour atteindre les tailles de plus en plus grandes (phase de croissance). Après 480 secondes, l'opacité du mélange est telle que la mesure par spectrométrie UV-Visible a atteint le niveau de saturation. L'observation par microscopie électronique nous permet de présenter la distribution en taille des particules à différentes étapes de la synthèse (*cf.* Figure 102). Nous constatons qu'au-delà de 480 secondes, les particules ont atteint leur limite de croissance et commencent à former des agrégats.

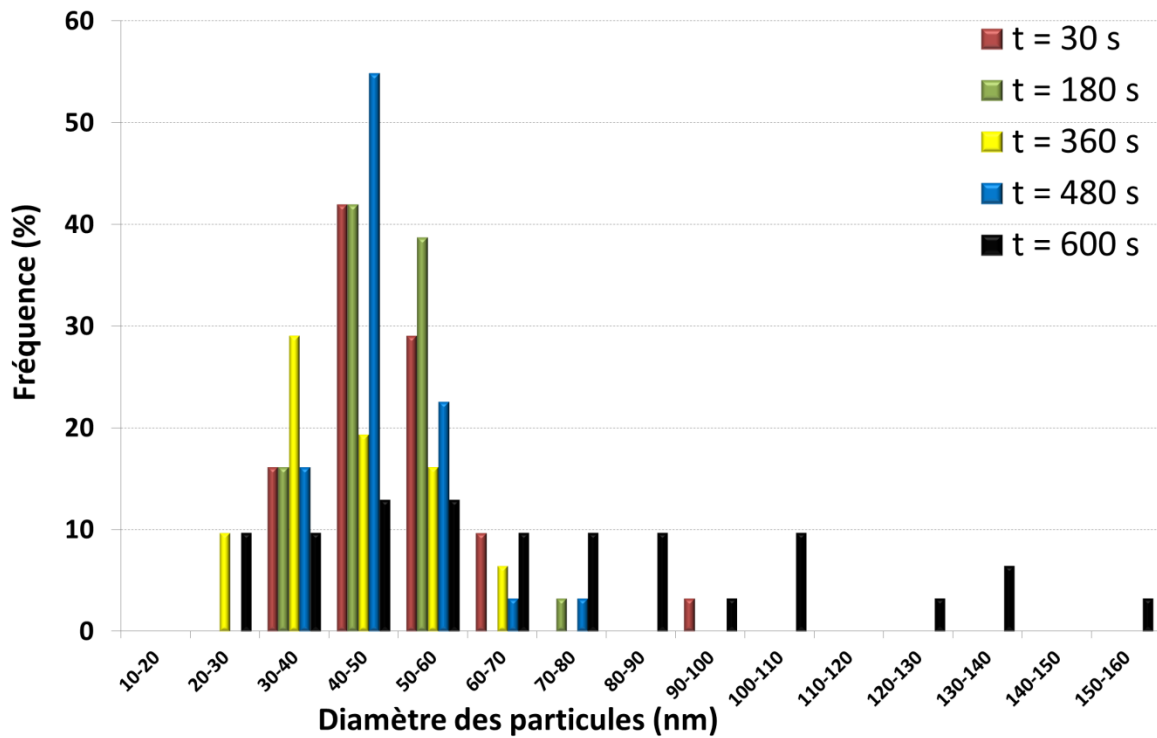


Figure 102 : Distribution en taille mesurée sur 30 particules des particules d'argent au cours de leur synthèse

Après un passage au bain à ultrasons de ces particules d'argent, nous avons pu observer que celles-ci ont des tailles importantes, 80-100 nm de diamètre (cf. Figure 103).

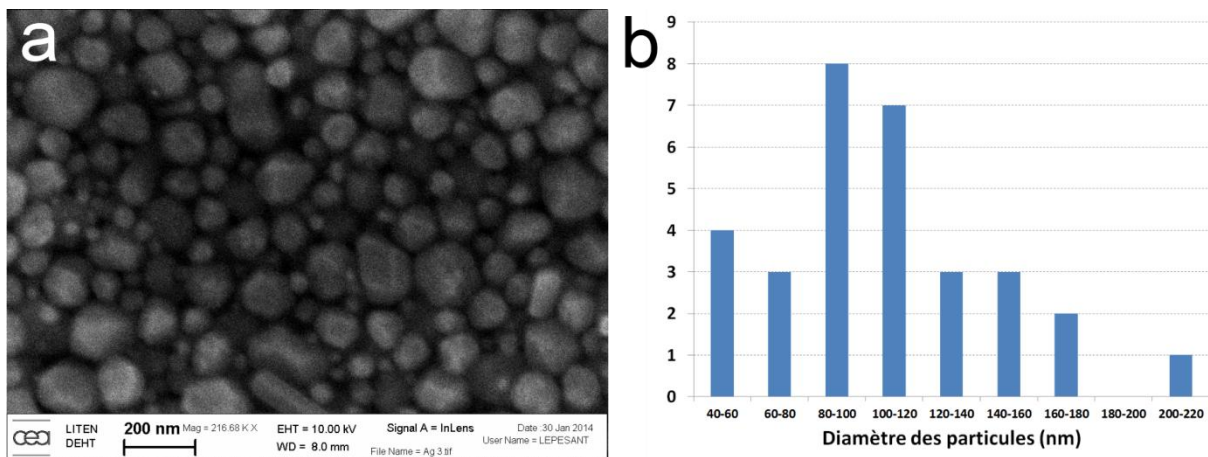


Figure 103 : Image MEB (a) et distribution en taille mesurée sur 30 particules (b) de particules d'Ag sans support carbone.

Après dépôt du platine sur ces particules d'argent, la taille moyenne des particules reste de l'ordre de 100 à 120 nm (cf. Figure 104). Nous pouvons donc penser que la couche de platine est de l'ordre de 10 à 20 nm. Cette épaisseur est légèrement supérieure à celle que nous attendions.

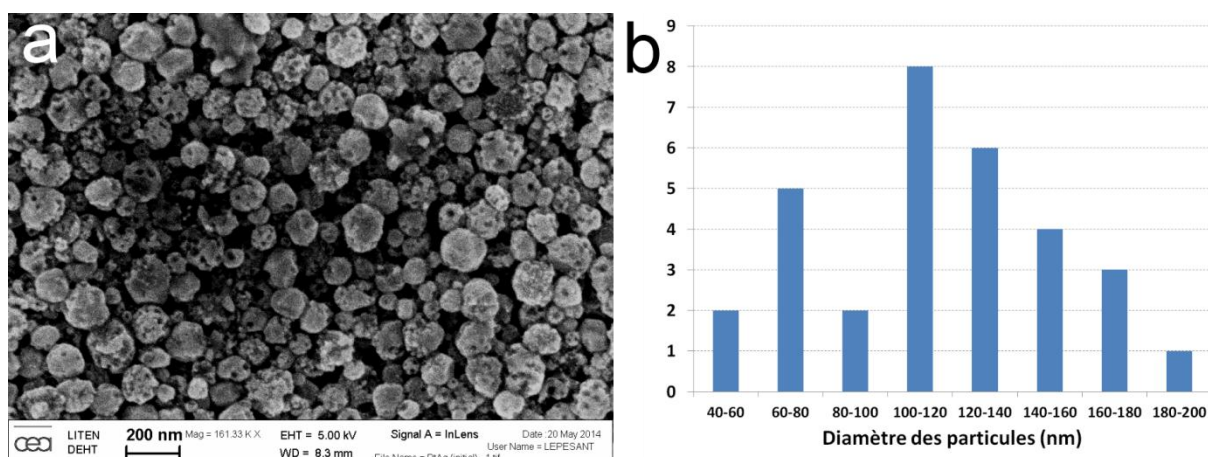
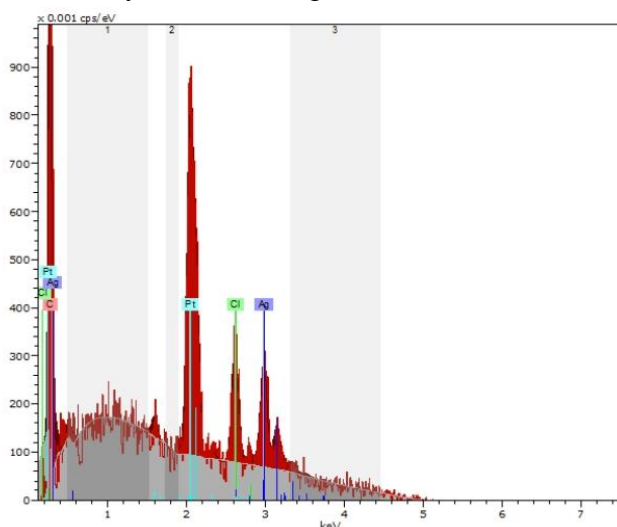


Figure 104 : Image MEB (a) et distribution en taille mesurée sur 30 particules (b) de particules Pt@Ag sans support carbone.

L'analyse élémentaire par EDX, nous montre également, des proportions quelque peu différentes de celle que nous attendions en considérant les quantités de précurseurs injectés lors de la synthèse (cf. Figure 105).

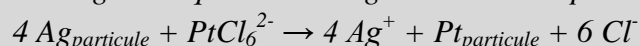


Atome	Proportion atomique	
	théorique	mesurée
Argent	31 %	45 %
Platine	10 %	25 %
Chlore	59 %	30 %

Figure 105 : Spectre EDX et analyse quantitative de particules Pt@Ag.

Alors qu'initialement le rapport Pt:Ag était de 1:3, on se retrouve ici avec un rapport 2:3. Nous pouvons penser que la réduction galvanique entre l'argent et le platine s'est déroulée en parallèle de la réduction polyol du platine.

*Réaction galvanique entre l'Argent et le sel de platine :*



De plus, nous observons une grande quantité de chlore présent sur nos particules. Ce chlore vient du sel de platine utilisé ( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ). Nous pouvons penser qu'une partie de l'argent s'est lié au chlore amené par le sel de platine pour venir former des composés AgCl (cf. Figure 106).

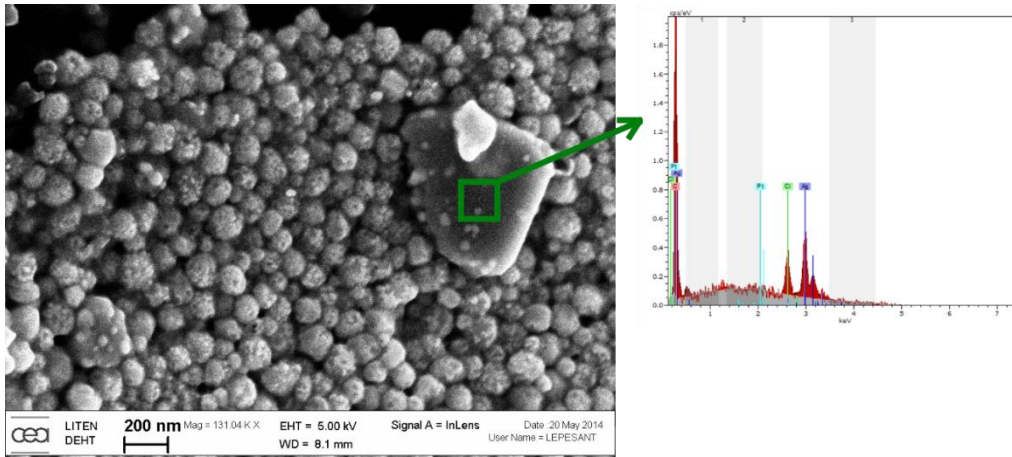


Figure 106 : Image MEB avec Spectre EDX de cristal d'AgCl accroché aux particules Pt@Ag.

La modification de la synthèse avec le rajout de NaOH au solvant pour les particules "Sphère creuse Pt (basique)", ont amené une modification de géométrie de ces particules. Nous observons alors une diminution significative de la taille des particules d'argent et donc de la taille des particules Pt@Ag (coquille de platine et cœur en argent) (cf. Figure 107).

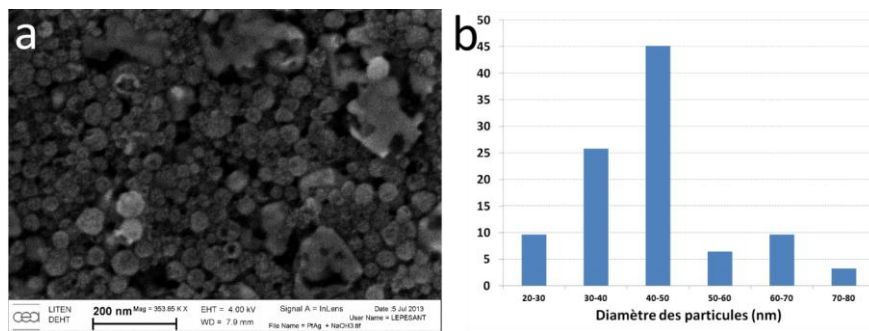


Figure 107 : Image MEB (a) et distribution en taille mesurée sur 30 particules (b) de particules Pt@Ag sans support carbone obtenues par méthode polyol basique.

Bock *et al.* (2004)<sup>[9]</sup> ont montré dans leur publication que le pH dans la technique de synthèse polyol avait un effet direct sur la taille des particules synthétisées. Il a ainsi été observé une diminution de la taille de particules PtRu lorsque la concentration en NaOH dans l'éthylène glycol (cf. Figure 108). Cette diminution de la taille des particules est attribuée à une réactivité plus importante de l'éthylène glycol en présence des ions OH<sup>-</sup>. Nous retrouvons donc le même phénomène ici, ce qui nous permet notamment de voir l'influence de la taille des particules sur leurs performances électro-catalytiques.

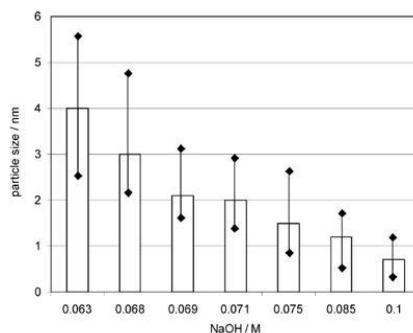
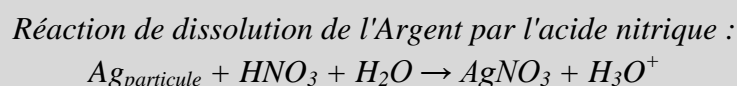


Figure 108 : Evolution de la taille des particules PtRu avec la concentration en NaOH dans l'éthylène glycol<sup>[9]</sup>

### B.3. Élimination du cœur des particules

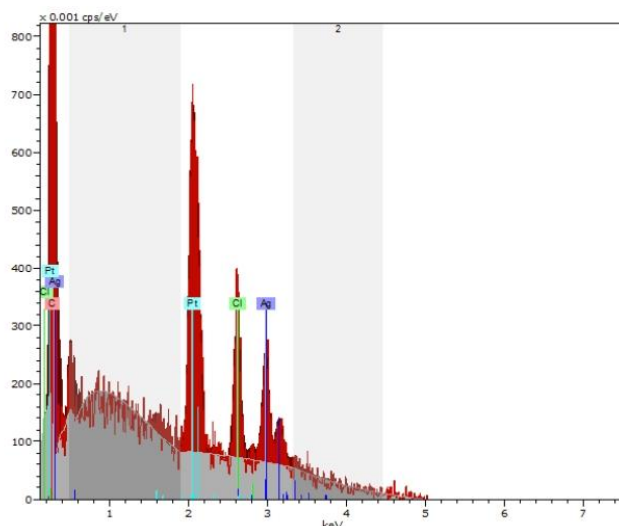
Après avoir formé des particules cœur-coquille de Pt@Ag, l'étape suivante consiste à éliminer ce cœur d'argent pour ne garder qu'une coquille vide de platine. Cependant cette étape est assez délicate car nous devons garder la structure de la coquille tout en pouvant accéder à l'intérieur des particules.

Une méthode assez simple semblait s'offrir à nous : la dissolution par l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>). Il a d'ailleurs été montré sur des particules Pt@Ag creuses que l'acide nitrique venait dissoudre l'argent accessible pour ne laisser qu'une coquille de platine<sup>[10]–[13]</sup>. La réaction de dissolution est la suivante :



Si nous reprenons la synthèse de particules Pt@Ag on vient ajouter deux étapes à celle-ci :

- 7 Après une récupération des particules Pt@Ag, nous redispersion ces particules dans une solution d'HNO<sub>3</sub> (1M). Après un passage aux ultrasons pour améliorer l'homogénéité, nous laissons la dispersion sous agitation magnétique pendant 24h à température ambiante.
- 8 Nous séparons à nouveau les particules par méthode de centrifugation en utilisant de l'eau comme solvant de dilution et de rinçage.



Atome	Proportion atomique	
	Avant	Après
Argent	45 %	38 %
Platine	25 %	27 %
Chlore	30 %	35 %

Figure 109 : Spectre EDX après traitement HNO<sub>3</sub> et analyse quantitative de particules Pt@Ag avant et après traitement HNO<sub>3</sub>.

Après cette tentative de dissolution du cœur d'argent, nous avons observé le résultat par analyse élémentaire EDX présenté sur la Figure 109. Nous constatons que ce traitement a eu peu d'effet sur la composition de nos particules avec un spectre avant et après traitement quasi-identique. La dissolution par l'acide nitrique HNO<sub>3</sub> nécessite que l'argent soit directement accessible. Or dans notre cas l'argent est encapsulé à l'intérieur de la particule par

la coquille de platine. L'acide nitrique ne pouvant accéder à cet argent, il est donc inefficace pour nos particules.

La dissolution de l'argent par voie électrochimique a été beaucoup plus efficace. Elle s'opère dès les premiers cycles voltampérométriques, comme l'attestent les pics de réduction puis d'oxydation visibles sur les premiers cycles en potentiel de la Figure 110.

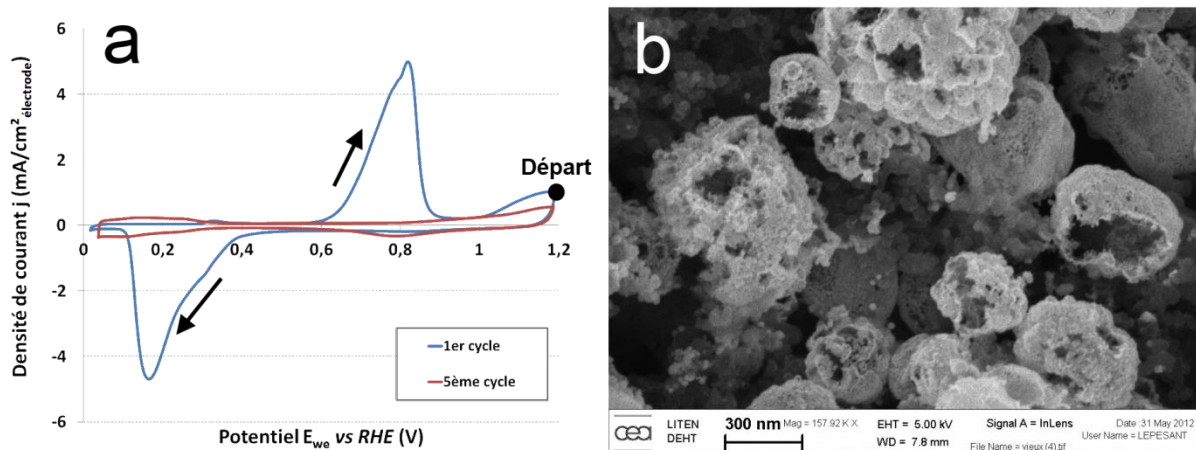


Figure 110 : Voltampérogrammes sous  $N_2$  du catalyseur Pt@Ag; (b) Image MEB de particules Sphères creuses Pt après 3000 cycles en RRDE. ( $5 \text{ mV/s}$ ,  $H_2SO_4 \text{ } 0,5M$ ,  $N_2$ )

Le premier pic de réduction que l'on voit apparaître autour de 0,2 V/RHE est le signe que des ions  $Ag^+$  étaient présents à proximité des particules et qu'ils sont réduits en  $Ag^0$  à la surface de ces particules. Ce dépôt d'argent bloque complètement notre surface de platine et nous n'observons aucun pic d'adsorption/désorption des protons sur celle-ci.

Le second pic, celui d'oxydation, correspond simplement à l'oxydation de la couche d'argent recouvrant les particules. Cette oxydation entraîne la dissolution de l'argent dans l'électrolyte en ions  $Ag^+$ .

Réaction de dissolution de l'Argent :



Ces deux étapes, réduction/oxydation, sont chacune nécessaire à l'élimination du cœur des particules Pt@Ag. En effet nous avons pu observer en faisant varier le potentiel minimum de cyclage,  $E(\text{min})$ , que l'oxydation de l'argent ne s'effectuait pas sans réduction préalable à la surface de la particule (cf. Figure 111).



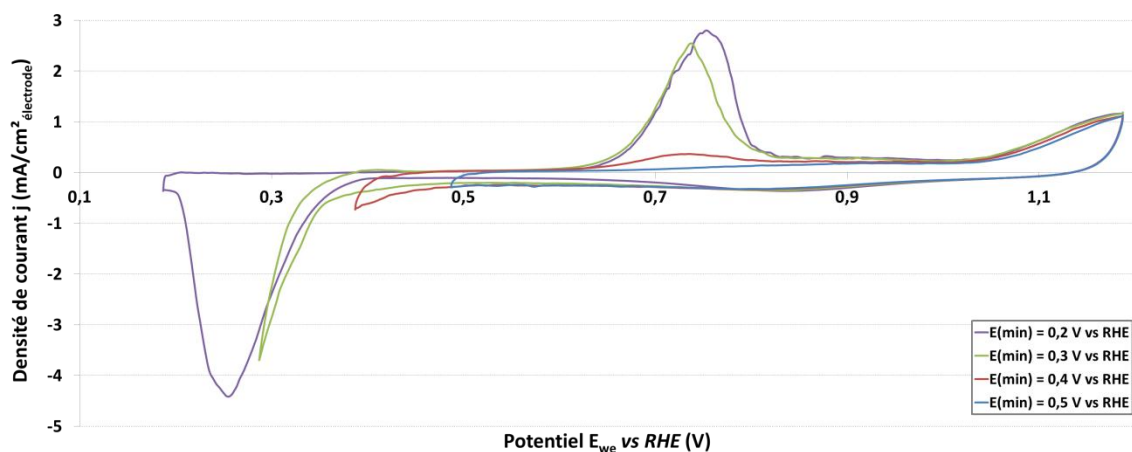
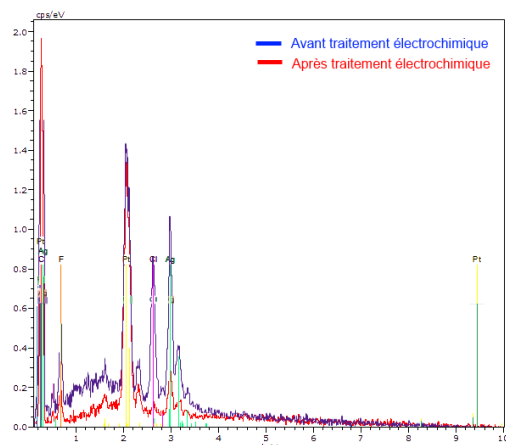


Figure 111 : Voltampérogrammes sous  $N_2$  du catalyseur Pt@Ag à différents potentiels minimum en RRDE ( $5\text{mV/s}$ ,  $H_2SO_4$ ,  $0,5\text{M}$ ,  $N_2$ )

Après plusieurs cycles, nous obtenons des particules creuses présentant une large ouverture qui permet l'accès à la surface interne de celles-ci. Cependant une analyse élémentaire par EDX, nous a montré que l'argent et le chlore, reste encore un peu présent (cf. Figure 112).



