Synthèse de nanocomposites Fe/C/N par pyrolyse laser comme électrocatalyseurs pour la réduction de l'oxygène.

Virginie Jorda

▶ **To cite this version:**

Virginie Jorda. Synthèse de nanocomposites Fe/C/N par pyrolyse laser comme électrocatalyseurs pour la réduction de l'oxygène.. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris Saclay (COmUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLV012 . tel-01830059

HAL Id: tel-01830059

https://theses.hal.science/tel-01830059

Submitted on 4 Jul 2018

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.

université PARIS-SACLAY

NNT : 2018SACLV012

UNIVERSITÉ DE VERSAILLES ST-QUENTIN-EN-YVELINES

université PARIS-SACLAY

Synthèse de nanocomposites Fe/C/N par pyrolyse laser comme électrocatalyseurs pour la réduction de l'oxygène

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines

École doctorale n°573 INTERFACES : approches interdisciplinaires, fondements, applications et innovation
Spécialité de doctorat : Chimie

Thèse présentée et soutenue à Gif-sur-Yvette, le 11 Avril 2018, par

Virginie Jorda

Composition du Jury :

Emmanuel Cadot Professeur, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines	Président du jury
Sara Cavaliere Docteur, Institut Charles Gerhardt, Montpellier – UMR 5253 CNRS	Rapporteur
Nathalie Job Docteur, University of Liège – Department of Chemical Engineering	Rapporteur
Odile Fichet Professeur, Université de Cergy Pontoise / LPPI	Examinateur
Henri Perez Docteur, CEA Saclay – NIMBE-UMR 3685 / LEDNA	Directeur de thèse
Yann Leconte Docteur, CEA Saclay – NIMBE-UMR 3685 / LEDNA	Co-Directeur de thèse

Thèse de doctorat

A ma famille,

mes amis et

Jean-Raphaël.

« Toujours se tenir à la pointe extrême de son savoir,

là où tout nouveau pas,

droit vers le gouffre,

créait le sol qui le soutiendrait. »

Alain Damasio

Remerciements

Après ces quatre années de thèse au CEA de Saclay au sein du Laboratoire Edifices Nanométriques (LEDNA) je souhaiterais exprimer mes remerciements aux personnes qui m'ont aidé dans la réalisation de ce projet de thèse passionnant.

Pour commencer, je remercie chaleureusement Cécile Reynaud et Martine Mayne, respectivement ancienne et actuelle directrices du laboratoire LEDNA/ NIMBE UMR-3685/ IRAMIS / DRF / CEA Saclay. Merci de m'avoir permis de réaliser ma thèse de doctorat dans l'équipe et sous la direction de Monsieur Perez et la sous-direction de Monsieur Leconte. Je souhaite aussi remercier la région Ile de France

Je souhaite remercier très sincèrement les membres de mon jury de thèse pour avoir lu mes travaux et avoir soumis leurs critiques constructives lors de ma soutenance. Plus particulièrement, je remercie Emmanuel Cadot, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse, Sara Cavaliere et Nathalie Job d'avoir rapporté mes travaux de thèse et Odile Fichet pour son point de vue orienté industrialisation. J'en profite aussi pour remercier les superbes secrétaires Catherine Julien du NIMBE et Fabienne Watier de l'UVSQ pour les nombreux échanges relatifs à la fin de mon contrat et à ma soutenance de thèse.

J'aimerais ensuite remercier toutes les personnes externes au laboratoire sans qui, un grand nombre de caractérisations physico-chimiques n'aurait pu être possible. Tout d'abord, mes remerciements s'adressent à Arnaud Etcheberry, Jacky Vigneron et Mathieu Frégnaux de l'Institut Lavoisier de L'université de Versailles Saint-Quentin en Yvelines pour les analyses en spectroscopie de photoélectrons X. Merci à Pierre-Antoine Albouy, Stephan Rouzière et Denis Petermann pour leur gentillesse et leur accueil au LFP d'Orsay pour les mesures de Fluorescence X. Je remercie Servane Coste de l'INSTN pour l'accès et la formation à la technique de diffraction des rayons X, ainsi que Pierre Bonville du LNO du CEA de Saclay pour les analyses en spectroscopie Mössbauer et enfin Mickael Bouhier du LAPA du CEA de Saclay pour l'accès et la formation à la spectroscopie RAMAN.