Atome	Proportion atomique	
	Avant	Après
Argent	39 %	8 %
Platine	30 %	89 %
Chlore	32 %	3 %

Figure 112 : Spectre EDX et analyse quantitative d'une GDE avec le catalyseur Pt@Ag supportées sur carbone Vulcan® avant et après traitement électrochimique dans un électrolyte d' $H_2SO_4$   $0,5\text{M}$ .

Cette technique d'élimination du cœur des particules a été également proposé récemment par un autre laboratoire de Grenoble, le LEPMI<sup>[14]</sup>. Les auteurs de ces travaux indiquent dans un brevet que l'on peut éliminer les métaux non-nobles présent dans les particules cœur-coquille. Des études plus poussées ont également été menées sur le temps de réduction et d'oxydation nécessaire pour éliminer complètement le cœur des particules. Ces essais ont été conduits sur des nanoparticules dont la taille n'est que de quelques nanomètres. Dans le cas de telles particules, le transport des atomes métalliques peut se faire par diffusion chimique au fur et à mesure de l'appauvrissement des couches superficielles liées à la dissolution des métaux non-noble en surface des particules.

Dans notre cas, les particules d'argent présentent une taille caractéristique bien plus importante que l'épaisseur de platine déposée à sa surface. La coquille est assez inhomogène

comme nous pouvons le voir sur l'image MEB de la Figure 110 ou le schéma proposé sur la Figure 113.

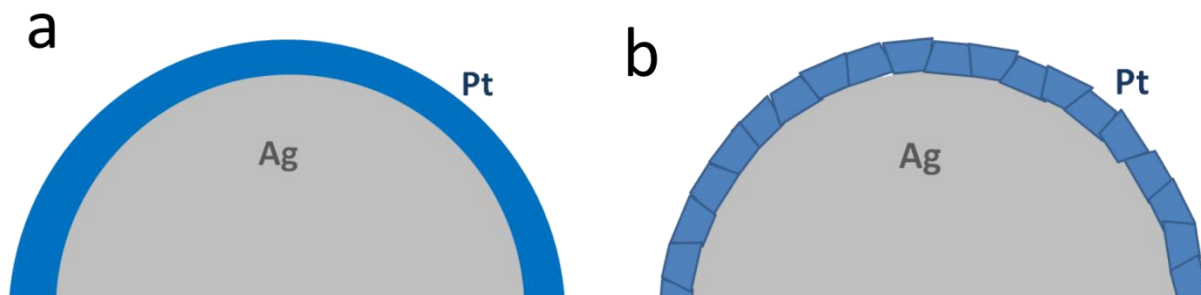


Figure 113 : Schéma de structure de la coquille de platine idéale (a) et le cas réellement obtenu par la méthode de réduction polyol (b) sur une particule d'argent.

Dans notre cas, au cours de l'élimination du cœur des particules, l'argent applique une forte contrainte sur la coquille qui finit par se déformer et se fracturer. L'argent n'est donc plus totalement encapsulé sous la coquille de platine et peut être oxydé assez facilement.

En définitive les particules Pt@Ag prennent l'aspect de coquille d'œuf vide avec une épaisseur autour de 10 nm et un diamètre de particules quasi-sphérique de 100-200 nm (cf. Figure 110). Comme nous l'avons déjà mentionné, l'argent éliminé n'est pas perdu. En effet l'argent dissout dans l'électrolyte peut être récupéré en le faisant précipiter sous forme de cristaux cubiques d'AgCl dans cet électrolyte (cf. Figure 114).

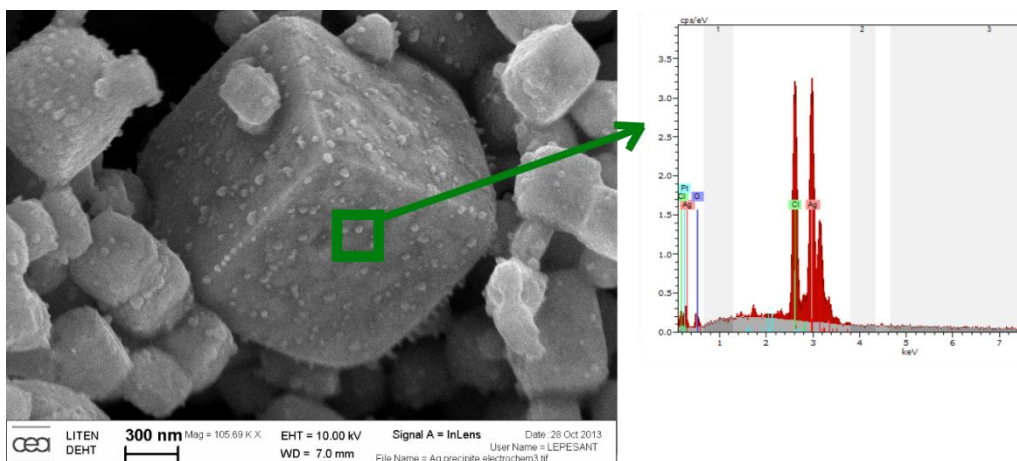


Figure 114 : Image MEB de particules d'Argent récupérés après traitement électrochimique d'une GDE de 25cm<sup>2</sup> dans un électrolyte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M

La dissolution de l'argent dans le cas des particules Pt@Ag synthétisées par voie polyol basique donne les mêmes résultats avec des particules creuses possédant une coquille de platine d'environ 8 nm d'épaisseur (cf. Figure 115).

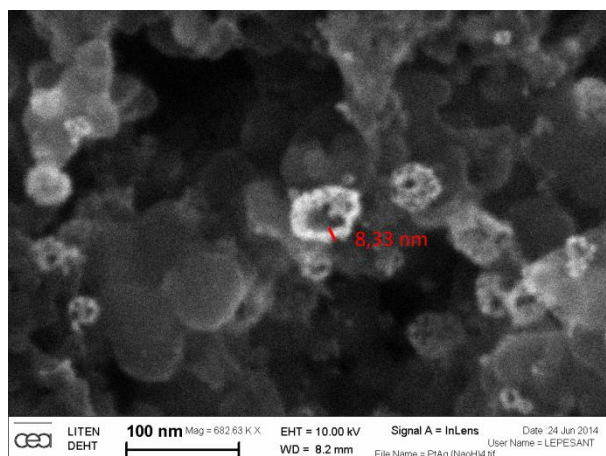


Figure 115 : Image MEB de particules Sphères creuses Pt (basique) après 1000 cycles en RRDE.

En considérant la taille de ces particules et l'épaisseur de la coquille, nous pouvons constater sur le Tableau 11 que le rapport surface/volume de telles structures est bien plus faible que pour les particules catalytiques Pt/C de 3 nm de diamètre mais, évidemment, bien plus importante que pour des sphères pleines de même taille. De même, la diminution de la coquille ne se faisant pas proportionnellement au diamètre des particules d'argent, nous constatons un rapport surface/volume moins important pour les particules "Sphère creuse Pt (basique)"

	Particule creuse (d = 100 nm / e = 10 nm)	Particule creuse (d = 50 nm / e = 8 nm)	Particule pleine (d = 100 nm)	Particule pleine (d = 3 nm)
Surface (nm <sup>2</sup> )	$4 \pi (50^2 + 40^2)$	$4 \pi (25^2 + 17^2)$	$4 \pi (50^2)$	$4 \pi (1,5^2)$
Volume (nm <sup>3</sup> )	$\frac{4}{3} \pi (50^3 - 40^3)$	$\frac{4}{3} \pi (25^3 - 17^3)$	$\frac{4}{3} \pi (50^3)$	$\frac{4}{3} \pi (1,5^3)$
Surface/Volume	= 0,201 nm <sup>-1</sup>	= 0,256 nm <sup>-1</sup>	= 0,007 nm <sup>-1</sup>	= 2,000 nm <sup>-1</sup>

Tableau 11 : rapports surface / volume calculés pour les différentes géométries de catalyseurs : sphères creuses et pleines.

Il faut toutefois considérer que la coquille de platine n'est pas une structure parfaitement lisse. Elle est composée d'une agrégation stable de particules de platine de taille nanométriques. La surface spécifique de ces structures peut donc en réalité être nettement plus élevée que celle que nous pouvons calculer en considérant une enveloppe lisse.

En outre, les nanoparticules qui composent ces "coquilles" sont parfaitement connectées électriquement entre elles (ce qui n'est pas forcément le cas de nanoparticules dispersées à la surface d'un support carboné et liées à ce support par des interactions faibles de type Van Der Waals) elles sont donc potentiellement toutes susceptibles de participer aux réactions électro-catalytiques.

## B.4. Analyse électrochimique

La caractérisation de nos catalyseurs sphérique creux de platine s'est poursuivie par une évaluation des performances électro-catalytiques vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène. La préparation et le dépôt de l'encre catalytique pour les différentes techniques sont réalisés comme expliqué dans le chapitre 2. Pour ce type de particule, la synthèse permet une grande ouverture sur le choix du support de carbone car celui-ci n'intervient pas dans la synthèse. Il est ainsi aisé de faire varier la fraction massique de catalyseur dans les encres mais aussi de changer de nature de carbone utilisé pour améliorer la conductivité de la couche active. Plusieurs couches catalytiques ont ainsi été préparées et évaluées. Outre les particules de deux tailles différentes, nous présenterons également l'influence de la fraction massique de platine et de différents supports carbonés.

Catalyseur	Sphère creuse Pt	Carbone Vulcan®	Nafion®
Sphère creuse Pt (Vulcan, 50%)	37,5 %m	37,5 %m	25,0 %m
Sphère creuse Pt (Vulcan, 18%)	18,1 %m	49,1 %m	32,8 %m
Sphère creuse Pt (MWCNT, 50%)	37,5 %m	37,5 %m	25,0 %m
Sphère creuse Pt (basique)	37,5 %m	37,5 %m	25,0 %m

Tableau 12 : Tableau présentant la composition en fraction massique de la couche active pour les différentes particules électro-catalytiques

### B.4.1. Performances en électrode tournante disque-anneau

La surface électro-catalytiquement active (ECSA) des particules ont été étudiées par technique Hupd à différents chargement entre 50 et 300  $\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$  avec bullage de l'électrolyte en gaz inerte ( $\text{N}_2$ ).

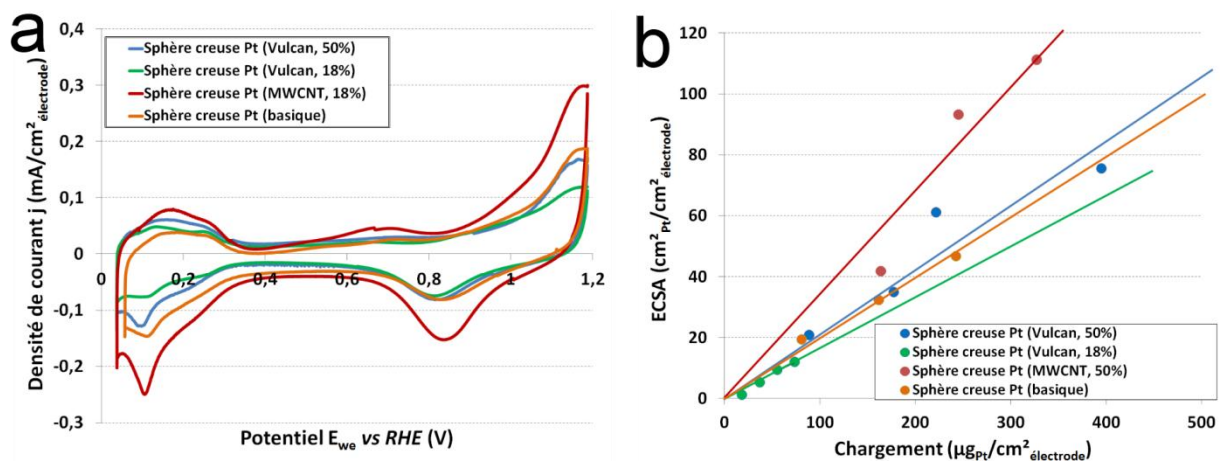


Figure 116 : (a) Voltampérogrammes sous  $\text{N}_2$  des particules sphères creuses de Pt à  $250 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$  et  $1 \text{ mV/s}$ ; (b) Evolution de la surface active ECSA en fonction du chargement en platine à  $5 \text{ mV/s}$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{M}$ ,  $\text{N}_2$ )

Nous pouvons constater que pour tous les catalyseurs creux que nous avons étudiés, la surface électro-catalytiquement active ECSA reste assez proche du catalyseur PtCo/C. L'aspect non lisse de la surface a apporté comme attendu une surface plus importante à celle calculée à partir du diamètre moyen des particules. Nous pouvons également constater que

l'utilisation de nanotubes de carbone comme conducteur électronique au sein de la couche active accroît nettement la surface de platine électro-catalytiquement active.

Cependant pour toutes nos particules, nous trouvons une surface active ECSA beaucoup plus faible que le catalyseur de référence Pt/C.

Catalyseur	Diamètre moyen des particules (nm)	Surface développée théorique ( $\text{cm}^2/\text{mg}_{\text{Pt}}$ )	ECSA mesurée ( $\text{cm}^2_{\text{Pt}}/\text{mg}_{\text{Pt}}$ )
Tanaka Pt/C (TEC10V50E)	2	1398	$615 \pm 17$
Tanaka PtCo/C (TEC36V52)	5	686	$278 \pm 13$
Sphère creuse Pt (Vulcan, 50%)	100	94	$210 \pm 34$
Sphère creuse Pt (Vulcan, 18%)		94	$158 \pm 42$
Sphère creuse Pt (MWCNT, 50%)		94	$341 \pm 64$
Sphère creuse Pt (basique)	50	119	$198 \pm 26$

Tableau 13 : Surface active ECSA mesurée en RRDE pour les catalyseurs creux ( $5\text{mV/s}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{M}$ ;  $\text{N}_2$ ;  $50\text{-}300 \mu\text{g}_{\text{m\u00e9tal}}/\text{cm}^2$ )

Nous nous sommes ensuite intéressés à la réaction de réduction de l'oxygène et principalement aux performances qu'offraient ces catalyseurs à cette réaction. Ainsi dans le but d'observer ces performances, une observation de l'activité électro-catalytique a été réalisée à  $250 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$  avec saturation de l'électrolyte en  $\text{O}_2$ .

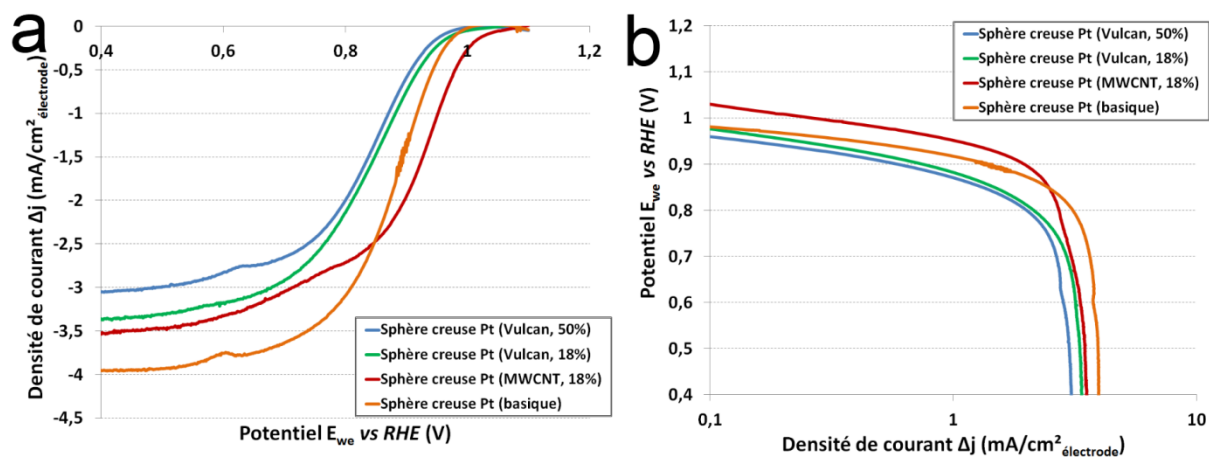


Figure 117 : (a) Voltampérogrammes sous  $\text{O}_2$  des particules sphères creuses Pt; (b) Représentation du potentiel d'électrode en fonction du logarithme du courant ( $1\text{mV/s}$ ;  $900\text{rpm}$ ;  $250\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{M}$ ;  $\text{O}_2$ )

Nous pouvons observer des activités catalytiques assez dispersées pour l'ensemble de nos catalyseurs. Cependant, afin d'atteindre des densités de courant identique par unité de platine à  $0,9 \text{ V/RHE}$  à celle du catalyseur de référence Pt/C, deux choix semble s'offrir à nous. Soit nous diminuons la fraction massique de platine dans le catalyseur supportée, Sphère creuse Pt (Vulcan, 18%), soit nous modifions la nature du carbone support avec l'utilisation de nanotubes de carbone, Sphère creuse Pt (MWCNT, 50%). Ces deux modifications apportent

une optimisation de la conduction électronique, soit en quantité, soit en modification de la forme du carbone support.

Catalyseur	Activité @ 0,9 V vs RHE (900 rpm, 1 mV/s)	
	(A/g <sub>Pt</sub> )	(mA/m <sup>2</sup> <sub>Pt</sub> )
Tanaka Pt/C (TEC10V50E)	8	141
Tanaka PtCo/C (TEC36V52)	9,7	258
Sphère creuse Pt (Vulcan, 50%)	4,2	200
Sphère creuse Pt (Vulcan, 18%)	8	506
Sphère creuse Pt (MWCNT, 50%)	8,0	235
Sphère creuse Pt (basique)	5,6	283

Tableau 14 : Activité électro-catalytique mesurée en RRDE pour les catalyseurs sphères creuses Pt (1mV/s; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M; O<sub>2</sub>; 900rpm; 250μg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>)

L'origine de cette dispersion aussi importante des valeurs d'activité catalytique est peut-être liée à des problèmes d'accessibilité et de diffusion de l'oxygène au sein des couches active. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé une mesure de l'activité cinétique par technique de Koutecky-Levich en variant la vitesse de rotation de l'électrode tournante entre 100 et 1600 rpm.

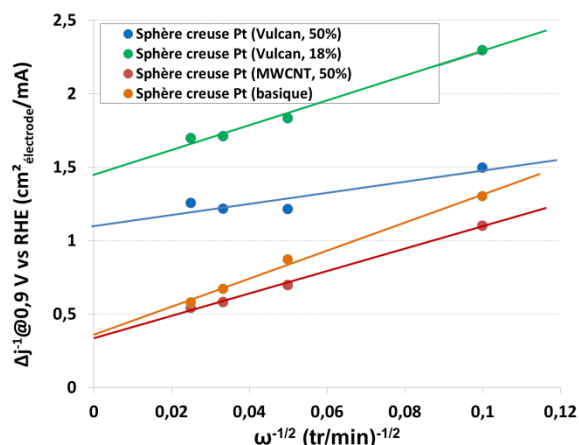


Figure 118 : Graphique de Koutecky-Levich des catalyseurs Sphère creuse Pt (Vulcan, 50%) (177,48μg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>); Sphère creuse Pt (Vulcan, 18%) (73,72μg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>); Sphère creuse Pt (MWCNT, 50%) (245,47μg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>) et Sphère creuse Pt (basique) (242,43μg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>) (5 mV/s; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M; O<sub>2</sub>)

Les résultats obtenus, présentés dans le

Tableau 15 montrent que l'ensemble des catalyseurs composés de sphères creuses présentent d'assez bonnes performances électro catalytiques, excepté celui nommé Sphère creuse Pt (Vulcan, 50%). Nos trois meilleurs catalyseurs composés de sphères creuses de 50 et 100 nm de diamètres présentent des activités catalytiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène,

sensiblement identiques au catalyseur de référence Pt/C, composé de nanoparticules de platine de 2 à 3 nm de diamètre.

Catalyseur	$j_{k, \text{corr}}$ à 0,9 V vs RHE	
	(A/gPt)	(mA/m <sup>2</sup> Pt)
Tanaka Pt/C (TEC10V50E)	16,2	263
Tanaka PtCo/C (TEC36V52)	23,5	845
Sphère creuse Pt (Vulcan, 50%)	4,2	200
Sphère creuse Pt (Vulcan, 18%)	9,0	570
Sphère creuse Pt (MWCNT, 50%)	13,2	387
Sphère creuse Pt (basique)	14,4	727

Tableau 15 : Activité cinétique mesurée en RRDE pour les catalyseurs sphère creuse Pt (5mV/s; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M; O<sub>2</sub>; 100-1600rpm; environ 200 µg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>)

Sur le même mode de caractérisation, nous pouvons aussi comparer le taux de peroxyde d'hydrogène produit au cours de la réaction de réduction de l'oxygène, grâce à l'anneau de l'électrode de travail.