Quatre années de thèse, c'est aussi l'occasion de faire de belles rencontres professionnelles. Je tenais donc à remercier tous mes collègues du LEDNA. Plus particulièrement, un grand merci à notre technicienne préférée : Madame Aurélie Habert, pour ses magnifiques clichés au microscope électronique à balayage, pour son aide sur tous les appareils de caractérisation du laboratoire et pour les nombreux GC². Je suis heureuse d'avoir croisé ton chemin ma petite Lili, et n'oublie pas de boire de l'eau et de prendre des GC avec max sucre ! Merci à Juju aka Docteur Julien Sourice pour tes aides multiples tant sur la synthèse par pyrolyse laser que sur la déconvolution de spectres sur Origin mais surtout pour tous les GC et autres moments à la butte où il est bon de sortir la tête des lasers et des électrodes. Merci à Xi Cheng, ancien doctorant du laboratoire, qui m'a formé aux techniques d'analyses électrochimiques. Merci à Axelle Quinsac pour avoir été une de mes binômes pour les synthèses par pyrolyse laser. Merci aussi à Youri Rousseau pour les nombreux clichés MET en fin de thèse. Merci à Briac Lanfant, qui a su rester jeune, pour sa formation aux analyseurs élémentaires et à Harold Kintz pour ses conseils en anglais.

Merci aux nombreux permanents et notamment à Dominique Porterat, notre super ingénieur sécurité pour son efficacité quel que soit le sujet de la requête, Nathalie Herlin-Boine pour le bureau, Brigitte

Bouchet Fabre pour les publications sur les nitrures de fer, Mathieu Pinaut de m'avoir laissé utiliser les fours de recuit, Bruno Coltriani notre verrier de talent, Sylvie Jubera pour son aide dans l'acquisition du fameux « tamagochi ». Un grand Merci à Véro notre super femme de ménage de l'extrême et ses samossas à en faire jalouser les plus grands chefs cuisinier. Merci à l'autre Véro, secrétaire hors pair, toujours coquette jusqu'au bout des ongles, d'égayer nos journées par tes tenues toujours colorées. Enfin, merci à Charles Rivron pour les moments en salle de BET, tes petits cafés agrémentés d'un chocolat à la cantine nous feront toujours saliver.

Durant ma dernière année de thèse, j'ai eu l'occasion de me rapprocher de plusieurs de mes jeunes collègues des équipes pyrolyse, capteurs et nanotubes. Je tiens à remercier en premier Nicolas Massonnet, l'initiateur des week-ends LEDNA et autres réjouissances houblonnées et sportives hebdomadaires. Merci Nico pour ton aide sur Mendeley et Power point, pour les CNV des jeudis soirs et surtout d'avoir été là pour détendre l'atmosphère. A très bientôt pour le prochain week-end ! Ensuite, je tiens à remercier très chaleureusement Christophe Théron pour les sessions natation, les longues conversations diverses et variées et les nombreux clichés MET réalisés en fin de thèse. Je suis super contente pour toi et ta nouvelle vie vers Lyon, j'espère bientôt venir vous voir !!! Merci à notre cher et regretté super technicien, Quentin Mestre (à prononcer avec l'accent du Sud) pour les heures passées à faire des recuits et nos nombreuses discussions musicales. J'espère vous voir bientôt sur Toulouse, la villeuh roseuh ! Je tenais aussi à féliciter comme il se doit, le jeune Docteur Fabien Nassoy pour sa soutenance de thèse deux jours après la mienne ! J'espère que tu profites bien de l'Alsace et que tu trouveras vite un bon job. La prochaine personne que je tiens à remercier n'est autre que ma chère Clarisse Tran, actuelle doctorante en dernière année, à la gentillesse inégalable. Merci pour tout, je suis certaine que tout se passera bien pour toi. De la même manière, je remercie Baptiste Pibaleau, notre amuseur préféré qui a toujours le mot pour rire. « QUI a oublié de fermer la bouteille d'argon ? Cdt BP » tout en restant très professionnel. Je te souhaite le meilleur pour ta soutenance, tu vas tout déchirer ! Je n'oublie pas non plus Marine Le Goas, reine du molky, Romain Lafourcade, notre sportif passionné, Adeline Rassinoux, notre start-up girl, Emeline Charon, notre secouriste experte des météorites, Samantha Bourrioux, cosplayeuse et running girl, Florent Boismain, expert des simulations, John Alper, notre voyageur de l'extrême tant en cargo qu'à vélo. Enfin je finirai par les plus récemment arrivés, le binôme de choc de la pyrolyse, Antoine Desrues et Raphaëlle Belchy, continuez de perpétuer les soirées labos. Je vous souhaite le meilleur pour vos manips et vos soutenances. Un immense merci à vous tous, grâce à vous mon expérience restera à jamais positive !

Un immense merci à mes amis de longue date et à ceux qui m'ont rejoint en cours de route, c'est toujours une joie de passer du temps avec vous. Merci à mes copines de lycée, Eunyde, ma petite sœur de cœur pour ton énergie et optimisme insatiable, Maureen, la belle avocate qui déchire tout. Merci à mes amis de l'IUT, Angélique, notre Gégelle et ma super binôme de TP de GPTC, pour ta motivation dès qu'il faut bouger à droite à gauche. Sophie aka GLS., experte de l'ICP MS et de la LIPS, ma grande sœur de cœur, mélomane et grande lectrice de biographies post mortem d'artistes en tout genre, pour ton ouverture d'esprit remarquable, Johan aka Jo' (non mais arrêêêêête) guitariste et botaniste d'exception, pour la bonne ambiance qui plane autour de toi. Je remercie ensuite mes amis de l'école et surtout, ma belle Marine, aka DB aka MF, pour toutes nos folies fanfaronnes, pour ton pragmatisme et notre super voyage à NYC. Lucile et Guillaume Rouze, le couple parfait, leur magnifique Loulou et leur futur haricot, merci pour votre générosité. Pauline et Amélie, le binôme de choc de CPE, les inséparables. Je continuerai par mon cher Sylvain aka GP, saxophoniste de folie au caractère bien

trempé, merci de casser les barrières de la bienséance. Je ne pourrais pas non plus oublier mon cher Deb's et ses blagues à n'en plus finir, tromboniste ET percussionniste d'exception quand il ne passe pas ses heures à instruire nos petits collégiens. Mon cher Prez, Gabriel aka TFALBG, le bricoleur de l'extrême, merci pour ta simplicité. Olivier aka Oliv' aka VR, globetrotteur avéré et saxophoniste tout terrain, je te remercie pour tous ces moments de rigolade et de discussions philosophiques, j'espère bientôt vous voir en Espagne ! Enfin j'aimerai finir par la belle et passionnée Anaïs aka SAF, merci pour ta gentillesse infinie. Je remercie aussi mes amis les plus récents et notamment Kévin, Marli, Luc, mon frère par alliance, Jérémy et Müge. Merci à vous tous pour ces moments inoubliables et vos ondes positives.

Un grand merci aussi à tous les anciens et actuels membres de la Caco, de la B2P et de Los Teo, sans vous cette période aurait été beaucoup moins harmonieuse ;)

Je souhaite ensuite remercier profondément ma famille. Pour commencer, merci à ma super marraine, Isabelle Vincent, artiste de talent, d'avoir été comme ma deuxième Maman pendant ces années à Paris. Je te remercie pour ton accueil à bras ouverts. Un grand merci à ma super Tata, Nathalie Duvigneau, très bonne joueuse de tarot à ses heures perdues, d'avoir été ma troisième Maman quand je suis revenue à Bordeaux. Un énorme merci à mon super oncle, Thierry Duvigneau, aka Thierry le magnanime, jardinier et guitariste d'exception, pour ta bienveillance. Je souhaite aussi remercier ma grand-mère Carmen pour sa gentillesse hors norme et aussi ma chère Karine André la reine du logis.

Et surtout un énorme merci à mes parents, Véronique et Rafael de m'avoir toujours laissé le choix et la liberté d'entreprendre ma vie. Merci pour tous vos de conseils avisés et votre soutien sans faille. Mon petit frère Mikael, merci pour l'inspiration que tu m'insuffles depuis toujours. Ta façon de voir les choses, toujours sous un angle différent, m'a beaucoup aidé. Mercitchk aussi pour LGADGP ! J'ai hâte de venir voir votre nouvel appartement à SF !

Comme on dit souvent, gardons le meilleur pour la fin ; Jean-Raphael Sanchez aka J-Raph, merci pour ton écoute, ton aide, tes conseils pertinents et surtout pour ton amour. Avec toi, le chemin est lumineux et sans embuches.