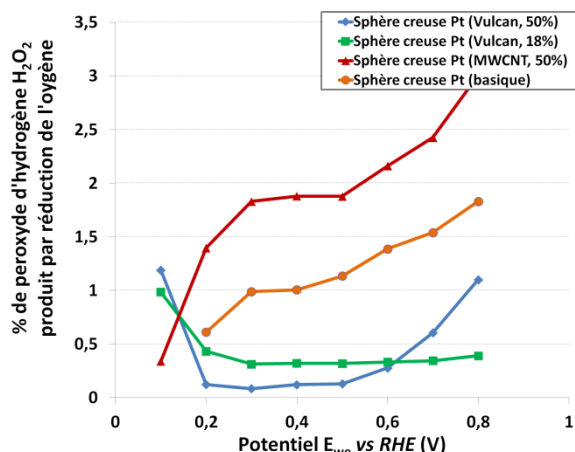


Figure 119 : Evolution du pourcentage de peroxyde d'hydrogène produit par la réduction de l'oxygène en fonction du potentiel (1mV/s; 900rpm; 250µg<sub>métal</sub>/cm<sup>2</sup>; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M; O<sub>2</sub>)

Malgré des efficacités sensiblement similaires pour tous nos catalyseurs, nous pouvons constater que le catalyseur Sphère creuse Pt (MWCNT, 50%) montre un pourcentage de peroxyde d'hydrogène produit un peu plus important que les autres.

### B.4.2. Performances en demi-pile

Seules les études sur les Sphère creuse Pt (Vulcan, 50%) et Sphère creuse Pt (Vulcan, 18%) ont été poussées jusqu'à la caractérisation en montage demi-pile. Les résultats des analyses électrochimiques sur des échantillons présentant un chargement d'environ 200  $\mu\text{gPt}/\text{cm}^2_{\text{électrode}}$  seront présentés dans ce paragraphe.

Sphère creuse Pt (Vulcan, 50%)	Sphère creuse Pt (Vulcan, 18%)
248,99 $\mu\text{gPt}/\text{cm}^2_{\text{électrode}}$	213,15 $\mu\text{gPt}/\text{cm}^2_{\text{électrode}}$

Tableau 16 : Chargements des catalyseurs sphère creuse Pt utilisés lors de la caractérisation en montage demi-pile

Avant de procéder aux caractérisations électrochimiques, nous avons dû réaliser une dissolution par technique électrochimique de l'argent sur une électrode à diffusion gazeuse (GDE) avant son assemblage avec la membrane (cf. Figure 120). Cette élimination du cœur a été nécessaire pour que nous ne retrouvions pas une dissolution de l'argent dans la membrane au cours de la caractérisation.

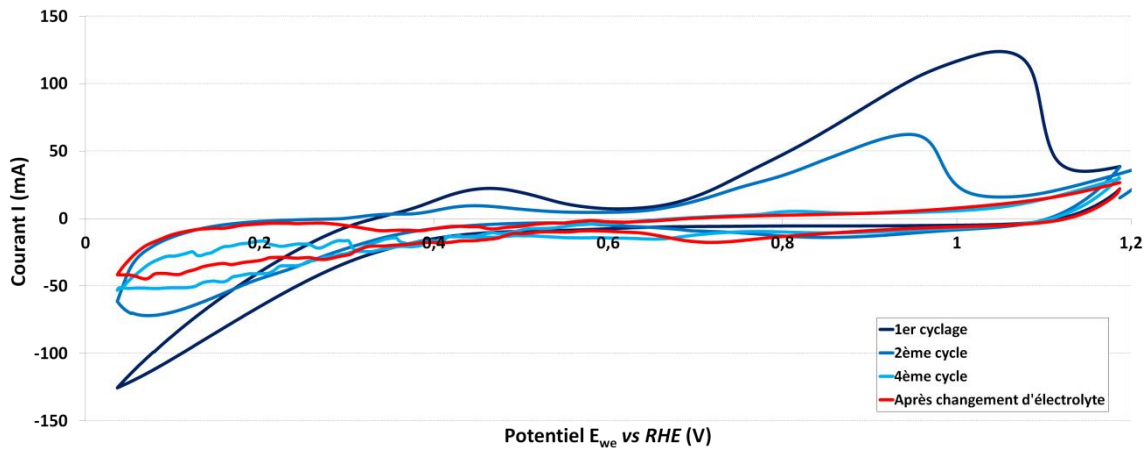


Figure 120 : Voltampérogrammes d'une GDE contenant 248,99  $\mu\text{gPt}/\text{cm}^2_{\text{électrode}}$  de particules sphérique de platine du catalyseur creux Pt (Vulcan, 50%) en demi-pile (5 mV/s,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M,  $\text{N}_2$ )

De même qu'en électrode tournante disque-anneau et pour les particules cœur-coquille, nous avons commencé par mesurer la surface électro-catalytiquement active (ECSA) des particules accessibles aux protons par technique Hupd sous gaz inerte ( $\text{N}_2$ ).



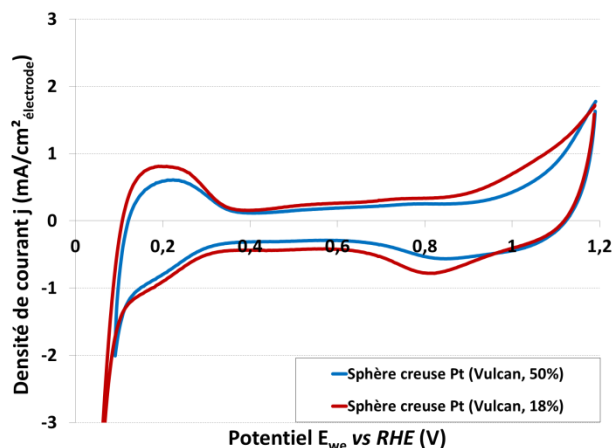


Figure 121 : Voltampérogrammes sous  $N_2$  du catalyseur sphères creuses Pt en demi-pile ( $5\text{ mV/s}$ ,  $H_2SO_4\ 0,5M$ , environ  $200\mu g_{Pt}/cm^2_{\text{électrode}}$ )

Nous constatons que les valeurs de surface active ECSA accessible aux protons sont toujours plus faible que celle du catalyseur de référence Pt/C mais quasi-identique à celle du catalyseur de référence PtCo/C.

Catalyseur	Surface développée théorique ( $cm^2/mg_{Pt}$ )	ECSA mesurée en RRDE ( $cm^2/mg_{Pt}$ )	ECSA mesurée en demi-pile ( $cm^2/mg_{Pt}$ )
Tanaka Pt/C (TEC10V50E)	1398	615	464
Tanaka PtCo/C (TEC36V52)	686	278	177
Sphère creuse Pt (Vulcan, 50%)	94	210	161
Sphère creuse Pt (Vulcan, 18%)		158	167

Tableau 17 : Surface active ECSA mesurée en demi-pile pour les catalyseurs sphères creuses Pt ( $5\text{mV/s}$ ;  $H_2SO_4\ 0,5M$ ;  $O_2$ ;  $248,99\ \mu g_{Pt}/cm^2$ )

Cette caractérisation a été complétée par une étude du courant de réduction de l'oxygène.

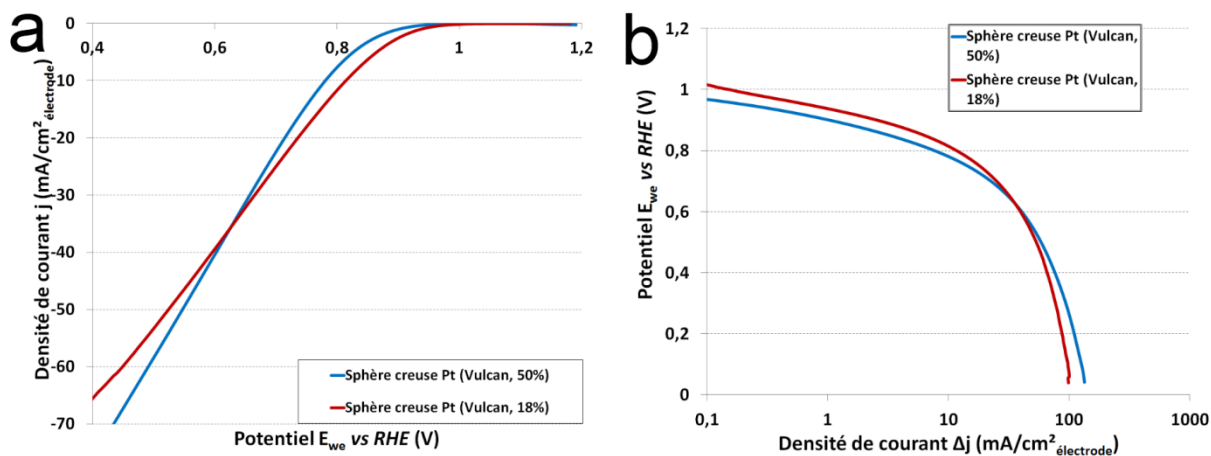


Figure 122 : (a) Voltampérogrammes sous  $O_2$  des particules sphères creuses Pt; (b) Représentation du potentiel d'électrode en fonction du logarithme du courant en montage demi-pile ( $5\text{ mV/s}$ ,  $H_2SO_4\ 0,5M$ , environ  $200\mu g_{Pt}/cm^2_{\text{électrode}}$ )

Le catalyseur à 18% en masse de platine sur noir de carbone Vulcan® présente une très bonne activité catalytique en demi-pile. En revanche, les performances de celui chargé à 50% sont assez décevantes. Ces dernières peuvent être dues à une accessibilité de la surface active à l'oxygène plus difficile que nous pourrions vérifier ci-après avec la pollution du platine par le monoxyde de carbone.

Catalyseur	Activité @ 0,9 V vs RHE	Activité @ 0,9 V vs RHE
	en RRDE	en ½ pile
	(A/g <sub>Pt</sub> )	(A/g <sub>Pt</sub> )
Tanaka Pt/C (TEC10V50E)	8,0	12,4
Tanaka PtCo/C (TEC36V52)	9,7	15,8
Sphère creuse Pt (Vulcan, 50%)	4,2	7,7
Sphère creuse Pt (Vulcan, 18%)	8,0	13,0

Tableau 18 : Activité électro-catalytique mesurée en demi-pile pour les catalyseurs sphères creuses Pt (5mV/s; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M; O<sub>2</sub>; environ 200µg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>)

Poursuivons notre analyse avec la pollution du catalyseur par le monoxyde de carbone.

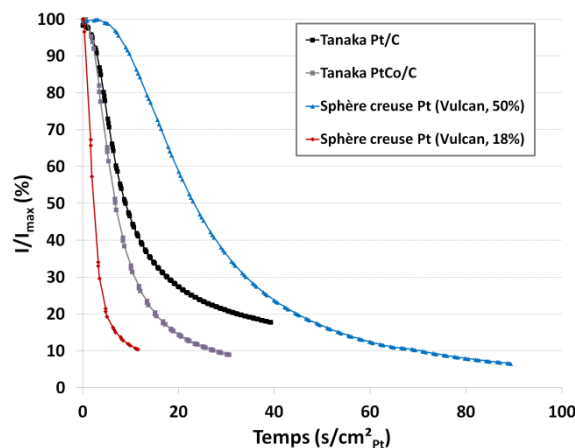


Figure 123 : Evolution du taux de pollution de la surface active avec le temps lors d'un essai de CO-stripping.

Nous constatons sur la Figure 123 que la cinétique de pollution du catalyseur à 18 %m de platine est très rapide. A l'opposé, elle est beaucoup plus lente que pour les catalyseurs de référence pour les sphères creuses à 50 %m(Pt). Cela semble indiquer que le CO accède plus difficilement à l'ensemble des sites catalytiques du catalyseur à 50 %m(Pt) que pour les autres. Les phénomènes liés à la diffusion des gaz au sein de ces couches actives seraient donc plus limitant que pour les autres. Ceci expliquerait les performances quelque peu décevantes observées quant à l'activité catalytique vis-à-vis de la réduction de l'oxygène en demi-pile pour le catalyseur Sphère creuse Pt (Vulcan, 50%). Inversement, l'ensemble des sites catalytiques du catalyseur Sphère creuse Pt (Vulcan, 18%) sont très facilement accessibles aux gaz.

Catalyseur	Temps de pollution des catalyseurs (s/cm <sup>2</sup> <sub>Pt</sub> )	
	I/I <sub>max</sub> = 50 %	I/I <sub>max</sub> = 30 %
Tanaka Pt/C (TEC10V50E)	9	17
Tanaka PtCo/C (TEC36V52)	7	11
Sphère creuse Pt (Vulcan, 50%)	23	34
Sphère creuse Pt (Vulcan, 18%)	2	3

Tableau 19 : Temps de pollution des catalyseurs par le monoxyde de carbone mesurée en demi-pile.

Les voltampérogrammes enregistrés sous atmosphère d'azote sur les deux catalyseurs (Sphère creuse Pt (Vulcan, 50%) et Sphère creuse Pt (Vulcan, 18%)) avant et après adsorption de CO sont présentés ci-dessous.

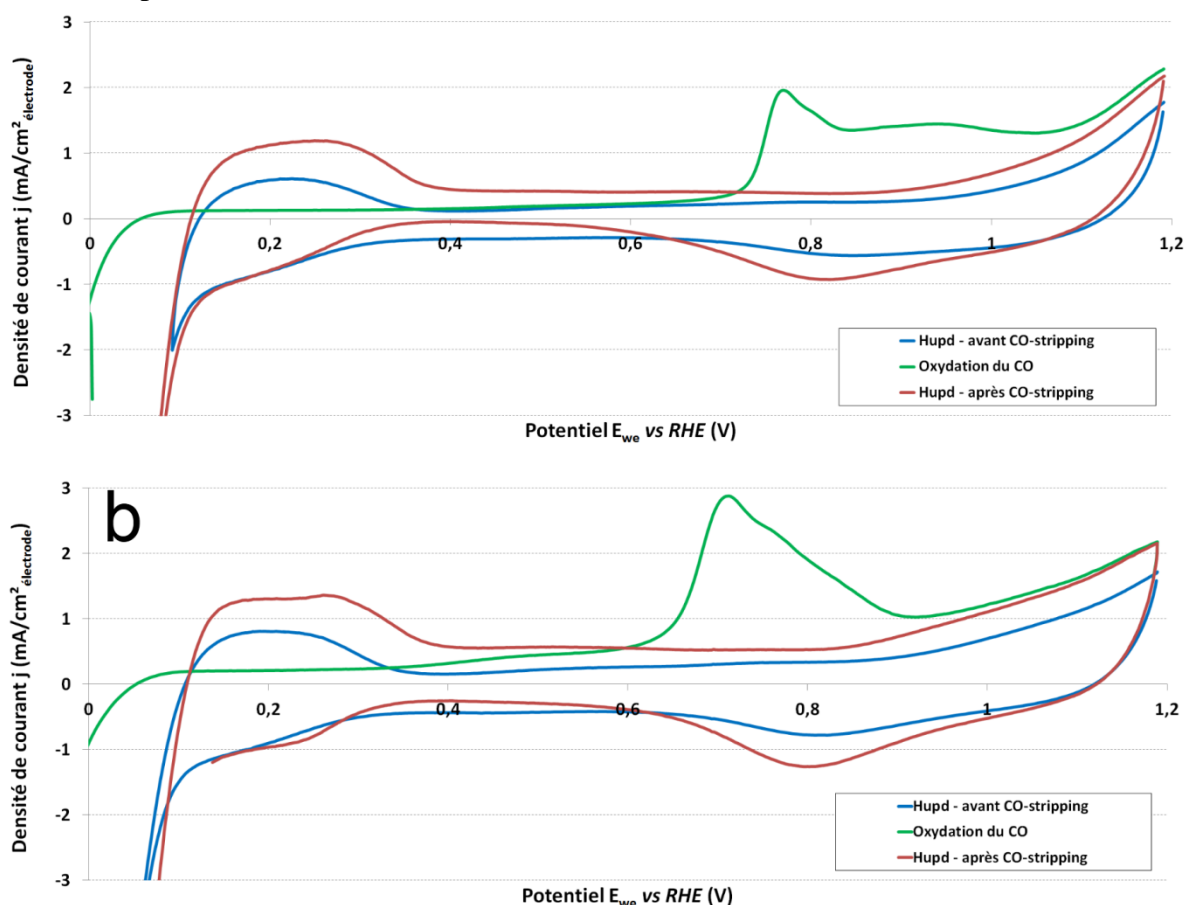


Figure 124 : Evaluation et évolution de la surface active de platine avec le CO-stripping sur le catalyseur Sphère creuse Pt (Vulcan, 50%) (248,99µg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup><sub>électrode</sub>) et Sphère creuse Pt (Vulcan, 18%) (216,51µg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup><sub>électrode</sub>) (5 mV/s, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M)

Comme pour le catalyseur PtCo/C, nos catalyseurs présentent une surface accessible aux protons un peu plus faibles que celle accessible aux gaz. Cette différence est surtout marquée pour le catalyseur Sphère creuse Pt (Vulcan, 18%) pour lequel la cinétique de pollution des sites réactionnels était très rapide. Nous pouvons noter les améliorations

sensibles de la surface électro-catalytiquement active après caractérisation de notre catalyseur par CO-stripping.

Surface ECSA (cm <sup>2</sup> /mg <sub>Pt</sub> )	Hupd – avant CO-stripping	Oxydation du CO	Hupd - après Co-stripping
Tanaka Pt/C (TEC10V50E)	464	440	429
Tanaka PtCo/C (TEC36V52)	177	253	211
Sphère creuse Pt (Vulcan, 50%)	161	222	191
Sphère creuse Pt (Vulcan, 18%)	167	314	222

Tableau 20 : Mesures de surface électrochimiquement active réalisées par la méthode Hupd et CO-stripping sur les différents échantillons en 1/2 pile.

Au vu de cet accroissement notable de la surface active après CO-stripping, nous avons réalisé une nouvelle une mesure de l'activité électro-catalytique sous O<sub>2</sub>.

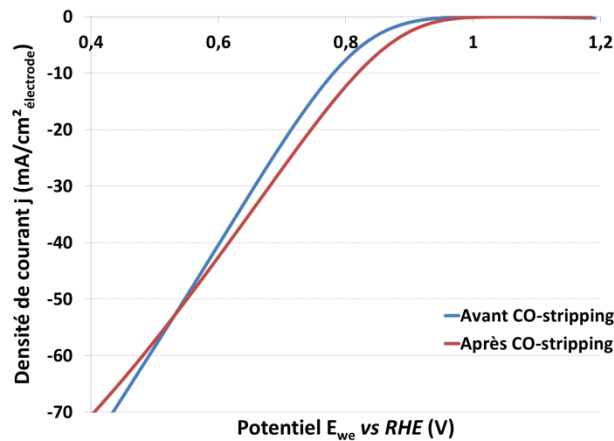


Figure 125 : Voltampérogrammes sous O<sub>2</sub> des particules Sphère creuse Pt (Vulcan, 50%) (5 mV/s; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M; N<sub>2</sub>, environ 200 µg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup> électrode)

Un gain substantiel est mesuré au niveau de l'activité catalytique des deux catalyseurs montrant un nettoyage de la surface active du chlore, de l'argent ou d'autres polluants de notre catalyseur à base de platine.

Activité @ 0,9 V vs RHE (mA/m <sup>2</sup> <sub>Pt</sub> )	Avant CO-stripping	Après Co-stripping
Sphère creuse Pt (Vulcan, 50%)	478	617
Sphère creuse Pt (Vulcan, 18%)	778	1160

Tableau 21 : Mesures de surface électrochimiquement active réalisées par la méthode CO-stripping sur deux échantillons en 1/2 pile.

## B.5. Conclusion sur les particules creuses

Deux synthèses différentes ont été réalisées pour produire des structures de platine se présentant sous la forme de sphères creuses dont le diamètre est respectivement de l'ordre de 100 nm et de 50 nm. Ces structures ont pu être mélangées à du noir de carbone ou à des nanotubes de carbone pour évaluer l'influence d'un matériau conducteur utilisé en vue de favoriser la percolation électronique entre les particules de catalyseur. L'étude a essentiellement portée sur deux compositions différentes avec des ratios de platine sur support carbone de 18% m(Pt) et 50% m(Pt).

Il apparaît que tous les catalyseurs à base de sphères creuses présentent des activités catalytiques tout à fait comparables à celles du catalyseur de référence Pt/C et ce malgré une géométrie très différente et une surface développée théorique nettement plus faible. En réalité les surfaces par unité de masse de platine obtenues sur ces structures nouvelles s'avèrent être du même ordre de grandeur que celle des catalyseurs de référence, probablement en raison du fait que les "coquilles" de platine ne sont pas lisses mais composées de nanoparticules de platine de quelque nm de diamètre qui sont intimement liées entre elles.

Les structures alors obtenues présentent un certain nombre d'avantages par rapport à des nanoparticules de 2 à 3 nm de diamètre :

- leur taille importante les rend beaucoup moins sensibles aux mécanismes de coalescence ou de dissolution et de maturation d'Ostwald
- n'étant pas dispersées à la surface d'un support de carbone, elles ne sont pas rendues inutilisables en cas d'oxydation de ce support.
- La percolation électrique et le transport des électrons sur de grandes distances entre les différentes particules sont favorisés par la grande taille de ces structures

Pour ces deux derniers points, il est à noter que le noir de carbone de type Vulcan<sup>®</sup>, que nous avons utilisé jusqu'à présent n'est pas nécessairement le plus adapté pour des "grosses" particules telles que celles qui sont ici considérées. Ce carbone Vulcan<sup>®</sup> possède en effet un diamètre de particules de 30-50 nm ce qui est très inférieur aux tailles de nos particules, soit 100 nm. La taille moyenne de ces particules de noir de carbone ne semble donc pas parfaitement adaptée pour favoriser le transport électronique au sein de couches actives réalisées avec les sphères creuses que nous avons synthétisé. Pour un transport des électrons optimal entre les différentes sphères creuses, un matériau présentant une taille caractéristique plus importante serait à privilégier (Un schéma explicatif est proposé sur la Figure 126).