Table des matières

Introduction Générale 14

Chapitre I : Bibliographie : Piles à combustible, électrocatalyseurs de la réduction de l'oxygène et pyrolyse laser ..... Error! Bookmark not defined.

I.1/ Etat de l'art et présentation générale des piles à combustible : PAC 20

I.1.1/ Histoire et principe de fonctionnement de la pile à combustible 20

I.1.1.1 / Histoire des piles à combustible 20

I.1.1.2 / Principe de fonctionnement général d'une pile à combustible 21

I.1.2 / Les Piles à membrane échangeuse de protons : PEMFC 22

I.1.2.1 / L'électrolyte : membrane polymère acide, le Nafion® 23

I.1.2.2 / Composition de l'électrode : le platine comme catalyseur de référence 23

I.1.2.3 / Réactions électrochimiques mises en jeu et mécanisme de la réduction de O_2 en milieux acide 24

I.1.2.4 / Evaluation des performances des catalyseurs pour la réduction de O_2 25

I.1.3 / Matériaux pour réduire le taux de platine et alternatives sans platine avec des métaux moins nobles 28

I.1.3.1 / Réduction du taux de platine 28

I.1.3.1.1 / Adapter la forme et la taille des nanoparticules de platine 28

I.1.3.1.2 / Alliages binaires de platine avec des métaux de transition 29

I.1.3.1.3 / Monocouche de platine déposée sur un métal ou un alliage de métaux non noble 30

I.1.3.2 / Oxydes, nitrures, oxynitrures et carbonitrures de métaux de transition 33

I.1.3.3 / Chalcogénures de métaux de transition 34

I.2/ Electrocatalyseurs à base de carbone, d'azote avec ou sans fer comme électrocatalyseurs de la réduction de l'oxygène 36

I.2.1 / Synthèse d'électrocatalyseurs carbonés dopés à l'azote incorporant un métal de transition : Fe/C/N 38

I.2.1.1 / Synthèse utilisant des macrocycles azotés métalliques 39

I.2.1.2 / Synthèse à base de petites molécules, de polymères ou de ligands azotés 40

I.2.1.2.1 / Synthèses utilisant de petites molécules ou de ligands azotées 40

I.2.3.1.2 / Monomères et Polymères azotés 43

I.2.1.2/ Synthèses de matériaux Fe/C/N avec support de carbone sacrificiel 45

I.2.1.2.1 / Synthèse avec silice mésoporeuse fumée 45

I.2.1.2.2 / Synthèse à partir d'un agent moussant 47

I.2.2.2.3/ Synthèse à partir de MOF 48

I.2.1.3 / Synthèse à partir de précurseurs azotés gazeux 49

I.2.2 / Synthèse d'électrocatalyseurs carbonés dopés à l'azote sans métal de transition : C/N 51

I.2.3 / Identification des sites d'azote et de fer dans les matériaux Fe/C/N et C/N par analyse XPS et leur activité pour la réduction de l'oxygène 54

I.3/Genèse du sujet de thèse 58
I.3.1 / Electrocatalyseurs de la réduction de l'oxygène au laboratoire 58
I.3.1.1 / Sélectivité de la réaction de réduction de l'oxygène : n 59
I.3.1.2 / Exemples de l'évolution de la sélectivité n en fonction du chargement 61
I.3.2 / La pyrolyse laser 61
I.3.2.1 / Histoire rapide et état de l'art sur les matériaux à base de carbone d'azote et de fer par la pyrolyse laser. 62
I.3.2.2 / Principe général de la pyrolyse laser 63
I.3.2.2.1 / Absorbants de la radiation laser 64
I.3.2.2.2 / Précurseurs de synthèse 65
I.3.2.2.3 / Le générateur d'aérosol : Le pyrosol 65
I.3.2.3 / Mécanisme de formation des nanoparticules par pyrolyse laser 67
I.3.2.4.1 / Mécanisme en voie gazeuse 67
I.3.2.4.2 / Mécanisme en voie liquide 68