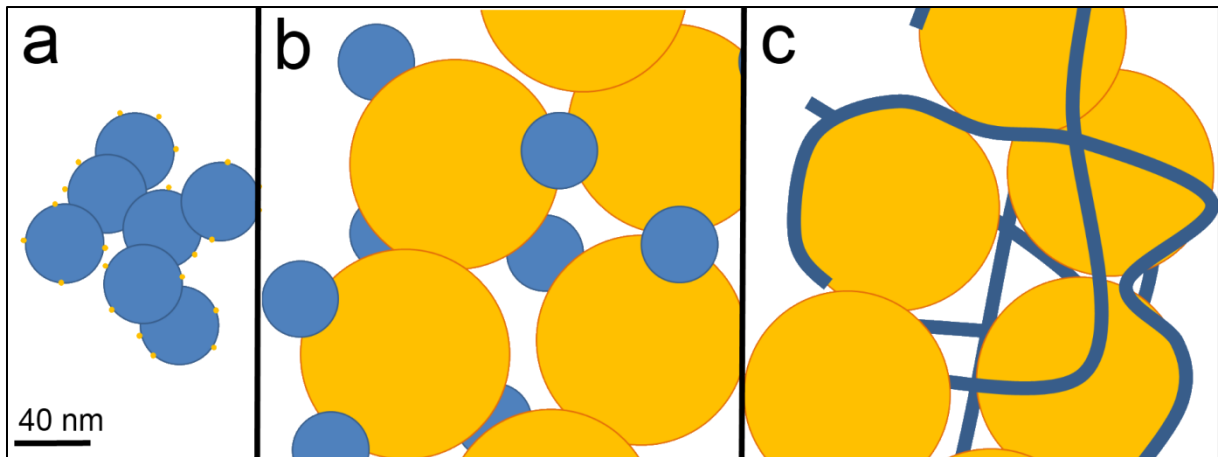


Figure 126 : Disposition théorique du carbone (bleu) et du catalyseur (jaune) dans la couche active pour les catalyseurs de référence Pt/C (a), pour nos particules Sphère creuse Pt (Vulcan, 50%) (b), pour nos particules Sphère creuse Pt (MWCNT, 50%).

L'utilisation de nanotubes de carbones, MWCNT (acronyme du terme anglais de Multi-Wall Carbon NanoTubes), dopés à l'azote (diamètre extérieur : 9,5 nm – longueur : 1,5  $\mu\text{m}$ ) a permis d'améliorer sensiblement les performances en favorisant encore le transport des électrons entre les sphères creuses et la couche de diffusion gazeuse. En outre, les nanotubes de carbone sont plus résistants à la corrosion et sont probablement beaucoup moins gênant que le noir de carbone pour la diffusion des gaz réactifs vers les sites réactionnels.

La principale difficulté rencontrée dans la synthèse de ces structures de type sphère creuse de platine reste la difficulté à pouvoir être sûr d'avoir éliminé l'intégralité du métal qui a servi pour réaliser le cœur de la sphère. Si des traces du métal utilisé pour réaliser ce cœur temporaire sont encore présentes dans la couche active de la pile à combustible, sa dissolution sous forme de cations métalliques risque de polluer les sites servant au transport des protons dans l'ionomère et la membrane échangeuse de cation. Dans ce cas, la résistance de la pile deviendra intolérable pour son utilisation.

## C. Conclusions

Nous venons de voir dans ce chapitre 3, les résultats obtenus sur des particules nanostructurées que nous avons synthétisé. Souhaitant à terme diminuer la quantité de métaux nobles et augmenter les performances vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène dans les piles à combustible, nous avons regardé l'effet du cœur sur les particules en le modifiant, par le remplacement partiel de métal nobles par un métal non-noble (*cf.* Partie A : Particules cœur-coquille), ou en l'éliminant complètement (*cf.* Partie B : Particules creuses).

Comme nous l'avons vu précédemment, ces particules ont également fait l'objet de caractérisations poussées par les techniques de microscopie, d'analyse dispersive en énergie, de diffraction des rayons X, de spectrophotomètre UV-visible et par les techniques électrochimiques (électrode tournante disque-anneau, montage demi-pile). Celles-ci ont surtout été orientées vers la réaction de réduction de l'oxygène qui est la plus limitante dans les piles à combustible et donc celle à améliorer.

Ces caractérisations nous ont permis de mesurer les activités catalytiques des différents matériaux que nous avons synthétisé et de les comparer avec celles des deux catalyseurs que nous avons choisi comme référence. En outre les essais réalisés dans des conditions se rapprochant de la pile à combustible (chargements proches de ceux trouvés en pile [entre 50 et 300  $\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ ] – apposition d'une membrane Nafion<sup>®</sup> sur la couche active en montage demi-pile), ont permis d'identifier différents problèmes que nous pourrions rencontrer dans la pile à combustible lors de l'intégration de ces particules à la cathode. En effet nous avons ainsi pu observer des problèmes liés à la diffusion et à la conduction électronique au sein des couches actives. Ces problèmes ne sont pas directement liés aux particules elles-mêmes mais plutôt à leur nouvelle géométrie ou la méthode de synthèse.

Différentes solutions ont été envisagées et testées pour résoudre ces problèmes liés à l'environnement des particules dans la couche active (modification du taux de carbone, de type de carbone support, ...). Cependant de nombreuses études sont encore nécessaires pour offrir le maximum de performances avec ces particules nanostructurées. Il convient cependant de constater que les performances atteintes avec ces catalyseurs en développement sont très proches de celles des catalyseurs de référence Pt/C et PtCo/C qui ont bénéficié de nombreuses années de développement et qui sont proches de leur meilleur niveau de performance.

### ❖ *Particules de type cœur-coquille :*

Nous avons synthétisé, par méthode de réduction sur carbone support puis de diffusion du platine dans les particules, des particules de type cœur-coquille avec des tailles et des compositions différentes. Ces particules possèdent une fine couche de platine à sa surface qui ne subit aucune modification du métal non-nobles et un gradient en concentration de platine dans le cœur avec une contraction du paramètre de maille de celui-ci. Les tailles sont également équivalentes permettant ainsi une structure extérieur identique, du moins visuellement, au catalyseur de référence Pt/C.

Les performances électrochimiques vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène ont montré une amélioration de la cinétique d'électro-catalyse par rapport aux deux catalyseurs de référence Pt/C et PtCo/C. Celle-ci vient d'une surface de platine sans trace de cobalt en surface mais avec une légère modification de la structure cristalline favorisant l'adsorption de l'oxygène.

Néanmoins nous avons également observé pour ces catalyseurs un problème de diffusion des espèces, dû à l'utilisation trop importante de support carbone durant la synthèse et de faible quantité de Nafion<sup>®</sup>.

Une optimisation de la synthèse est donc encore nécessaire pour ce type de catalyseur pour augmenter cette diffusion. Nous pouvons ainsi penser à utiliser plus de Nafion<sup>®</sup> dans la couche active ou changer de support carbone (avec plus de point de germination) pour diminuer ce taux de carbone et également la corrosion associé.

#### ❖ *Particules creuses :*

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé des particules creuses par une nouvelle méthode de dépôt de platine (dépôt par réduction polyol) et de dissolution du cœur à base d'argent. Après une longue étude sur la méthode la plus efficace de dissolution de l'argent, nous avons fini par opter pour la voie électrochimique. La dissolution de l'argent ne laisse alors que des coquilles creuses de platine avec accessibilité de la surface interne pour l'électro-catalyse. La synthèse a permis d'obtenir des particules avec des géométries différentes de ce que l'on trouve habituellement (diamètre de 100 nm, surface interne accessible) mais avec encore un taux d'utilisation du platine plus faible que les catalyseurs de référence. Or avec une optimisation future de la synthèse nous pouvons penser augmenter ce taux d'utilisation avec un contrôle de l'épaisseur de la coquille de platine.

Malgré un taux d'utilisation du platine moins important et une taille de particules plus important, nous avons pu mesurer des surfaces actives par unité de masse de platine aussi importantes que sur les catalyseurs de référence. L'activité électro-catalytique reste cependant plus faible qu'attendue. Nous avons attribué cela à une limitation importante liée au transfert de charge des particules avec le support carbone, dont la taille caractéristique ne semblait pas adapté à de si grosses particules.

Comme présenté dans ce chapitre, nous avons essayé plusieurs voies d'amélioration de ce transfert de charge qui a montré chacune des améliorations de l'activité électro-catalyse de l'oxygène. Ainsi nous avons modifié la composition de la couche active en augmentant le taux de carbone et de Nafion<sup>®</sup>, ou en modifiant le type de support carbone (nanotubes de carbone) plus adapté à ces particules. Nous avons également diminué la taille des particules, perdant en taux d'utilisation du platine mais en obtenant des performances améliorées.

Des optimisations sur le carbone support restent encore à réaliser sur ces particules pour qu'elles puissent fournir tout le potentiel qu'elles contiennent. De plus ces particules offrent de larges perspectives comme des compositions différentes de la coquille (tel que PtCo en coquille), une diminution de la quantité de support carbone augmentant ainsi la durabilité de la pile à combustible.



Même si l'optimisation de la couche catalytique n'a pas été poussé jusqu'au bout pour ces catalyseurs, nous avons réalisé des essais en pile à combustible pour voir les performances qu'offraient ces catalyseurs dans un environnement complet et pour des conditions réelles de fonctionnement (humidité, pression, ...). La description des expériences ainsi que les résultats sur ces particules sont présentés dans le prochain chapitre de ce mémoire.

# Bibliographie

- [1]. Stamenkovic, V. *et al.* Changing the activity of electrocatalysts for oxygen reduction by tuning the surface electronic structure. *Angew. Chemie* **45**, 2897–901 (2006).
- [2]. Wang, D. *et al.* Structurally ordered intermetallic platinum-cobalt core-shell nanoparticles with enhanced activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts. *Nat. Mater.* **12**, 81–7 (2013).
- [3]. Wang, C. & Vliet, D. Van Der. Monodisperse Pt<sub>3</sub>Co nanoparticles as a catalyst for the oxygen reduction reaction: Size-dependent activity. *J. Phys. Chem. C* **113**, 19365–19368 (2009).
- [4]. Wang, C. *et al.* Monodisperse Pt(3)Co nanoparticles as electrocatalyst: the effects of particle size and pretreatment on electrocatalytic reduction of oxygen. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 6933–9 (2010).
- [5]. Koh, J.-H., Abbaraju, R., Parthasarathy, P. & Virkar, A. V. Design and synthesis of degradation-resistant core-shell catalysts for proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources* **261**, 271–277 (2014).
- [6]. Lu, X. *et al.* Fabrication of cubic nanocages and nanoframes by dealloying Au/Ag alloy nanoboxes with an aqueous etchant based on Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> or NH<sub>4</sub>OH. *Nano Lett.* **7**, 1764–1769 (2007).
- [7]. Skrabalak, S. *et al.* Gold nanocages: synthesis, properties, and applications. *Accounts Chem. ...* **41**, 1587–1595 (2008).
- [8]. Skrabalak, S. E., Au, L., Li, X. & Xia, Y. Facile synthesis of Ag nanocubes and Au nanocages. *Nat. Protoc.* **2**, 2182–90 (2007).
- [9]. Bock, C., Paquet, C., Couillard, M., Botton, G. a & MacDougall, B. R. Size-selected synthesis of PtRu nano-catalysts: reaction and size control mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 8028–37 (2004).
- [10]. Kim, M. R., Lee, D. K. & Jang, D.-J. Facile fabrication of hollow Pt/Ag nanocomposites having enhanced catalytic properties. *Appl. Catal. B Environ.* **103**, 253–260 (2011).
- [11]. Alia, S. M. *et al.* Porous Platinum Nanotubes for Oxygen Reduction and Methanol Oxidation Reactions. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 3742–3746 (2010).
- [12]. Zhang, G. *et al.* Porous dendritic platinum nanotubes with extremely high activity and stability for oxygen reduction reaction. *Sci. Rep.* **3**, 1526 (2013).

- [13]. Chen, Z., Waje, M., Li, W. & Yan, Y. Supportless Pt and PtPd nanotubes as electrocatalysts for oxygen-reduction reactions. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **46**, 4060–3 (2007).
- [14]. Montaut, A. *et al.* Nanoparticules creuses de platine pour piles à combustible. (2013).

# **Chapitre 4 : Système pile à combustible**

---

Ce quatrième chapitre conclut la caractérisation de nos catalyseurs par des tests en condition réelles de fonctionnement. Nous présenterons dans un premier temps les bancs de test ainsi que les méthodes de caractérisation associées. Ensuite nous verrons les résultats obtenus sur nos catalyseurs en système complet de pile à combustible PEM.

# Plan du chapitre

Chapitre 4 : Système pile à combustible .....	135
A. Matériel et méthodes.....	137
A.1. L'appareillage .....	137
A.1.1. La monocellule .....	137
A.1.2. Le banc de test.....	139
A.2. Préparation de l'AME.....	141
A.3. Caractérisation de l'AME .....	142
A.3.1. Voltampérométrie Cyclique .....	143
A.3.2. Courbe de polarisation.....	144
A.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	146
B. Résultats obtenus avec les catalyseurs synthétisés dans ce travail.....	149
B.1. Les catalyseurs cœur-coquille .....	149
B.1.1. Catalyseur Pt@PtCo (22%) .....	150
B.1.2. Catalyseur Pt@PtCo (50%) .....	154
B.1.3. Catalyseur Pt@PtNi (22%).....	157
B.1.4. Conclusions sur les essais des catalyseurs cœur-coquille.....	160
B.2. Les catalyseurs creux .....	161
C. Conclusions sur les essais en pile à combustible .....	164
Bibliographie.....	165

## A. Matériel et méthodes

Dans cette partie, nous détaillerons l'appareillage et les méthodes de caractérisation qui nous ont été utiles pour caractériser notre catalyseur en système pile à combustible dans des conditions de fonctionnement représentatives d'une application réelle.

### A.1. L'appareillage

#### A.1.1. La monocellule

La monocellule est un montage de pile à combustible ne contenant qu'une seule cellule (anode + électrolyte + cathode). C'est un montage simple pour observer évaluer les performances attendues sur un système pile à combustible de taille réelle.

Les systèmes pile à combustible sont généralement composés d'un assemblage de plusieurs cellules placées en série pour atteindre la puissance requise par l'application visée.

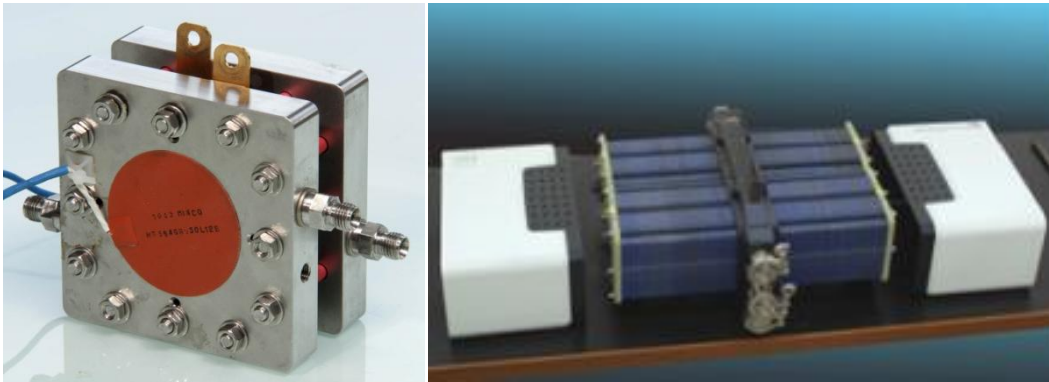


Figure 127 : Photographie d'une monocellule (a) et du stack GENEPAC 80 kW composé de 4 empilements de cellules pouvant produire 20 kW chacun.

Les différentes couches de matériaux que l'on trouve dans une monocellule sont similaires à celles présentes dans un empilement de pile à combustible. Seules les plaques monopolaires, dans un système de monocellule, sont remplacées par des plaques devenues "bipolaires" dans un système réel. Leurs caractéristiques et leurs fonctions restent les mêmes (cf. Figure 128).

- **L'AME** (acronyme d'Assemblage Membrane Electrode) est le cœur de la pile à combustible. Il est constitué de deux électrodes (anode et cathode) et d'une membrane servant d'électrolyte (pour plus de détail cf. Chapitre 1). Ces deux électrodes ont chacune une surface géométrique de 25 cm<sup>2</sup> et une épaisseur dépendant de la composition de la couche active.
- **Les plaques monopolaires** sont les composants qui connectent électriquement le cœur de pile au système extérieur. Elles permettent une conduction des électrons vers les plaques collectrices et un apport des gaz vers l'AME (pour plus de détail cf. Chapitre 1).

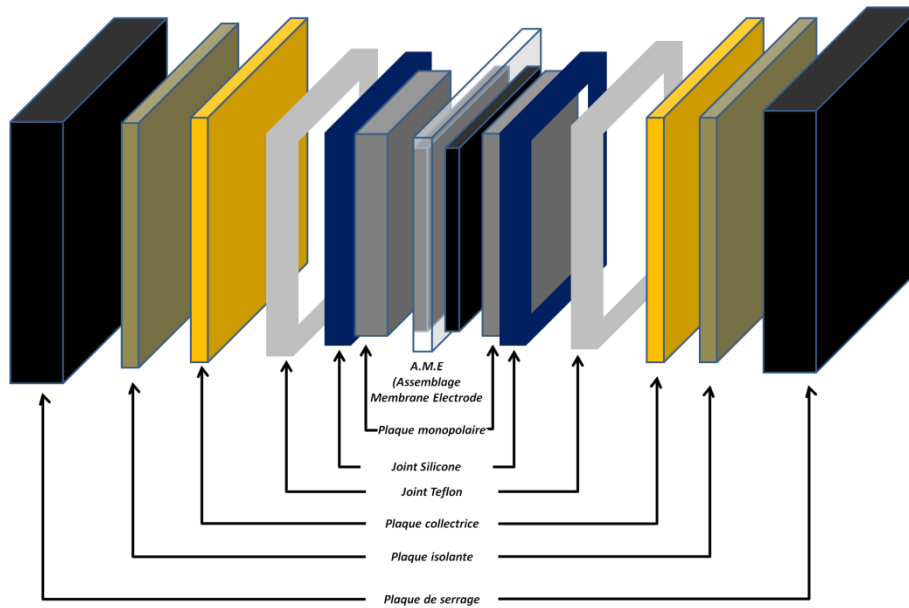


Figure 128 : Schéma des composants d'une monocellule de pile à combustible PEM

- **Les joints silicone** aident à l'étanchéité de la monocellule. Lors du serrage ces joints sont comprimés et garantissent la parfaite étanchéité de la cellule aux gaz et à l'eau. L'épaisseur de ces joints est définie en fonction des caractéristiques de l'AME.
- **Les joint Téflon** permettent de contrôler la compression de l'AME. Lors du serrage, ils servent de cale, limitant la compression de l'AME. L'épaisseur de ces joints est généralement choisie pour atteindre une compression de l'AME autour de 20 % de l'épaisseur initiale.
- **Les plaques collectrices** permettent la conduction électronique vers l'extérieur de la monocellule. Composées de cuivre, elles sont apposées aux plaques monopolaires pour récupérer le courant généré par celles-ci.
- **Les plaques isolantes** servent à sécuriser la monocellule. En effet avec ces plaques le courant ne pourra pas circuler jusqu'aux plaques de serrage.
- **Les plaques de serrage** sont des plaques massives d'acier permettant le serrage des différentes couches de la monocellule pour une bonne étanchéité et conduction électronique. On trouve sur les faces extérieures à ces plaques des tapis chauffant permettant de réguler la température de la monocellule dans son ensemble.

### A.1.2. Le banc de test

Le banc de test est un système constitué de différents appareils de mesure et de contrôle des conditions d'utilisation qui permet de faire fonctionner la monocellule et procéder à un certain nombre de caractérisations électrochimiques. On peut ainsi étudier les performances et le comportement de la pile dans différentes conditions de fonctionnement. Dans notre cas, nous nous sommes principalement intéressés aux conditions de fonctionnement requises pour les applications de type automobile car il s'agit d'un des marchés le plus contraignants en termes de prix, d'environnement et de besoins énergétiques. Au cours de ce travail, nous avons utilisé un banc de test commercialisé par la marque GreenLight Innovation (cf. Figure 129).

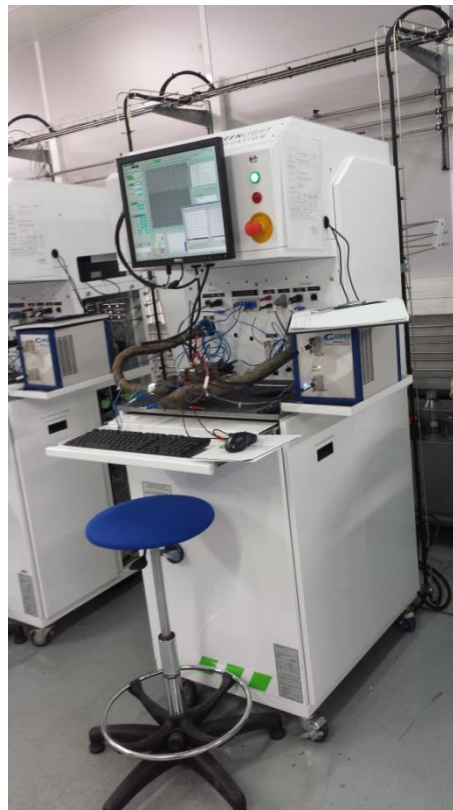


Figure 129 : Photographie d'un des bancs de test du LCPEM (banc de test commercialisé par la société GreenLight Innovation)

Parmi les paramètres qui sont contrôlés durant la caractérisation de nos monocellules, ceux qui sont en relation avec la gestion des gaz sont les plus nombreux. En effet avec le banc de test on peut contrôler le type de gaz qui alimente la pile ( $H_2$  ou  $N_2$  à l'anode et  $O_2$ , Air ou  $N_2$  à la cathode), la pression, le débit ou le coefficient de surstœchiométrie (correspondant à l'excès de gaz qui est envoyé dans la cellule par rapport aux strictes besoins des réactions électrochimiques à un courant déterminé; un coefficient de surstœchiométrie de 1,2 revient ainsi à délivrer un excès de 20 % de gaz), la température des gaz ou encore leur humidité relative. Pour s'approcher des conditions d'une utilisation automobile, ces paramètres ont été fixés de la façon suivante :



Caractéristique de l'électrolyte choisi
Sens des gaz : contre-flux
Type de gaz : N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> ou Air
Coefficients de surstoéchiométrie : 1,2 pour l'hydrogène; 1,5 pour l'oxygène; 2,0 pour l'air
Humidité relative : 50 %HR
Température des gaz : 80 °C
Pression des gaz : 50 kPa

La gestion de l'eau dans la monocellule, est très importante pour notre pile à combustible. L'humidité relative des gaz est contrôlée par le passage de ces gaz dans des bulleurs thermostatés. Ces bulleurs sont des réservoirs d'eau déionisée dans lequel viennent buller les gaz avant de repartir vers la monocellule. En choisissant la température de ces bulleurs ainsi que des conduites de gaz en aval des humidificateurs, nous contrôlons précisément la quantité de vapeur d'eau présente dans le mélange gazeux et donc, le taux d'humidité des gaz arrivant à la monocellule.

La température de la monocellule est également contrôlée à 80 °C grâce à des tapis chauffants collés sur les plaques de serrage et des ventilateurs placés autour de la monocellule.

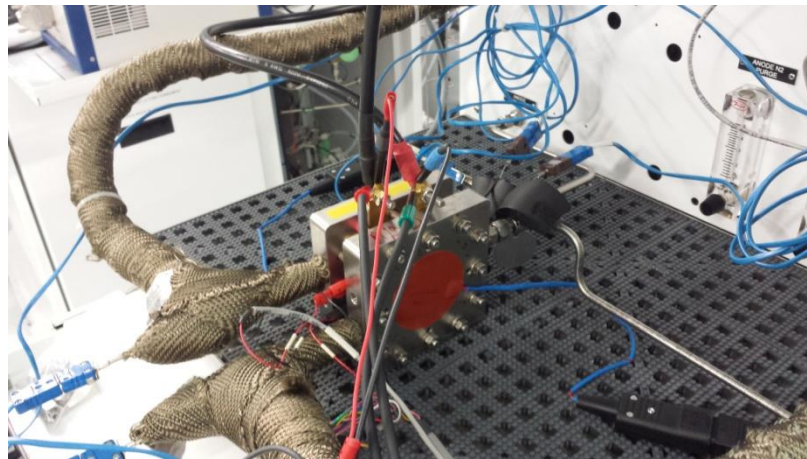


Figure 130 : Photographie d'une monocellule montée sur un banc de test

La caractérisation du comportement électrique des piles est réalisée par une mesure ou un contrôle du courant ou de la tension. Des mesures par spectroscopie d'impédance peuvent également être effectuées entre les deux électrodes. Il est à noter que dans ce système, nous ne disposons plus d'électrode de référence. La tension de cellule est la différence de potentiel entre la cathode et l'anode. Dans les cas où la cathode est considérée comme l'électrode de travail, l'anode a la double fonction de contre électrode et d'électrode de référence.

## A.2. Préparation de l'AME

Pour les monocellules, la surface nécessaire à la fabrication des électrodes est nettement plus importante que dans le montage demi-pile et donc la technique de dépôt doit être adaptée à un mode de production plus proche de procédés industriels. De même pour ce système de caractérisation nous avons pris des compositions d'encre adaptée à la technique de dépôt et semblables à celles utilisées pour les catalyseurs de référence dans le laboratoire.

Nous avons opté pour la technique de dépôt par pulvérisation automatisé, ou *automated spray-drying*. L'équipement utilisé a été l'ensemble automatisé EFD - Ultra TT series commandé via une tablette de contrôle (cf. Figure 131).

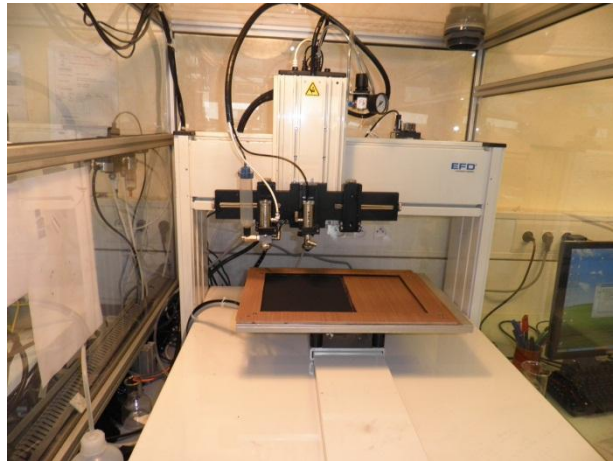


Figure 131 : Photographie de l'appareil de pulvérisation automatique (EFD, Ultra TT series)

Cette technique de dépôt utilise le même principe que celle utilisé pour le montage demi-pile. Cependant dans ce cas, la buse est contrôlée par un système pneumatique permettant son ouverture/fermeture, sa pression, ... et également permet le balayage de la surface à pulvériser. Cette technique assure une bonne reproductibilité et une bonne homogénéité des dépôts. Cependant, le rendement du dépôt reste faible (autour de 60 % pour une électrode de 25 cm<sup>2</sup>) car on réalise souvent un balayage plus important que la surface à déposer, soit 49 cm<sup>2</sup>, afin d'éviter les effets de bords sur notre GDE et obtenir un dépôt homogène.

Après la réalisation d'une cathode par cette technique de dépôt avec un chargement d'environ 0,4 mg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>, celle-ci est assemblée avec une membrane Nafion<sup>®</sup> de type HP (20 µm d'épaisseur) et une anode préparée avec le catalyseur Tanaka-Pt/C (TEC10V50E) et chargée à environ 0,2 mg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>. Les anodes sont produites sur la ligne pilote de production des électrodes de pile à combustible du laboratoire. L'assemblage obtenu est ensuite pressé à 3,8 MPa et 135 °C pour former notre assemblage membrane-électrode (AME).

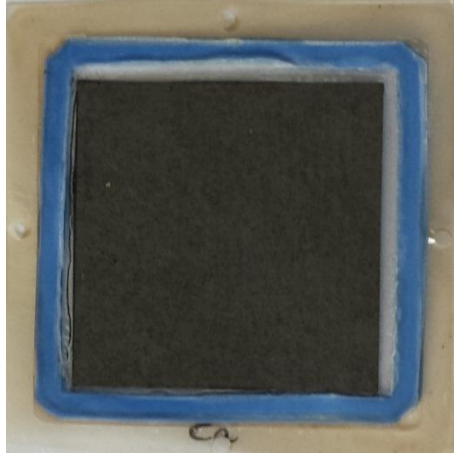


Figure 132 : Photographie d'une AME assemblée avec les joints silicone et les joints Téflon (photographie après tests et démontage)

### A.3. Caractérisation de l'AME

Après l'intégration dans la monocellule et la connexion avec le banc de test, notre AME peut être testé dans les conditions de fonctionnement choisies ( $H_2$ /Air, 50%HR, 80 °C, 50 kPa). A de telles conditions de fonctionnement l'AME et les particules électro-catalytiques présentent des performances qui seront nécessairement différentes de leur fonctionnement en caractérisation à 3 électrodes (électrode tournante disque-anneau et demi-pile). Pour étudier ces différences, nous procédons à plusieurs types de caractérisations électrochimiques. Certaines nous conduisent à alimenter la cathode avec de l'oxygène plutôt que de l'air.

Avant les essais, une étape de conditionnement est effectuée pour stabiliser les performances de la monocellule. Ce conditionnement consiste à appliquer un courant constant à la cellule (20 A, soit 0,8 A/cm<sup>2</sup>) en maintenant une tension supérieure à 400 mV sous  $H_2$ /Air ( $H_2$  à l'anode et Air à la cathode à 50 kPa et 50 %HR) à 80 °C pendant 20 h. Pendant cette étape de conditionnement, la tension et le courant sont mesurés afin de contrôler l'état de la monocellule (cf. Figure 133).

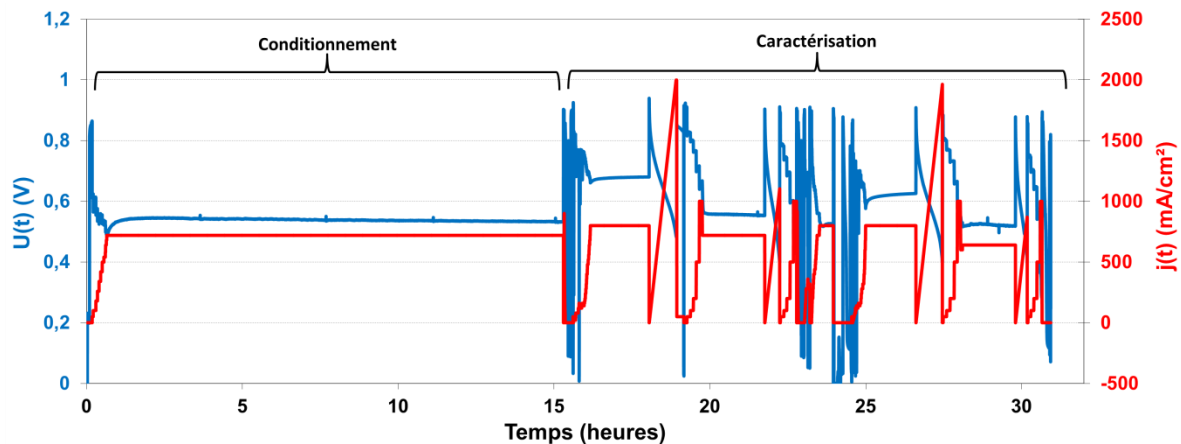


Figure 133 : Protocole de conditionnement et de caractérisation sur une monocellule

### A.3.1. Voltampérométrie Cyclique

Le principe de la voltampérométrie cyclique que l'on réalise en monocellule est le même qu'en montage électrochimique à trois électrode. Cette méthode consiste à effectuer un balayage en tension de cellule tout en mesurant le courant qui la traverse. La principale différence est que l'électrode de travail est alimentée avec un gaz inerte tel que l'azote et que la contre électrode est alimentée en hydrogène pour servir également d'électrode de référence. Pour de faibles densités de courant, la contre électrode se comporte comme une électrode de référence réversible à hydrogène (RHE).

Le flux d'azote à l'électrode de travail permet d'éliminer les traces éventuelles de gaz réactif (hydrogène ou oxygène), de maintenir une humidité relative constante dans la cellule et d'équilibrer les pressions des deux côtés de la membrane.

Les balayages en tension sont généralement effectués entre 0,1 et 0,8 V. La surface électro-catalytiquement active (ECSA) est déterminée par la technique Hupd (*cf.* Chapitre 2).

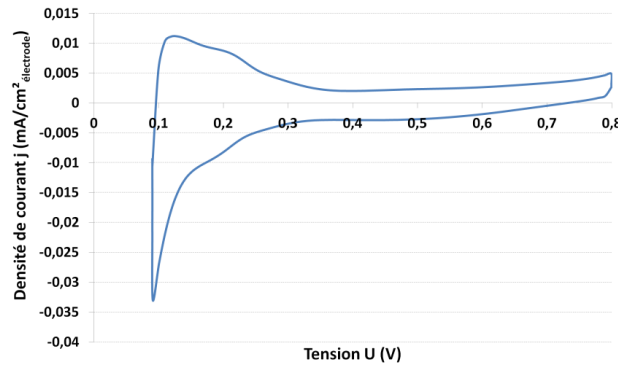


Figure 134 : Voltampérogrammes du catalyseur Pt@PtCo (22%) sur banc de test GreenLight (100 mV/s, N<sub>2</sub> en cathode, H<sub>2</sub> en anode)

Ces mesures permettent également de mesurer la perméabilité moyenne de la membrane à l'hydrogène. En effet si la membrane n'est pas parfaitement imperméable au gaz, une partie du dihydrogène envoyé sur la contre-électrode traversera la membrane et sera oxydés sur l'électrode de travail (son potentiel est, à priori, toujours supérieur à 0 V/RHE).

Réaction d'oxydation du dihydrogène



Cette oxydation libère des électrons qui vont s'ajouter à notre courant d'adsorption/désorption des protons et va décaler le voltampérogramme vers les courants positifs (*cf.* Figure 135). Sur la base d'une simple loi de Faraday, à partir de la densité de courant correspondant à ce décalage par rapport à une membrane neuve ou peu perméable aux gaz, nous pouvons calculer le flux d'hydrogène traversant la membrane :

$$\text{Flux d'hydrogène} [\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}] = \frac{j [\text{mA}/\text{cm}^2]}{2F}$$

Avec  $F$  : constante de Faraday (96485 C/mol)

Pour pouvoir comparer l'ensemble de nos résultats, en cas de perméabilité importante, les voltampérogrammes seront présentés corrigés de ce courant de perméation, soit

$j - j_{perméation} = f(U)$ . Dans ce cas, le courant de perméation utilisé pour la correction sera indiqué.

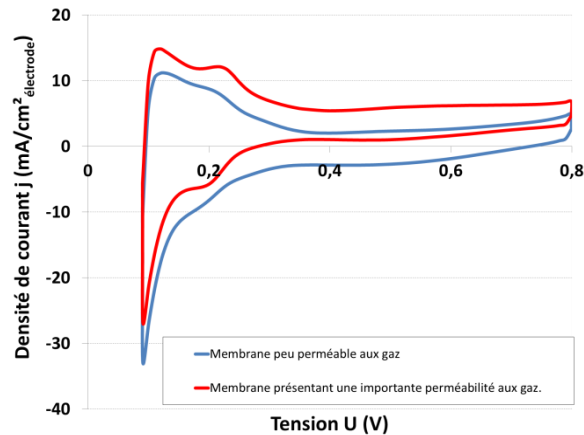


Figure 135 : Voltampérogrammes du catalyseur Pt@PtCo (22%) sur banc de test GreenLight avec et sans imperméabilité aux gaz (100 mV/s, N<sub>2</sub> en cathode, H<sub>2</sub> en anode)

### A.3.2. Courbe de polarisation

La courbe de polarisation permet de comparer les performances réelles de la monocellule lors d'une utilisation. Dans ce cas, le compartiment anodique est alimenté en dihydrogène et le compartiment cathodique est alimenté en gaz contenant du dioxygène (air ou dioxygène pur). Cette courbe est tracée en faisant varier le courant traversant la cellule entre 0 et 1500 mA/cm<sup>2</sup> à une vitesse de 50 mA/s et en mesurant la tension U. Le tracé de la courbe  $U = f(j)$  permet d'obtenir la courbe ci-dessous.

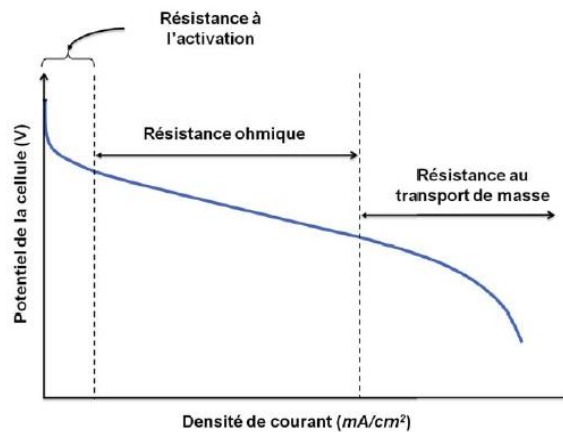


Figure 136 : Courbe de performance

Nous pouvons distinguer trois zones sur cette courbe de polarisation attribuables à trois phénomènes distincts. Même si ces phénomènes coexistent dans ces trois zones chacune à sa zone de prédominance.

- Pour les très faibles courants, on trouve une prédominance des phénomènes liés à la cinétique des réactions, et en particulier, de celle de réduction de l'oxygène.

- Pour les courants intermédiaires, la résistance ohmique devient prépondérante. Cette résistance ohmique prend en compte l'ensemble des résistances électriques du système (résistance électrique de conduction ionique dans la membrane et l'ionomère, résistance de la conduction électronique dans les couches actives, les couches de diffusion, les collecteurs de courant et les connectiques de la monocellule, ...). Celle-ci varie essentiellement avec l'hydratation de la membrane.

- Enfin pour les forts courants, on observe une diminution brutale de la tension de cellule. Celle-ci est liée à une limitation par le transport de masse. Le courant produit par les réactions électrochimique est limité par l'apport en réactifs et un courant maximal est atteint. Ce phénomène apparait principalement dans les cas où le débit des gaz réactif n'est pas suffisant ou quand la couche de diffusion gazeuse ne permet plus d'alimenter la couche active avec suffisamment de gaz réactif. C'est notamment le cas lorsque la pile commence à se "noyer" du fait de l'accumulation d'une trop grande quantité d'eau (induit de l'humidité des gaz et/ou de la production par la réaction de réduction de l'oxygène) dans la cellule, limitant l'accès des gaz aux sites réactionnels. Ce phénomène est similaire au palier de limite en diffusion de l'oxygène observé en électrode tournante disque-anneau (*cf.* Chapitre 2)

Si l'on observe la tension de la monocellule, dans ces trois zones nous pouvons ainsi évaluer le comportement de l'AME dans son environnement. Nous prendrons principalement en compte 3 points particuliers de cette courbe de polarisation : la tension à courant nul, que l'on nomme aussi tension à l'OCV (acronyme du terme anglais *Open Circuit Voltage*), ainsi que les tensions de cellule à 200 mA/cm<sup>2</sup> et 1000 mA/cm<sup>2</sup>.

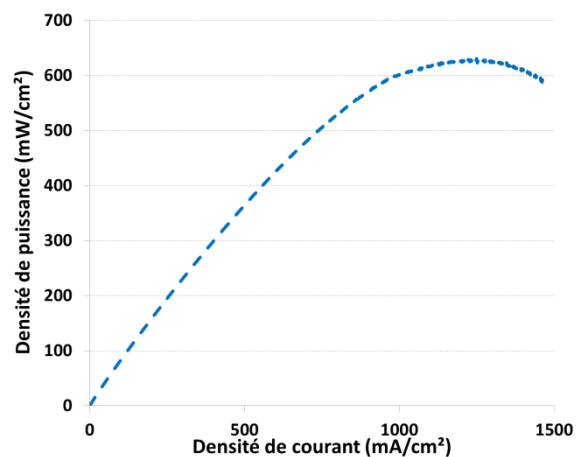


Figure 137 : Courbe de puissance

Pour les applications futures de nos piles à combustible regardant plus la puissance que les performances, nous pouvons également tracer les courbes de puissance représentant la densité de puissance  $P$  en fonction de la densité de courant (*cf.* Figure 137). Cette puissance est calculée par la relation suivante :

$$P [W/cm^2] = U [V] \times j [A/cm^2]$$

### A.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Comme nous l'avons vu avec les courbes de polarisation différentes contributions résistives interviennent dans les performances de la pile à combustible. Or il est assez difficile de les différencier à l'aide de ces courbes seules et de séparer l'effet de l'anode de celui de la cathode. Pour cela, nous utilisons la spectroscopie d'impédance électrochimique, ou EIS (acronyme en anglais d'*Electrochemical Impedance Spectroscopy*).

La spectroscopie d'impédance est une méthode de caractérisation électrochimique complémentaire des courbes de polarisation. Elle consiste à perturber le système, en surimposant au potentiel ou au courant imposé au système dans un état stationnaire, un signal sinusoïdal de faible amplitude et de fréquence variable. La comparaison de la réponse du système par rapport au signal imposé permet de mettre en évidence certains phénomènes mis en jeu, tout en les séparant en fonction de leur vitesse. Nous pouvons choisir deux modes de caractérisation en fonction du paramètre que nous imposons : le mode potentiostatique (tension imposée) ou le mode galvanostatique (courant imposé).

Le mode galvanostatique a été choisi pour la caractérisation de nos monocellules. En pratique, nous mesurons ces spectres d'impédance dans les 3 zones précédemment citées sur la courbe de polarisation, soit à des courants imposés de 0,05 – 0,1 – 0,2 – 0,5 et 1 A/cm<sup>2</sup>. Après une stabilisation de quelques minutes au courant voulu et vérification de la validité de l'hypothèse d'un régime quasi-stationnaire (la tension de cellule ne varie pas ou de manière négligeable pendant le temps de la mesure), un signal sinusoïdal de 0,02 mA/cm<sup>2</sup> est surimposé au courant initial avec un balayage en fréquence allant de 30 kHz à 100 mHz. Dix mesures sont réalisées par décade de fréquence. L'impédance est donnée par rapport entre le signal mesuré sur la tension de cellule et celui qui lui est imposé en courant. Le module de l'impédance et le déphasage entre les signaux sinusoïdaux appliqués et mesurés sont ensuite représentés graphiquement. La représentation graphique la plus largement utilisée est le diagramme de Nyquist sur lequel la partie réelle ( $Re(Z)$ ) et la partie imaginaire de l'impédance ( $Im(Z)$ ) mesurée à chaque fréquence sont représentées. Par convention il est généralement représenté  $-Im(Z) = f(Re(Z))$  dans un repère orthonormé (cf. Figure 139).

Dans le cas des piles à combustible deux arcs de cercles sont généralement observés (cf. trait noir sur la Figure 138), l'un à basse fréquence correspondant des phénomènes plutôt lents, souvent attribué à la réaction de réduction de l'oxygène à la cathode, l'autre à plus haute fréquence, correspond des phénomènes beaucoup plus rapide (cf. trait noir sur la Figure 138). Cependant en pratique, nous assistons le plus souvent à un seul demi-cercle qui englobe ces deux arcs (cf. Figure 139). Les constantes de temps des phénomènes peuvent être très proches et entraîne un rapprochement des deux arcs de cercles.

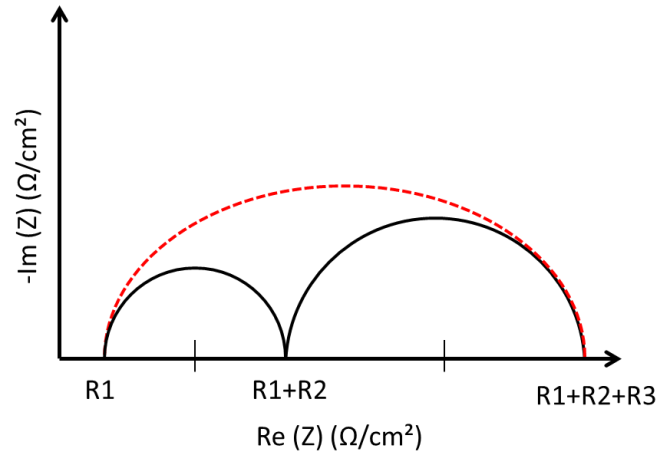


Figure 138 : Spectre d'impédance électrochimique théorique d'une pile à combustible

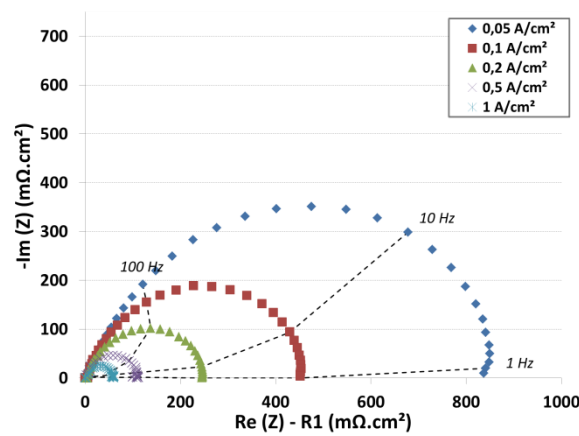


Figure 139 : Spectre d'impédance électrochimique d'une pile à combustible avec le catalyseur Pt@PtCo (50 %) dans le diagramme de Nyquist à différents courant.