Chapitre II : Synthèse par pyrolyse laser, caractérisation et analyse de surface de nanoparticules à base de carbone d'azote et de fer 71
II.1/ L'expérience de pyrolyse laser 72
II.1.1/ Fonctionnement du réacteur de synthèse 72
II.1.1.1 / Le laser au CO_2 et la focalisation du faisceau 72
II.1.1.2 / Le réacteur de synthèse et la collecte des matériaux 74
II.1.2/ Choix des paramètres expérimentaux pour la synthèse de matériaux à base de Fe/C/N 76
II.1.2.1 / Absorbant de la radiation laser et introduction dans le réacteur 76
II.1.2.2 / Choix des précurseurs de fer d'azote et de carbone 77
II.1.2.3 / Introduction de précurseur liquides : le générateur d'aérosol 78
II.1.3/ Influence du paramètre R_{NH3} 79
II.2/ Taux de production et morphologie des matériaux 85
II.2.1 / Taux de production et rendement massique 86
II.2.1.1/ Purification du matériau par lavage au Soxhlet 86
II.2.1.2/ Taux de production et quantité réelle de poudre récupérée 87
II.2.1.3/ Rendement massique de synthèse 89
II.2.1.4/ Effet de la défocalisation de la lentille sur le rendement de production 90
II.2.2/ Morphologie, taille et surface spécifique 91
II.2.2.1/ Morphologie des matériaux formés à partir de la goethite par microscopie électronique à balayage 91
II.2.2.2/ Morphologie des matériaux formés à partir de sel de fer par microscopie électronique à balayage 95
II.2.2.3/ Taille et surface spécifique des nanoparticules par MET et analyse BET 96

II.3/ Composition des matériaux bruts 99
II.3.1 / Teneur en carbone et en fer 99
II.3.1.1 / Détermination de la teneur en carbone par analyseur chimique 99
II.3.1.2 / Détermination de la teneur en fer dans les poudre par Fluorescence X 100
II.3.1.3 / Evaluation de la graphitisation du carbone par spectroscopie Raman 104
II.3.2 / Identification des phases de fer et de carbone dans les matériaux bruts : Diffraction des rayons X et spectroscopie Mössbauer 108
II.3.2.1 / La spectroscopie Mössbauer 108
II.3.2.2 / La diffraction de rayons X 110
II.3.2.2.1 / Diffraction des rayons X des poudres à base de goethite 111
II.3.2.2.2 / Diffraction des rayons X des poudres à base de sel de fer 113
II.3.3 / Analyse de surface : spectroscopie des photoélectrons X et quantification atomique des matériaux bruts 114
II.3.3.1 / Spectres de l'azote N1s et évolution de la composition en azote et en fer en fonction de R_{NH3} ... 115
II.3.3.2 / Evolution de la composition en oxygène et en carbone en fonction de R_{NH3} 118
II.4 / Effet du traitement acide sur la composition du matériau 120
II.4.1 / Teneur en fer et morphologie des poudres traitées à l'acide sulfurique 120
II.4.1.1 / Détermination de la teneur en fer après le traitement à l'acide sulfurique 120
II.4.1.2 / Morphologie des poudres formées à partir de goethite après traitement acide 122
II.4.2 / Analyse en diffraction des rayons X et par spectroscopie Mössbauer des poudres formées à partir de la goethite et traitées à l'acide 122
II.4.2.1 / Analyse des poudres traitées à l'acide par spectroscopie Mössbauer 122
II.4.2.2 / Analyse des poudres traitées à l'acide par diffraction des rayons X 123
II.4.3 / Analyse de surface : spectroscopie des photoélectrons X et quantification atomique des matériaux traités à l'acide sulfurique 125
II.5 / Discussion-Conclusion 128

Chapitre III : Etude électrochimique de la réduction de l'oxygène sur des électrodes poreuses constituées de matériaux à base de Fe/C/N synthétisés par pyrolyse laser 133
III.1/ Préparation des électrodes poreuses à base des matériaux Fe/C/N bruts et conditions des mesures électrochimiques 134
III.1.1 / Préparation des électrodes poreuses 134
III.1.2 / Montage électrochimique, phase d'imprégnation et de conditionnement de l'électrode 136
III.1.2.1 / Montage à trois électrodes 136
III.1.2.2 / Phase d'imprégnation-conditionnement de l'électrode poreuse, élimination du fer 137
III.1.2.3 / Quantification de la perte de fer et influence du traitement à l'acide sur la phase d'imprégnation-conditionnement 141
III.1.3 / Protocole de mesure de la réduction de l'oxygène sur les électrodes poreuses 143
III.1.3.1 / Influence de la présence de fer dans l'électrolyte sur la réponse électrochimique 144
III.1.3.2 / Influence du type de support carbonée utilisé sur la réponse électrochimique 145
III.1.3.3 / Choix de la densité surfacique de matériau dans l'électrode 146