Nous pouvons tout de même modéliser les spectres d'impédance et séparer les différentes contributions à l'aide d'un circuit électrique. Ainsi si nous considérons des dipôles électriques passifs comme des résistances ohmiques et des capacités, nous pouvons modéliser la plupart des spectres d'impédance obtenus en pile en combustible avec le circuit équivalent montré sur la Figure 140. Dans celui-ci les éléments R1, R2 et R3 sont des résistances électriques correspondant à la résistance ohmique du système, la résistance des phénomènes à haute fréquence et à basse fréquence respectivement. Les éléments Q2 et Q3, quant à eux, sont des éléments à phase constante, éléments capacitifs présentant un déphasage qui n'est pas fixé à  $\pi/2$  comme pour des capacités normales mais à  $(\pi/2 \cdot a)$  où  $a$  est un facteur d'écart à l'idéalité compris entre 0 et 1.

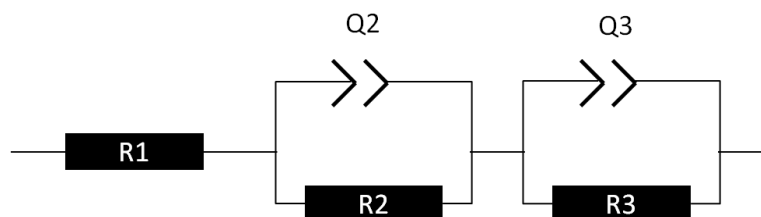


Figure 140 : Circuit équivalent utilisé pour les spectres d'impédance obtenus sur nos monocellules.



Le logiciel EC-lab<sup>®</sup>, sur lequel nous réalisons et traitons déjà les caractérisations en électrode tournante et montage demi-pile, nous permet de modéliser rapidement le spectre d'impédance et obtenir les valeurs numériques des éléments du circuit équivalent que nous choisissons d'utiliser (cf. Figure 141).

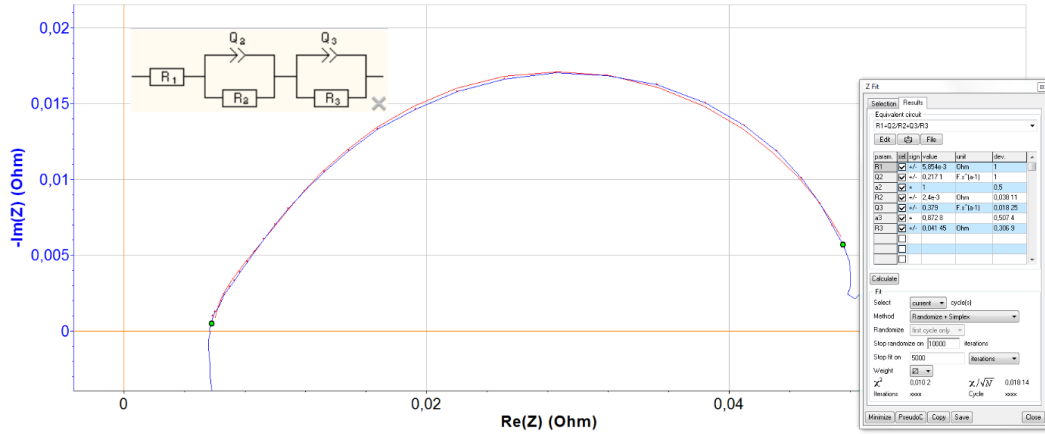


Figure 141 : Modélisation du spectre d'impédance à partir du logiciel EC-lab<sup>®</sup>.

Le circuit R2/Q2 varie très peu lors de nos tests. La résistance est également très faible. Ce phénomène ayant une signature à haute fréquence (300 Hz) est parfois attribué à la réaction d'oxydation de l'hydrogène. Nous nous intéresserons beaucoup plus à la variation de la résistance R3, correspondant à basse fréquence (10 Hz) que nous avons attribué à des phénomènes liés à la réaction de réduction de l'oxygène. La constante de temps  $\tau_3 = \frac{1}{(R_3 Q_3)^{1/a_3}}$  étant quasi-constante pour tous les courants, une valeur moyenne de cette constante sera systématiquement indiquée. La résistance R1 est globalement constante et attribuée à l'ensemble des résistances ohmiques présentent dans notre circuit électrique (résistance interne des couches de diffusion, plaque monopolaire, collecteurs de courant, connectique, fils électriques ... ainsi que toutes les résistances électriques des interfaces respectives), sa mesure nous permettra de s'affranchir de la contribution de la résistance ohmique sur les résultats.

## B. Résultats obtenus avec les catalyseurs synthétisés dans ce travail

Après avoir vu en détail la monocellule et sa méthode de caractérisation sur banc de test dans la partie précédente, nous allons observer les résultats que nous avons obtenus sur les catalyseurs que nous avons synthétisés. Pour l'étude des particules décrites dans le chapitre 3 de ce mémoire, nous avons gardé une composition de couche active identique mais avec un chargement plus important ( $\approx 0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ ). Nous garderons également les notations précédemment données.

Durant cette partie, nous comparons les performances des AME préparés avec les catalyseurs que nous avons synthétisés à la cathode (anode à base du catalyseur de référence Tanaka-Pt/C (TEC10V50E)) avec des AME préparés avec le catalyseur de référence Tanaka-PtCo/C (TEC36V52), également à la cathode. Les AME subissent tous les mêmes protocoles de conditionnements et de caractérisation en monocellule.

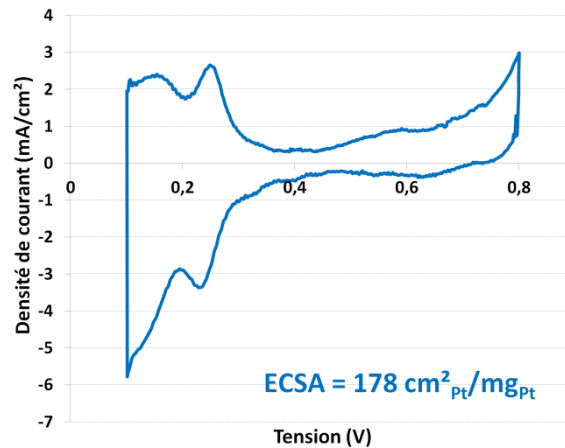


Figure 142 : Voltampérogrammes du catalyseur PtCo/C (20 mV/s, N<sub>2</sub> en cathode, H<sub>2</sub> en anode)

### B.1. Les catalyseurs cœur-coquille

Le chapitre précédent a montré que les catalyseurs cœur-coquille, que nous avons synthétisés, présentent de bonnes performances électro-catalytiques très proches du catalyseur de référence PtCo/C. Cependant ces bonnes propriétés électro-catalytiques sont partiellement réduites par des phénomènes diffusionnels liés à l'accessibilité des réactifs jusqu'aux sites actifs. Ces effets étaient moins marqués en demi-pile qu'en électrode tournante. Nous allons voir ce qu'il en est en pile à combustible.

Ces particules possédant une géométrie très similaire à celle du catalyseur de référence leur intégration en système pile à combustible a été assez aisée. Nous avons alors pu tester en conditions réelles de fonctionnement dans une monocellule les trois compositions de catalyseurs que nous avons synthétisés, Pt@PtCo (22%), Pt@PtCo (50%) et Pt@PtNi (22%).

### B.1.1. Catalyseur Pt@PtCo (22%)

Le catalyseur Pt@PtCo (22%) est composé de particules cœur-coquille d'environ 2-3 nm de diamètre supportée sur carbone Vulcan<sup>®</sup>. Pour ce catalyseur, la fraction massique de carbone étant fixée par la méthode de synthèse, nous avons une composition de couche active avec seulement 16,50 %m en particules Pt@PtCo. Ainsi pour un chargement similaire à la référence PtCo/C, nous avons une épaisseur de couche active plus importante avec ce catalyseur.

Ces particules Pt@PtCo (22%) ont été caractérisées via une étude sur banc de test en monocellule pour un chargement de la cathode de 0,485 mg<sub>PtCo</sub>/cm<sup>2</sup>, soit 0,439 mg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>.

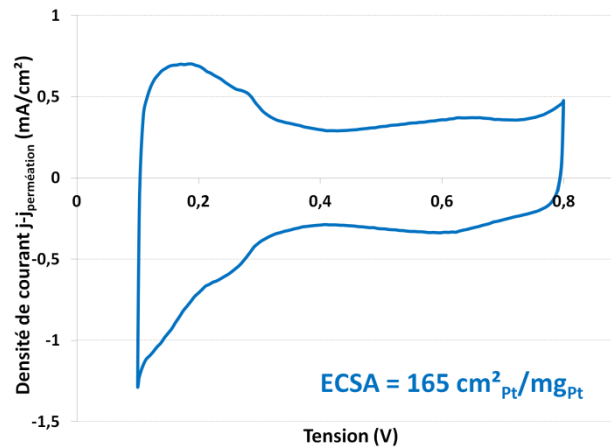


Figure 143 : Voltampérogrammes du catalyseur Pt@PtCo (22%) (5 mV/s, N<sub>2</sub> en cathode, H<sub>2</sub> en anode)

Si l'on commence par regarder la surface active (cf. Figure 143), on note une surface du même ordre de grandeur que la référence PtCo/C, alors qu'en montage à 3 électrodes cette surface lui était supérieure.

Catalyseur	Surface ECSA (cm <sup>2</sup> /mgPt)		
	RRDE	½ pile	Pile
Tanaka PtCo/C (TEC36V52)	278	177	178
Pt@PtCo (22%)	447	284	165

Tableau 22 : Surface active ECSA mesurée en monocellule pour les catalyseurs Pt@PtCo (22%)

Les résultats des essais en monocellule de pile à combustible sont présentés ci-dessous (cf. Figure 144).

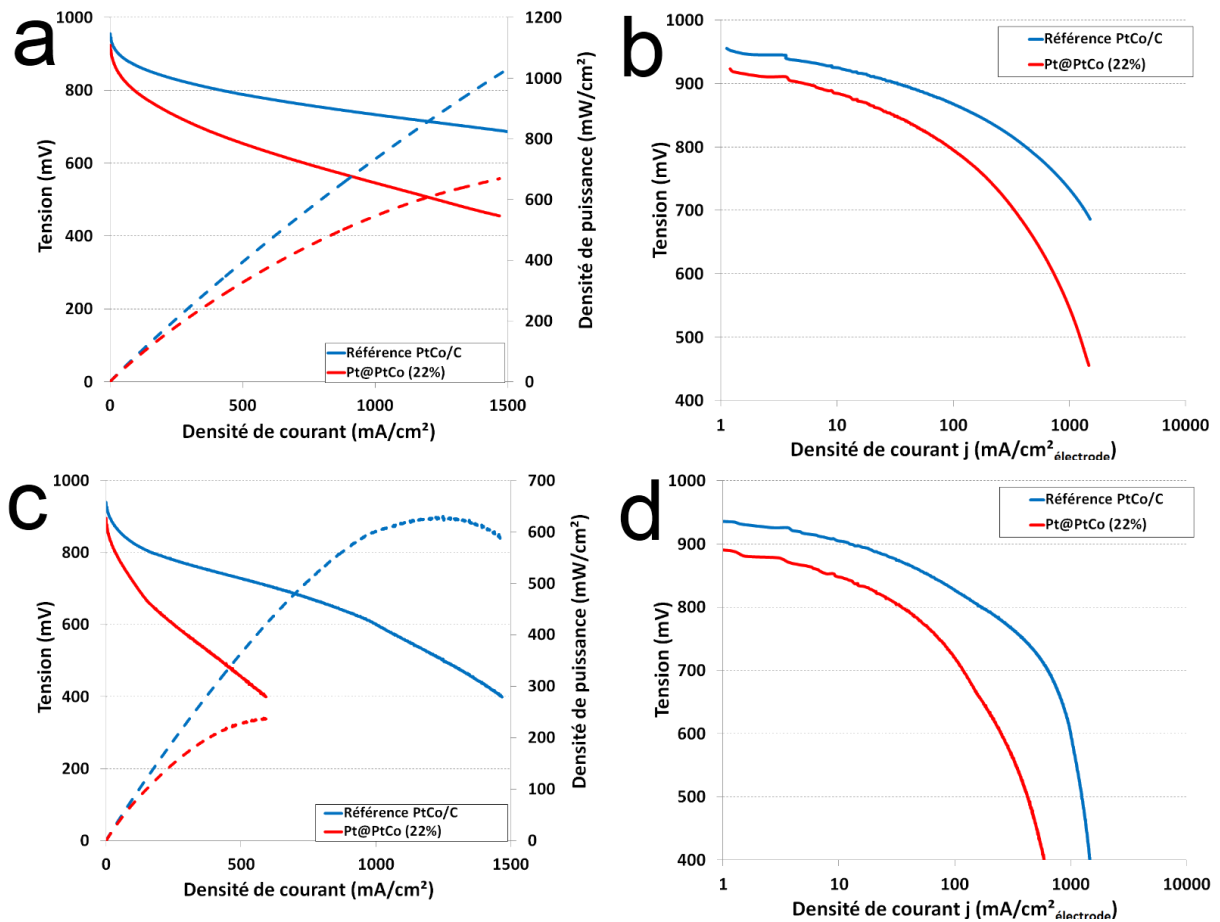


Figure 144 : Courbe de polarisation du catalyseur Pt@PtCo sous H<sub>2</sub> à l'anode et O<sub>2</sub> (a, b) ou Air (c, d) à la cathode (80 °C, 1,5 bar, 50 %R.H)

Les essais en monocellule indiquent clairement que les performances mesurées sur la cellule contenant le catalyseur Pt@PtCo (22%) sont moins bonnes que celles obtenues avec la cellule de référence. Deux paramètres sont essentiellement à l'origine de ces performances réduites :

- Sous oxygène, la tension mesurée en circuit ouvert est 30 mV plus faible que celle de la cellule de référence. Sous air, l'écart se monte à 40 mV
- La résistance ohmique de la cellule considérée est visiblement très supérieure à celle de la cellule de référence

En revanche, nous pouvons constater sur les représentations de la tension mesurée en fonction du logarithme du courant appliqué, que pour les faibles courants, les deux courbes peuvent être considérées comme parallèles (cf. Figure 144). Une translation de quelques dizaines de mV suffit à passer de l'une à l'autre.

Catalyseur	Sous O <sub>2</sub>			Sous Air		
	OCV	200 mA/cm <sup>2</sup>	1000 mA/cm <sup>2</sup>	OCV	200 mA/cm <sup>2</sup>	1000 mA/cm <sup>2</sup>
Tanaka PtCo/C (TEC36V52)	992 mV	840 mV	734 mV	941 mV	793 mV	602 mV
Pt@PtCo	993 mV	749 mV	546 mV	900 mV	632 mV	

Tableau 23 : Performance mesurée à différents courant en monocellule pour les catalyseurs Pt@PtCo (22%)

- L'écart de tension en circuit ouvert peut avoir plusieurs origines, mais il est essentiellement liées à deux paramètres : l'activité catalytique de la couche active (le courant d'échange apparent) et l'éventuelle perméation de l'hydrogène à travers la membrane. La membrane étant particulièrement fine et la couche active très épaisse. L'hydrogène qui traverse la membrane par diffusion peut être oxydé au contact des premières particules de catalyseurs qu'il rencontre, les plus proches de la membrane. Ces particules sont profondément enfouies sous l'épaisseur de la couche active et donc plus difficilement accessibles à l'oxygène. Il se crée ainsi une différence de potentiel au sein même de la couche active qui réduit le potentiel moyen de la couche active (potentiel mixte). Pour le catalyseur de référence dont l'épaisseur de la couche active est deux fois plus faible, l'accès de l'oxygène à l'ensemble des sites catalytique est plus aisé et la différence de potentiel au sein de la couche active est plus faible.

- Pour ce qui est de la résistance interne de la cellule, des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique (cf. Figure 145), nous ont permis de constater que la résistance ohmique (R1) de la cellule considérée est 38 % plus élevée que celle de la cellule de référence. Compte tenu du fait que la géométrie des deux cellules est identique, nous pouvons considérer que cet écart est lié à la différence entre les épaisseurs des couches actives. Nous notons également que les valeurs des contributions résistives à haute fréquence (R2) et à basse fréquence (R3) sont également clairement supérieures à celle mesurées sur la cellule de référence (systématiquement plus élevées d'environ 40 %).

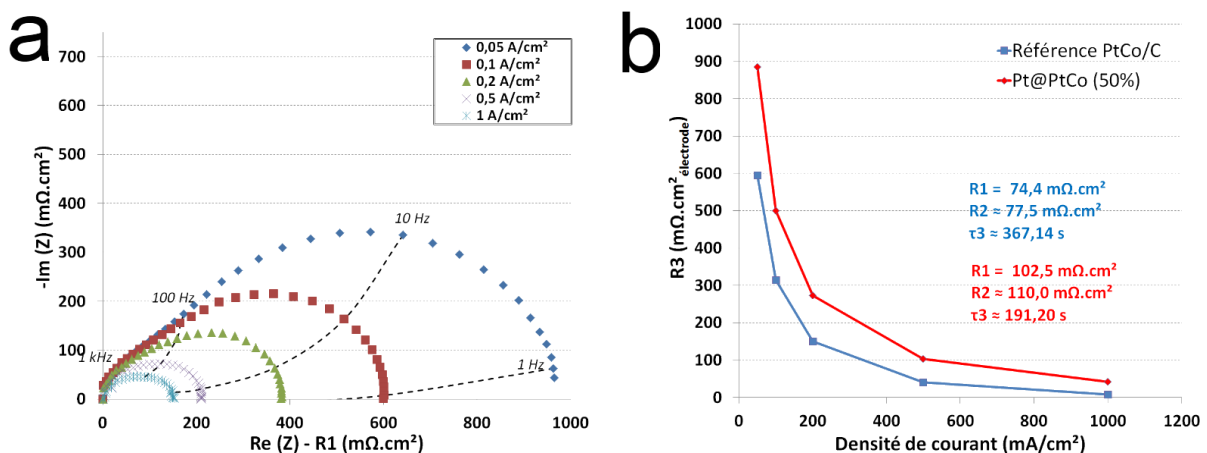


Figure 145 : Diagramme de Nyquist (a) et Evolution de la résistance R3 (b) du catalyseur Pt@PtCo sous H<sub>2</sub> à l'anode et O<sub>2</sub> à la cathode (80 °C, 1,5 bar, 50 %R.H)

Des limitations liées à différents phénomènes diffusionnels peuvent être évoquées pour expliquer un tel comportement. Le transport des protons au sein de la couche active étant un phénomène donnant une signature à haute fréquence, nous pouvons imaginer que la résistance  $R_2$  est liée à des difficultés de transport des protons au sein de la couche active. Une raison simple pourrait expliquer ces difficultés de transport : la couche active de l'électrode de Pt@PCo (22%) est deux fois plus épaisse que celle du PtCo/C avec 47% $m$ (Pt), et la quantité d'ionomère introduite dans l'encre est exactement la même (25 % $m$ ). Les protons provenant de la membrane ont donc plus de difficulté à atteindre l'intégralité des particules dispersées dans la couche active la plus épaisse.

Cet argument pourrait également expliquer la faible valeur de la surface électrocatalytiquement active mesurée sur la cellule de pile à combustible, chargés à 400  $\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ , par rapport aux échantillons étudiés en demi-pile chargés à 200  $\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ .

En conclusion pour cette étude en monocellule, nous avons constaté d'importantes limitations des performances. Nous les avons attribuées à des problèmes liés à des phénomènes de diffusion des réactifs (oxygène et protons) au sein de la couche active. Ces limitations avaient déjà été mis en causes au cours des caractérisations sur les montages électrochimiques à 3 électrodes, cependant ici ces effets sont beaucoup plus marqués et réduisent fortement les performances de la monocellule.

### B.1.2. Catalyseur Pt@PtCo (50%)

Ce catalyseur présente l'avantage d'avoir une fraction massique de carbone plus faible. Les conséquences des phénomènes diffusionnels limitant (et en particulier liés à la diffusion des protons) devraient donc être réduits. Nous avons toutefois constaté dans le chapitre 3 que la diminution de la fraction massique de carbone dans la synthèse avait eu pour effet d'augmenter la taille des particules Pt@PtCo.

Si les particules de catalyseurs sont nettement plus grosses (diamètre moyen de l'ordre de 11 nm pour Pt@PtCo (50%) contre 2,5 nm pour Pt@PtCo (22%)), cela signifie que pour un chargement identique en métal, le nombre de nanoparticules dispersées au sein de la couche active est beaucoup plus faible pour Pt@PtCo (50%). Le transport des protons depuis la membrane jusqu'aux sites réactionnels risque donc d'en être perturbé.

Nous avons cependant montré dans le chapitre 3 que la taille importante des particules a un impact important sur l'activité électro-catalytique avec des performances moins bonnes vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène mais une diffusion des espèces dans la couche active améliorée.

Le test en pile à combustible va ici nous servir à vérifier si ces effets sont aussi remarquables dans le cas de conditions de fonctionnement en pile à combustible.

Pour la cellule présentée ici, le chargement en catalyseur de cathode avec les particules nommées Pt@PtCo (50 %) a été de  $0,498 \text{ mg}_{\text{PtCo}}/\text{cm}^2$ , soit  $0,452 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ .

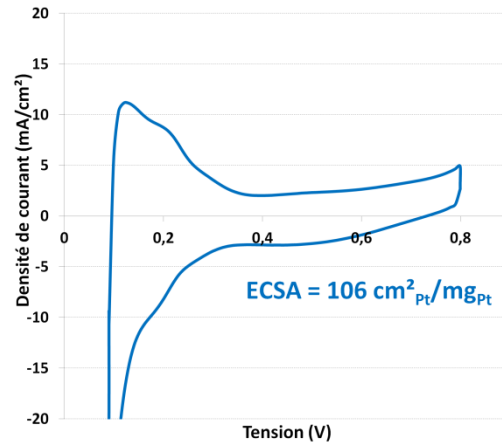


Figure 146 : Voltampérogrammes du catalyseur Pt@PtCo (50 %) avant et après durabilité à courant constant (400h à 1 A/cm<sup>2</sup>) (100 mV/s, N<sub>2</sub> en cathode, H<sub>2</sub> en anode)

Les premières mesures de surface active, réalisées par voltampérométrie cyclique associée à la technique Hupd, montrent que la surface électro-catalytiquement active est inférieure aux particules Pt@PtCo (22%). Cependant, la différence avec la surface électro-catalytiquement active mesurée en demi-pile est un peu plus faible (cf. Tableau 24).

Catalyseur	Surface ECSA (cm <sup>2</sup> /mgPt)		
	RRDE	½ pile	Pile
Tanaka PtCo/C (TEC36V52)	278	177	178
Pt@PtCo (22%)	447	284	165
Pt@PtCo (50%)	127	147	106

Tableau 24 : Surface active ECSA mesurée en monocellule pour les catalyseurs Pt@PtCo (50%)

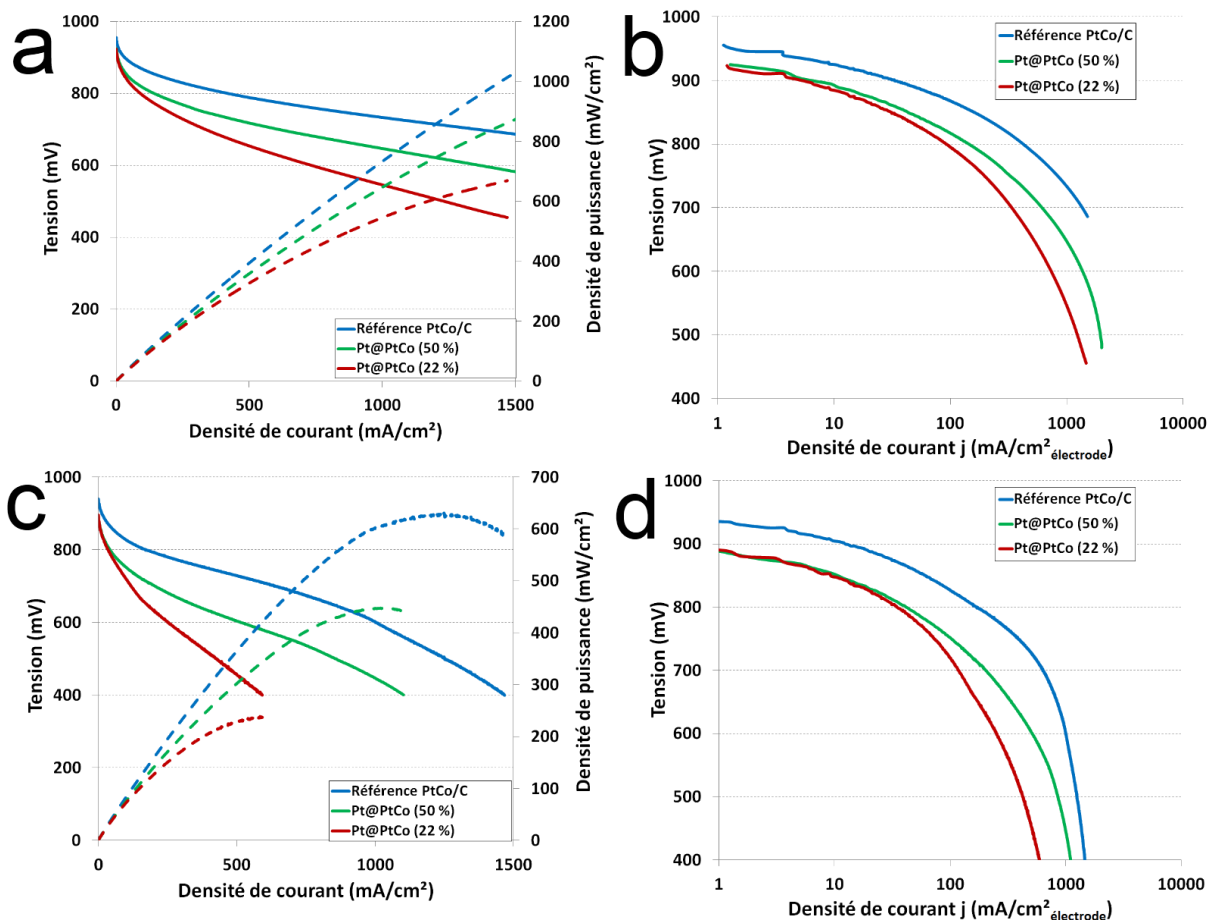


Figure 147 : Courbe de polarisation du catalyseur Pt@PtCo (50 %) sous H<sub>2</sub> à l'anode et O<sub>2</sub> (a, b) et Air (c, d) à la cathode (80 °C, 1,5 bar, 50 %R.H)

Nous assistons à une amélioration notable des performances pour ce catalyseur Pt@PtCo (50 %) par rapport au catalyseur Pt@PtCo (22%) que ce soit en oxygène pur ou en Air (cf. Figure 147). La principale amélioration est visiblement liée à une résistance interne de la cellule plus faible. En revanche, au niveau de la tension en circuit ouvert, aucune amélioration n'est observée.



Catalyseur	Sous O <sub>2</sub>			Sous Air		
	OCV	200 mA/cm <sup>2</sup>	1000 mA/cm <sup>2</sup>	OCV	200 mA/cm <sup>2</sup>	1000 mA/cm <sup>2</sup>
Tanaka PtCo/C (TEC36V52)	992 mV	840 mV	734 mV	941 mV	793 mV	602 mV
Pt@PtCo (22 %)	996 mV	749 mV	546 mV	900 mV	632 mV	
Pt@PtCo (50 %)	931 mV	783 mV	647 mV	902 mV	702 mV	447 mV

Tableau 25 : Performance mesurée à différents courant en monocellule pour les catalyseurs Pt@PtCo (50%)

L'analyse par spectrométrie d'impédance électrochimique (cf. Figure 148), nous confirme une diminution sensible de la résistance ohmique (R1) et de la résistance relative à la contribution présentant une signature à haute fréquence (R2). En revanche, la contribution liée aux phénomènes se produisant à basse fréquence est identique à celle de la cellule contenant le catalyseur Pt@PtCo (22%).

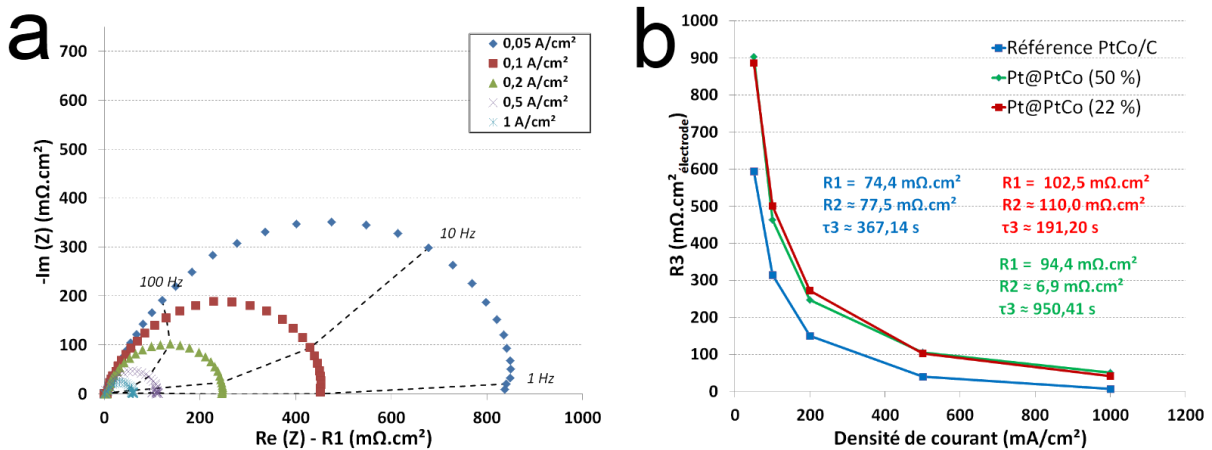


Figure 148 : Diagramme de Nyquist (a) et Evolution de la résistance R3 (b) du catalyseur Pt@PtCo (50 %) sous H<sub>2</sub> à l'anode et O<sub>2</sub> à la cathode (80 °C, 1,5 bar, 50 %R.H)

Enfin pour ces particules, nous avons eu l'opportunité de réaliser une étude en durabilité. Celle-ci a été réalisée en maintenant un courant constant, de 1 A/cm<sup>2</sup> pendant 400 h pour observer l'évolution de la tension et de la surface active (cf. Figure 149).

Nous pouvons noter une perte en tension très importante de 87 mV (214 μV/h) pendant l'essai. Cette valeur est particulièrement élevée, la diminution de tension étant généralement plutôt comprise entre 5 et 10 μV/h. Cependant, nous avons pu constater que la surface active de catalyseur n'a pratiquement pas évolué. Au vu également des voltampérogrammes obtenus avant et après essai nous pouvons en déduire que la diminution de tension est, au moins en partie, lié à l'augmentation du courant de perméation des gaz à travers la membrane. En effet, le voltampérogramme se trouve décalé de près de 5 mA/cm<sup>2</sup> (soit 125 mA sur la cellule de 25 cm<sup>2</sup>).

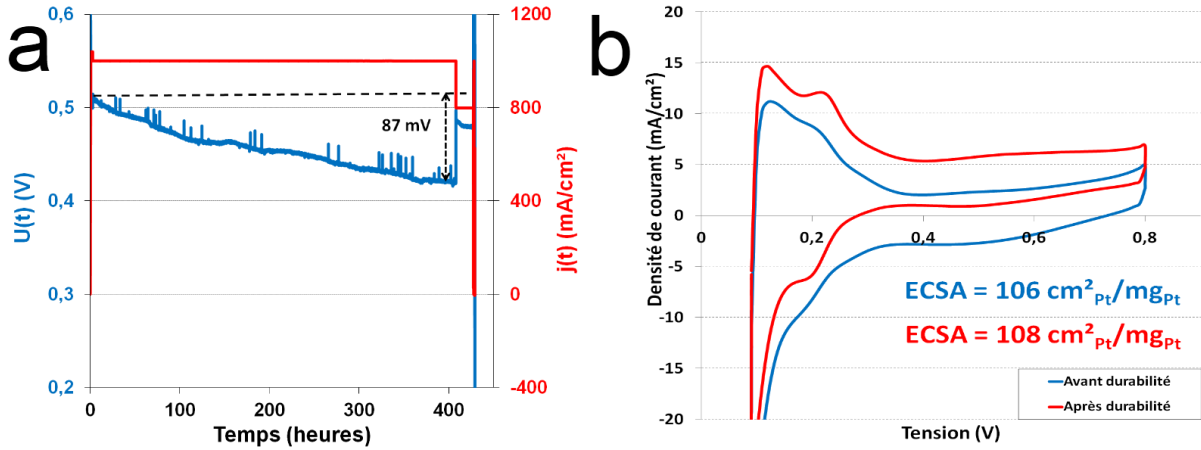


Figure 149 : (a) Protocole de durabilité à 1 A/cm<sup>2</sup> pendant 400 h (H<sub>2</sub> en anode et O<sub>2</sub> en cathode); (b) Voltampérogrammes du catalyseur Pt@PtCo (50 %) avant et après durabilité à courant constant (100 mV/s, N<sub>2</sub> en cathode, H<sub>2</sub> en anode)

Le fait que le courant de perméation augmente est un signe de dégradation de la membrane. Nous ne pouvons cependant pas totalement exclure l'effet du catalyseur sur la dégradation de la membrane puisque la surface active de platine se trouve également légèrement impactée (modification de la forme du voltampérogramme dans la zone de d'adsorption et de désorption de l'hydrogène) après l'essai de durabilité ; Phénomène déjà mis en évidence dans de nombreux travaux [1-3].

### B.1.3. Catalyseur Pt@PtNi (22%)

Au cours de nos travaux de thèse, nous avons eu l'occasion de modifier le métal non-noble associé au platine passant ainsi de particules Pt@PtCo (22%) à des particules Pt@PtNi (22%). Nous avons cependant vu en caractérisation électrochimique à 3 électrodes que ces particules présentaient une taille légèrement plus importante que pour Pt@PtCo (22%) mais des performances électro-catalytiques assez proches.

Pour la préparation de la cellule contenant le catalyseur Pt@PtNi (22%), nous avons utilisé un chargement en métal à la cathode de 0,497 mg<sub>PtNi</sub>/cm<sup>2</sup> soit 0,451 mg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>.

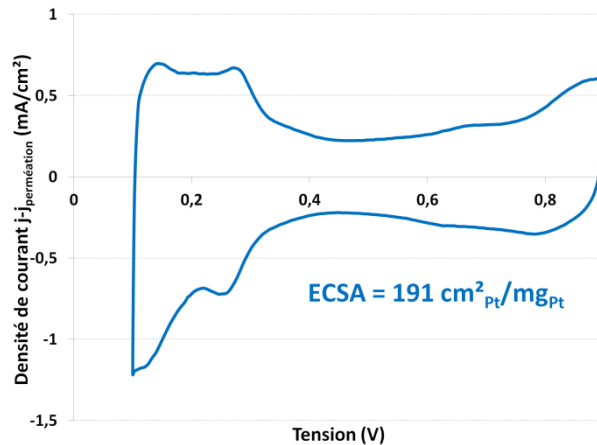


Figure 150 : Voltampérogramme de la cathode (Pt@PtNi - 0,497 mg<sub>PtNi</sub>/cm<sup>2</sup>) passé sur potentiostat (5 mV/s, N<sub>2</sub> en cathode et H<sub>2</sub> en anode).

Les particules Pt@PtNi (22%) montre une surface active plus importante que le catalyseur Pt@PtCo (22%) et également plus importante que le catalyseur de référence PtCo/C.

Catalyseur	Surface ECSA (cm <sup>2</sup> /mg <sub>Pt</sub> )		
	RRDE	½ pile	Pile
Tanaka PtCo/C (TEC36V52)	278	177	178
Pt@PtCo (22%)	447	284	165
Pt@PtNi (22%)	347	147	191

Tableau 26 : Surface active ECSA mesurée en monocellule pour les catalyseurs Pt@PtNi (22%)

Malheureusement, le test en pile montre que les performances sont encore nettement inférieures à celles du catalyseur de référence (cf. Figure 151).

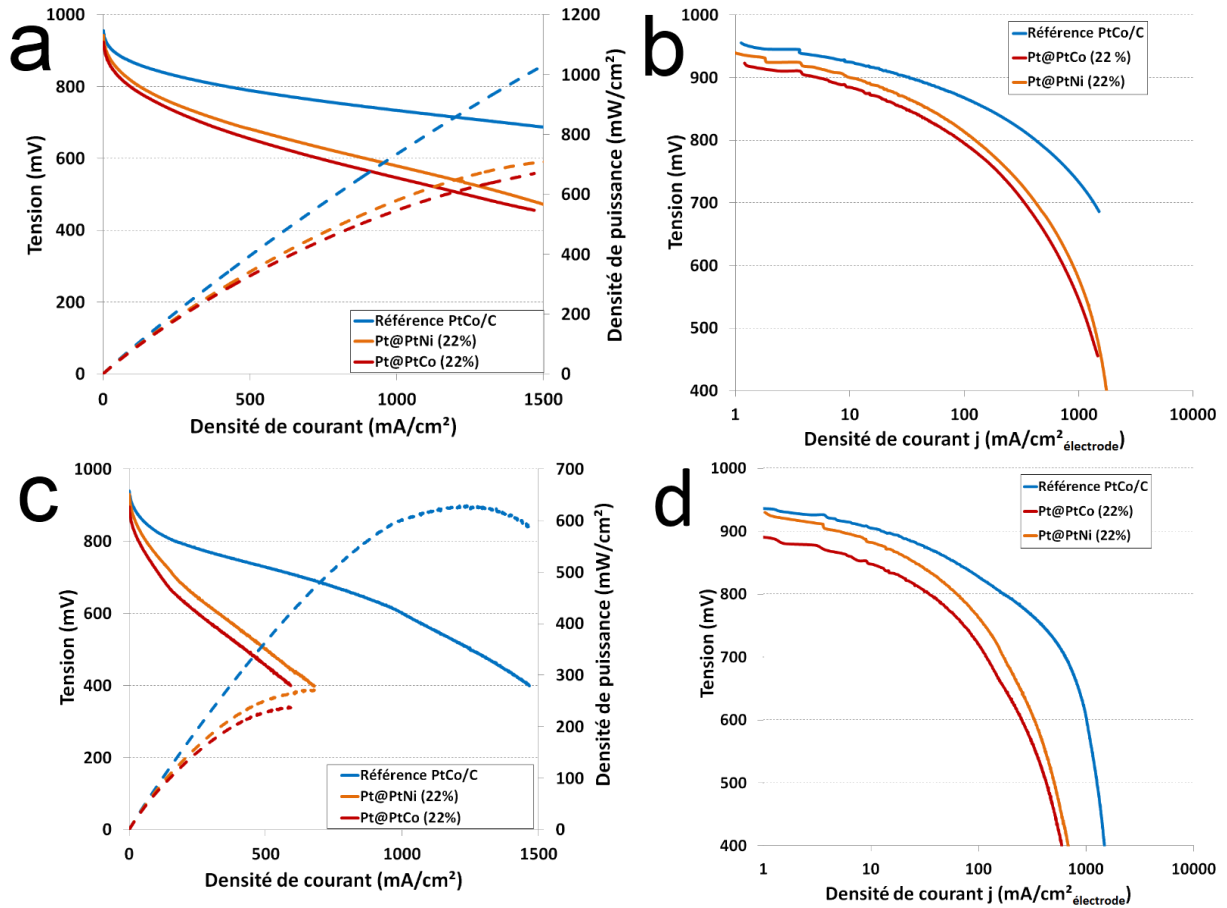


Figure 151 : Courbe de polarisation du catalyseur Pt@PtNi sous H<sub>2</sub> à l'anode et O<sub>2</sub> (a, b) et Air (c, d) à la cathode (80 °C, 1,5 bar, 50 %R.H)

Il apparaît que les performances obtenues sur la cellule contenant le catalyseur Pt@PtNi (22%) sont sensiblement identiques à celles de la cellule contenant du Pt@PtCo (22%). Nous retrouvons une tension en circuit ouvert plus faible que le catalyseur de

référence PtCo/C et des contributions résistives quasiment identique à celle de la cellule contenant du Pt@PtCo (22%).

Catalyseur	Sous O <sub>2</sub>			Sous Air		
	OCV	200 mA/cm <sup>2</sup>	1000 mA/cm <sup>2</sup>	OCV	200 mA/cm <sup>2</sup>	1000 mA/cm <sup>2</sup>
Tanaka PtCo/C (TEC36V52)	992 mV	840 mV	734 mV	941 mV	793 mV	602 mV
Pt@PtCo (22 %)	993 mV	749 mV	546 mV	900 mV	632 mV	
Pt@PtNi (22 %)	960 mV	767 mV	579 mV	967 mV	678 mV	

Tableau 27 : Performance mesurée à différents courant en monocellule pour les catalyseurs Pt@PtNi (22%)

De nouveau, la couche active réalisée avec ce catalyseur est deux fois plus épaisse que celle du catalyseur de référence. Nous nous retrouvons donc avec exactement les mêmes problématiques qu'avec le Pt@PtCo (22%).

#### **B.1.4. Conclusions sur les essais des catalyseurs cœur-coquille**

Même si les résultats obtenus au cours des essais en pile à combustible sont tout à fait honorables, avec des densités de puissance maximale pouvant atteindre  $450 \text{ mW/cm}^2$  sous air (à  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $150 \text{ kPa}$ ), ils nous ont surtout permis de mettre en évidence les principales faiblesses des catalyseurs que nous avons synthétisés.

La fraction massique de carbone dans la composition de la couche active doit absolument être réduite d'au moins un facteur 2 pour pouvoir réduire d'autant l'épaisseur de la couche active et améliorer le transport des protons et la diffusion de l'oxygène au sein de cette couche. Or, nous l'avons déjà vu, la méthode de synthèse que nous avons choisi ne permet pas d'obtenir en même temps des petites particules et une forte proportion de masse de nanoparticules métallique sur le carbone.

La méthode de synthèse doit être modifiée pour pouvoir synthétiser des nanoparticules cœur-coquille dont la répartition en taille serait beaucoup plus homogène et présentant une épaisseur de la couche externe de platine de l'ordre de 1 à 2 nm (ceci correspondrait à des particules dont le diamètre serait de l'ordre de 5 à 7 nm).

## B.2. Les catalyseurs creux

Les seconds types de catalyseur que nous avons synthétisé et étudié dans le chapitre précédent sont les particules creuses de platine. Ces particules sont constituées uniquement d'une coquille de platine avec un accès à la surface interne. Ces particules sont obtenues par technique de réduction polyol permettant l'obtention de cœur-coquille de Pt@Ag dont le cœur d'argent est ensuite éliminé par dissolution.

Pour rappel, nous avons conclu dans le chapitre précédent que ces particules pouvaient offrir de bonnes performances pour la réaction de réduction de l'oxygène mais que leur environnement n'était pas optimisé pour cette géométrie (taille et forme). Malgré un taux d'utilisation du platine encore supérieur aux catalyseurs de référence, la surface active s'est montrée identique à ces références. Cependant l'activité électro-catalytique était réduite par la plus faible conduction électronique au niveau des contacts entre les particules et le noir de carbone utilisé. L'utilisation d'une structure carbonée permettant une conduction électronique importante sur une plus grande distance (nanotubes et nanofibres de carbone) permettrait de résoudre en partie ce problème.

Nous avons essayé différentes voies pour améliorer la composition de couche active et l'optimisé pour ces particules (taux de platine revisité, nouveau support carbone, taille de particules plus petites) mais aucune n'a montré de solution optimale. Néanmoins nous souhaitons voir comment se comporter de tels particules en conditions réelles de fonctionnement donc nous avons décidé d'utiliser la solution qui présentait les meilleures performances en électrode tournante, les particules notées précédemment "Sphère creuse Pt (Vulcan, 18%)".

Nous avons donc réalisé une cathode pour l'intégrer ensuite dans une monocellule dont le chargement est de  $0,425 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$  ou  $1,153 \text{ mg}_{\text{PtAg}}/\text{cm}^2$ . Pour l'intégrer à une monocellule, nous avons dû réaliser un traitement électrochimique sur celle-ci après le dépôt par pulvérisation sur couche de diffusion. Cette électrode a alors subi un cyclage électrochimique identique à celui décrit dans le chapitre 3 pour éliminer l'argent des particules et de l'électrode.

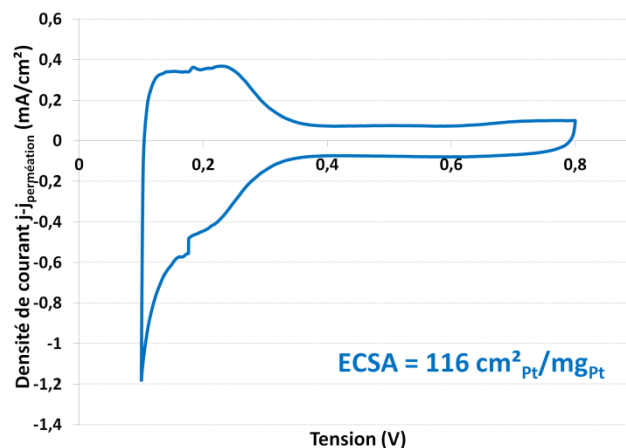


Figure 152 : Voltampérogramme de la cathode (Sphères creuse Pt (+Ag) – 0,425 mg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>) passé sur potentiostat (5 mV/s, N<sub>2</sub> en cathode et H<sub>2</sub> en anode).

Pour commencer, nous observons le voltampérogramme et ainsi la surface active de platine accessible aux protons (cf. Figure 152). Nous notons une surface un peu inférieure à la référence, signe que nous avons accès à une importante surface des sphères creuses, et en particulier, à la surface interne des particules malgré la conduction protonique assurée uniquement par l'eau sur cette surface.

Catalyseur	Surface ECSA (cm <sup>2</sup> /mg <sub>Pt</sub> )		
	RRDE	1/2 pile	Pile
Tanaka PtCo/C (TEC36V52)	278	177	178
Sphère creuse Pt (Vulcan, 18%)	158	167	116

Tableau 28 : Surface active ECSA mesurée en monocellule pour les catalyseurs Sphère creuse Pt (Vulcan, 18%)

Malheureusement les performances de la cellule ont rapidement décliné au cours de la phase de conditionnement de la pile. Très rapidement la monocellule a montré une chute de tension jusqu'à atteindre la valeur seuil de 400 mV que nous avons fixés pour un courant de 800 mA/cm<sup>2</sup>. Nous avons néanmoins procédé à quelques caractérisations pour essayer de comprendre pourquoi les performances ont rapidement chuté. Une courbe de polarisation et des spectroscopies d'impédance électrochimique sous H<sub>2</sub>/Air (H<sub>2</sub> injecté à l'anode, Air injecté à la cathode) est proposée (cf. Figure 153).

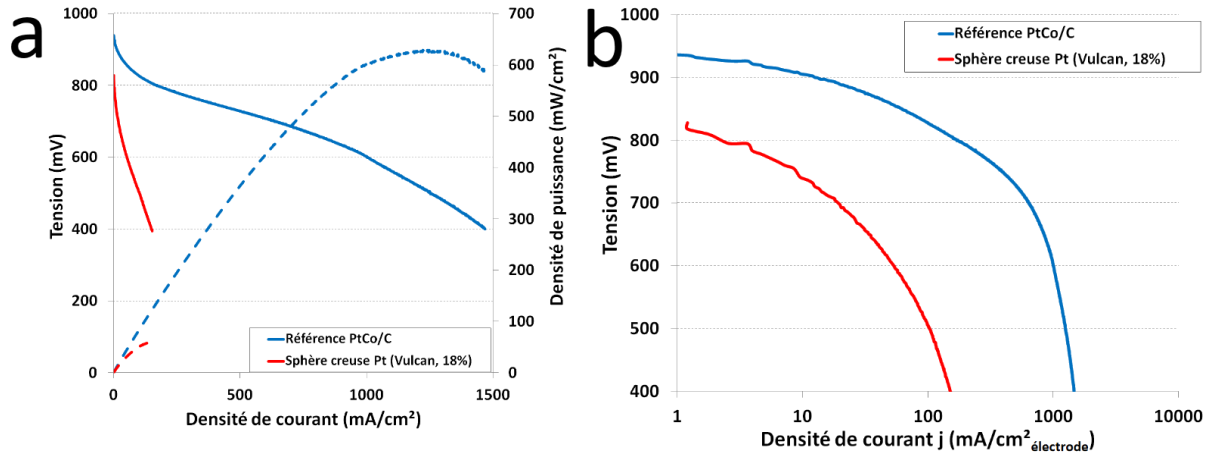


Figure 153 : Courbe de polarisation du catalyseur Sphère creuse Pt (+Ag) sous H<sub>2</sub> à l'anode et Air à la cathode (80 °C, 1,5 bar, 50 %R.H)

Nous pouvons tout d'abord constater que la tension en circuit ouvert est très inférieure à celle que nous attendions.

Catalyseur	Sous Air		
	OCV	200 mA/cm <sup>2</sup>	1000 mA/cm <sup>2</sup>
Tanaka PtCo/C (TEC36V52)	941 mV	793 mV	602 mV
Sphère creuse Pt (Vulcan, 18%)	835 mV		

Tableau 29 : Performance mesurée à différents courant en monocellule pour les catalyseurs Sphère creuse Pt (Vulcan, 18%)

Dans un second temps, nous pouvons observer que la tension chute fortement avec la densité de courant. Pour différencier les différents phénomènes qui peuvent avoir lieu, nous avons donc réalisé des spectroscopies d'impédance électrochimique à deux courants 50 et 100 mA/cm<sup>2</sup> (cf. Figure 154).

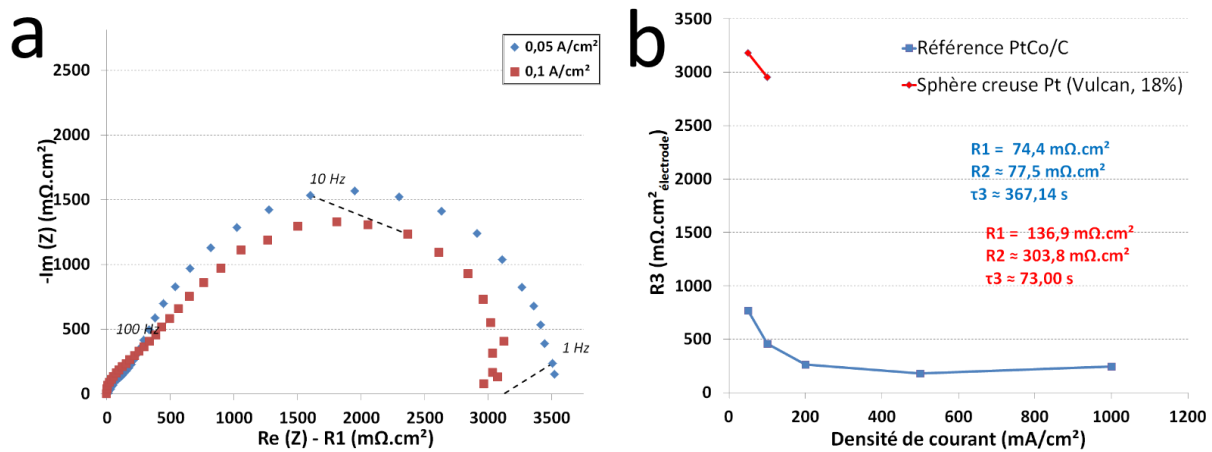


Figure 154 : Diagramme de Nyquist (a) et Evolution de la résistance R3 (b) du catalyseur Sphère creuse Pt (+Ag) sous H<sub>2</sub> à l'anode et Air à la cathode (80 °C, 1,5 bar, 50 %R.H)

A partir des diagrammes de Nyquist, nous constatons que toutes les résistances (soit R1, R2 et R3) sont très supérieures à celles mesurées sur la cellule de référence. La résistance R1, la résistance ohmique, montre une grande résistance du système très élevée, presque le double de celle de la cellule de référence. Il en est de même pour la résistance R2, la résistance à haute fréquence, qui semble indiquer de gros problèmes de transfert des protons. Enfin la résistance R3, la résistance à basse fréquence, est également très supérieure à celle de la cellule de référence.

L'ensemble de ces résultats laisse penser que les sphères creuses de platine utilisées au cours de cet essai contenaient encore une proportion non négligeable d'argent (que ce soit sous forme métallique ou de sel de type AgCl). Au cours du fonctionnement de la cellule, l'argent a été oxydé et/ou dissout et les ions Ag<sup>+</sup> ont pu migrer jusqu'aux sites cationiques de l'ionomère et de la membrane échangeuse de protons. La résistance vis-à-vis de la conduction ionique des protons dans la couche active et dans la membrane a fortement augmenté, rendant impossible le fonctionnement de la pile à combustible à des courants supérieurs à quelques centaines de mA/cm<sup>2</sup>.



## C. Conclusions sur les essais en pile à combustible

Dans ce chapitre, nous venons de voir les résultats obtenus avec nos particules électrocatalytiques en conditions réelles de fonctionnement dans des monocellules de pile à combustible. Ces résultats nous ont confirmé la plupart des problèmes liés à l'environnement de la couche active que nous avons observé en électrode tournante disque-anneau ou montage demi-pile. Ainsi malgré des résultats inférieurs à la référence PtCo/C, nous voyons des performances encourageantes nécessitant principalement qu'une optimisation de couche active.

### ❖ *Particules de type cœur-coquille :*

Les particules de type cœur-coquille telles que le Pt@PtCo et le Pt@PtNi que nous avons étudié, ont une géométrie très proche de celles des catalyseurs de référence (taille, forme, surface) ce qui a permis une bonne intégration dans la monocellule. Nous avons ainsi observé des performances honorables avec cependant une marge de progression appréciable. En effet la forte proportion de carbone utilisée durant la synthèse de ces particules conduit à des problèmes liés à la diffusion des protons. Nous avons également noté que la diminution de ce taux de carbone augmente les performances de la monocellule. Une optimisation rapide est donc nécessaire avec une étude des proportions carbone/Nafion<sup>®</sup>/catalyseur pour atteindre les performances de la référence PtCo/C.

### ❖ *Particules creuses :*

Les particules creuses, avec leur géométrie nouvelle (taille importante, surface interne accessible), ont posé plus de difficulté à leur intégration en monocellule. En effet la dissolution totale du cœur est un paramètre essentiel pour éviter l'échange ionique de l'ionomère de la couche active et de la membrane avec les cations métalliques provenant de la dissolution de ce cœur.

# Bibliographie

- [1]. Dubau, L. *et al.* Durability of Pt<sub>3</sub>Co/C Cathodes in a 16 Cell PEMFC Stack: Macro/Microstructural Changes and Degradation Mechanisms. *J. Electrochem. Soc.* **157**, B1887–B1895 (2010).
- [2]. Guilminot, E. *et al.* Membrane and Active Layer Degradation upon PEMFC Steady-State Operation. *J. Electrochem. Soc.* **154**, B1106–B1114 (2007).
- [3]. Job, N., Chatenet, M., Berthon-Fabry, S., Hermans, S. & Maillard, F. Efficient Pt/carbon electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells: Avoid chloride-based Pt salts! *J. Power Sources* **240**, 294–305 (2013).



# Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail était d'étudier les propriétés électro-catalytiques de particules métalliques particulières, organisées à l'échelle nanométrique utilisées en tant que catalyseur pour pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC). Outre l'analyse de leur structure et de leurs performances, nous souhaitons conduire l'étude jusqu'à leur intégration dans un système de pile à combustible pour les tester dans des conditions représentatives d'une application réelle.

Comme nous l'avons vu au début de ce mémoire, de nombreuses recherches sont conduites à travers le monde sur la synthèse et l'étude des propriétés particulières que confère la nanostructuration aux matériaux, et en particulier aux particules métalliques. Les applications visées sont très diverses, allant de la biologie aux écrans tactiles en passant par le stockage ou la conversion d'énergie.

Les promesses de ces matériaux, organisés à l'échelle nanométrique sont nombreuses. Leur utilisation dans les couches catalytiques des piles à combustible pourrait permettre de diminuer la quantité de métaux nobles utilisés sans modifier les performances; réduisant ainsi le coût global de ces systèmes de conversion de l'énergie.

Les matériaux nano-organisés présentés dans la littérature scientifique comme catalyseur de pile à combustible présentent la plupart du temps des performances meilleures que les catalyseurs de référence lorsqu'ils sont étudiés en cellule électrochimique à trois électrodes. Cependant très peu de travaux ont été poursuivis jusqu'à l'étude de ces nanoparticules électro-catalytiques jusqu'au système complet de pile à combustible et dans des conditions réelles de fonctionnement. Nous avons donc voulu dépasser ces travaux en synthétisant nos propres catalyseurs à base de particules métalliques nanostructurées et évaluer leurs performances à différentes échelles, le but étant de mener des essais jusqu'à des tests en prototype de pile à combustible.

Ce travail a principalement été focalisé sur l'étude de la structure de nanoparticules métallique quasi-sphériques présentant une organisation particulière en distinguant la surface de ces particules et leur volume intérieur. Deux structures quasi sphériques ont été considérées : la première était composée d'une surface de platine recouvrant un cœur d'alliage de platine avec un métal de transition non noble (particules de type cœur-coquille). La seconde était une particule dont l'intérieur a été éliminé (particules creuses).

Après les synthèses de telles particules nano-organisées, nous avons observé et analysé les performances de celles-ci vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène, la plus limitante dans le cas de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons. Pour cela

nous avons eu à disposition différents appareils de caractérisation tels que des microscopes électroniques, diffractomètre de rayons X, spectrophotomètre UV-visible pour observer leur morphologie, structure, organisation, ... De même nous avons utilisé des techniques de caractérisation électrochimique (électrode tournante disque-anneau, montage demi-pile) pour connaître leur performance pour la réaction de réduction de l'oxygène jusqu'à l'intégration de ces particules dans des monocellules testées dans des conditions représentatives d'une application réelle de pile à combustible.

La première structure que nous avons étudié est la particule de type cœur-coquille où le cœur des particules de platine a été partiellement remplacé par un métal non-noble et plus abondant (cobalt ou nickel). Pour cela nous avons synthétisé des particules composées d'une coquille en platine pur et d'un cœur en alliage  $Pt_xM_y$  ( $M = Co, Ni$ ) par une technique d'imprégnation sur un carbone support puis par une réduction au dihydrogène de sel métallique. Au cours de notre travail, nous avons pu faire varier pour cette organisation la fraction massique de carbone utilisée lors de la synthèse des particules et la nature du métal non-noble dans le cœur des particules.

En termes de surface développée et de surface électro-catalytiquement active (ECSA) ces particules de type cœur-coquille se montrent très similaires aux catalyseurs de référence, hormis la taille des particules qui peut varier en fonction de la nature du métal non-noble ou de la fraction massique de carbone support. Une nette amélioration des performances a été constatée sur ce type d'organisation par rapport aux catalyseurs de référence en électrode tournante.

Cependant plus nous nous rapprochons des conditions réelles de fonctionnement (demi-pile puis monocellule), plus nous observons que le bénéfice constaté au niveau des performances électro-catalytiques s'amointrit, jusqu'à s'inverser... Cette forte diminution des performances constatées est attribuée à l'existence de phénomènes diffusionnels fortement limitant aux densités de courant élevées. La modification de la proportion de carbone utilisé comme support des nanoparticules métalliques dans l'encre catalytique peut en partie réduire les effets de ces phénomènes diffusionnels, même si elle peut avoir d'autres conséquences non souhaitées (augmentation de la taille des particules).

En monocellule de pile à combustible PEM, ces catalyseurs ont montré des performances tout à fait honorables, assez proches des catalyseurs de référence si l'on exclue la diminution des performances liées à ces problèmes diffusionnels.

Une importante phase d'optimisation de l'environnement de ces particules dans la pile à combustible (fraction massique de carbone, de Nafion<sup>®</sup>) est donc encore nécessaire pour profiter de tout le potentiel dont disposent ces types de catalyseurs (à noter que les catalyseurs que nous avons utilisé comme référence ont déjà bénéficié de ces nombreuses années d'optimisation de composition des couches électro-actives). Dans le cadre de cette optimisation, nous pouvons imaginer, en gardant le même mode de synthèse, utiliser d'autres supports carbone (nanotubes de carbone, graphène, ...) durant la synthèse pour obtenir un nombre de point de germination contrôlé, donc des particules de taille maîtrisée, et réduire les problèmes diffusionnels.

La seconde organisation de nanoparticules que nous avons étudié nous a conduit à synthétiser des nanoparticules métalliques puis à en éliminer le cœur pour obtenir des particules sphériques creuses. De telles particules ont été réalisées à partir de particules d'argent servant de support au dépôt d'une coquille de platine à sa surface. La grande taille de ces particules (100 nm contre 5 nm pour le catalyseur de référence PtCo/C) les rend très différentes de celles habituellement utilisées dans les piles à combustible. La phase d'élimination du cœur d'argent s'est avérée être la plus délicate et même si nous avons réussi à obtenir le résultat recherché (particules métalliques quasi sphériques, creuses et offrant une accessibilité à la surface interne des particules), des traces d'argent sont encore présentes sur nos particules.

Les caractérisations électrochimiques en cellule à trois électrodes ont montré que ces particules creuses présentent des surfaces électro-catalytiquement actives très importantes, compte tenu de leur surface développée théorique. Les rugosités de la surface de nos "coquilles" accroissent fortement la surface accessible aux réactifs. Ainsi, des performances très semblables au catalyseur de référence Pt/C ont été constatées, malgré des géométries très différentes de ces deux types de particules.

Le changement de nature du carbone que nous avons ajouté dans la composition de la couche active a montré que ces particules n'offraient pas tout leur potentiel. En effet les performances ont été bridées par l'utilisation de noir de carbone qui n'est pas le mieux adapté à cette nouvelle géométrie (taille et forme).

Lorsque le niveau d'intégration a augmenté (caractérisation en monocellule), nous avons pu observer des baisses importantes des performances dues aux traces d'argent persistantes au sein des nanoparticules malgré le traitement électrochimique de nos particules. Ces traces d'argent ont conduit à un empoisonnement de composants essentiels de la pile à combustible que sont l'ionomère de la couche active et la membrane échangeuse de protons.

Aujourd'hui ces particules nécessitent encore des améliorations à porter sur le processus de dissolution du cœur d'argent et sur l'optimisation de leur environnement au sein de la couche active (nature du support carbone, fraction massique de carbone support). Néanmoins ces particules nous ont montré un aperçu de leur potentiel et présentent de nombreuses perspectives (remplacement partiel du platine dans la coquille, diminution de la quantité de carbone support, ...).

Ce document a présenté les principaux résultats obtenus au cours de ces trois années de thèse. Nous avons également présenté les difficultés auxquelles nous nous sommes confrontés au cours de l'intégration de ces nanostructures de platine ou d'alliage de platine dans les systèmes que sont les piles à combustible. Ces travaux permettent d'identifier de nombreuses voies d'amélioration.

Afin de poursuivre directement les travaux qui ont été présentés dans ce document, l'optimisation de l'environnement (fraction massique de particules catalytiques dans la couche active, type de carbone support, ...) se montre nécessaire pour que des particules nanostructurées, comme présentées ici, puissent offrir tout leur pouvoir catalytique sans perte. Elle passe par une modification de la formulation de la couche active, du carbone support, de la technique de dépôt ou du ionomère.

## *Conclusion générale et perspectives*

Des optimisations peuvent également être réalisées sur les particules nanostructurées elles-mêmes en diminuant la quantité de métal noble (diminution du rapport  $m_{Pt}/m_{\text{(métal non-noble)}}$ , diminution de l'épaisseur de la coquille de platine, ...), en contrôlant plus finement leur taille (contrôle des étapes germination/croissance, modification du type de carbone support pour donner plus de point de germination, ...) ou en modifiant leur géométrie (cube creux de platine, tube de type cœur-coquille, ...). Ces différentes optimisations ont pour but d'augmenter le pouvoir électro-catalytique de telles particules et faire disparaître, au moins partiellement, le platine des catalyseurs de pile à combustible.











## Résumé

La diminution du coût des catalyseurs est l'une des conditions nécessaires pour rendre la technologie PEMFC économiquement viable au grand public. Ces catalyseurs, habituellement composés de nanoparticules de platine, sont limités par leur coût, leur performance et leur durabilité. La nanostructuration est une des solutions envisageables pour ces catalyseurs car elle permet d'augmenter considérablement la surface spécifique, de diminuer le chargement en platine et d'augmenter les performances pour la réaction de réduction de l'oxygène, la plus limitante dans la technologie PEMFC.

Les travaux présentés dans ce mémoire, ont été réalisés autour de deux types de particules nanostructurées (particules cœur-coquille et particules creuses) à base de platine ou d'alliage de platine. Ces particules ont été étudiées, caractérisées en électrochimie à 3 électrodes (électrode tournante disque-anneau et montage demi-pile) puis intégrées dans des systèmes pile à combustible. Nous avons observé les améliorations de performances offertes par ce type de particules électro-catalytiques vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène. Puis nous avons commencé à étudier et à optimiser leur intégration dans les piles à combustible en conditions réelles de fonctionnement.

Mots Clés: pile à combustible PEM, catalyseur, réaction de réduction de l'oxygène, électrochimie, nanostructuration, platine

---

## Abstract

The decrease in cost of catalysts is one of the conditions necessary to make economically viable PEMFC technology to the general public. These catalysts, usually composed of platinum nanoparticles, are limited by cost, performance and durability. Nanostructuring is one of the possible solutions for these catalysts because it greatly increases the surface area, reducing the platinum loading and increase performance for the reaction of oxygen reduction, the most limiting in PEMFC technology.

The works presented in this thesis were performed on two types of nanostructured particles (core-shell particles, hollow particles) based on platinum or platinum alloy. These particles have been studied, characterize in electrochemistry to 3 electrodes (rotating ring-disk electrode and half-cell assembly) and then integrated in fuel cell systems. We observed performance improvements offered by this type of electro-catalytic particles towards the reduction reaction of oxygen and then we started studying and optimize their integration into fuel cells and actual conditions of operation.

Keys Words: PEMFC, catalyst, Oxygen Reduction Reaction, Electrochemistry, nanostructuring, platinum