III.2 / Réponse électrochimique de la réduction de l'oxygène sur les matériaux 147
III.2.1 / Réponse électrochimique de O_2 sur les matériaux à base de goethite 147
III.2.2 / Réponse électrochimique de O_2 des matériaux à base de sel de fer 150
III.2.2.1 / Réduction de l'oxygène des matériaux bruts à base de sel de fer 150
III.2.2.2 / Identification des sites actifs en réduction de O_2 par analyses des spectres N1s 152
III.2.2.3 / Quantification atomiques issus des analyses XPS 156
III.2.2.4 / Comparaison de matériaux synthétisés en présence et en absence de fer 158
III.3 / Traitement thermique sous ammoniac des matériaux bruts 161
III.3.1 / Montage et conditions expérimentales du recuit thermique 161
III.3.1.1 / Montage et protocole expérimental du recuit thermique 161
III.3.1.2 / Choix des conditions de recuits 162
III.3.2 / Caractérisations physico-chimiques des matériaux après le traitement thermique sous ammoniac .. 163
III.3.2.1 / Réactivité de l'ammoniac sur les matériaux à base de Fe/C/N 163
III.3.2.2 / Corrosion du carbone : perte de masse et surface spécifique des matériaux traités à l'ammoniac à 900°C 166
III.3.2.3 / Caractérisation de la phase de carbone des matériaux recuits à l'ammoniac par spectrométrie Raman 168
III.3.2.4 / Caractérisation de la phase de fer dans les matériaux recuits sous ammoniac par diffraction des rayons X 169
III.3.3 / Réponse électrochimique en réduction de O_2 des poudres traitées à 900°C sous ammoniac 170
III.3.2.1 / Réduction de l'oxygène sur les matériaux à base de sel de fer recuits sous ammoniac 170
III.3.2.2 / Analyses de spectres N1s en XPS et corrélation avec les réponses électrochimiques 172
III.3.2.3 / Quantification atomique et rapport N/C 174
III.4 / Conclusion 175

Chapitre IV : Nouveaux matériaux Fe/C/N synthétisés par pyrolyse laser : etude électrochimique et analyses par XPS des matériaux bruts et recuits à haute température 177
IV.1 / Synthèse et caractérisation physico-chimiques des nouveaux matériaux Fe/C/N brut obtenus par pyrolyse laser 178
IV.1.1 / Conditions expérimentales 178
IV.1.2 / Taux de production et rendement massique de synthèse 181
IV.1.3 / Composition en fer et en carbone des poudres brutes 183
IV.1.4 / Morphologie des poudres par microscopie électronique en transmission 184
IV.1.5 / Surface spécifique des nanoparticules par analyse BET 186
IV.2 / Réponse en réduction de O_2 et analyse par XPS des matériaux bruts 187
IV.2.1 / Réponse électrochimique des matériaux bruts et analyses des spectres N1s en XPS en fonction de R_{NH3} 187
IV.2.2 / Réponse électrochimique des matériaux bruts et analyses des spectres N1s en XPS en fonction du MLP utilisé 189
IV.2.3 / Comparaison de matériaux synthétisés en présence ou en absence de fer 191

IV.3 / Traitements thermiques des matériaux bruts 194
IV.3.1 / Conditions expérimentales des recuits thermiques 194
IV.3.2 / Caractérisation physicochimique des matériaux recuits 195
IV.3.2.1 / Perte de masse et surface spécifique suite au recuit 195
IV.3.2.2 / Graphitisation du carbone par analyse RAMAN 198
IV.3.2.3 / Identification des phases de fer présentes par diffraction des rayons X 199
IV.3.2.4 / Morphologie par microscopie électronique en transmission 200
IV.3.3 / Résultats en réduction de O_2 et analyse en XPS des poudres recuites sous ammoniac à 1100°C 201
IV.3.3.1 / Performances électrochimiques en réduction de O_2 des matériaux Fe/C/N recuits sous ammoniac 201
IV.3.3.2 / Spectres N1s et analyse semi quantitatives en XPS : corrélation avec les réponses électrochimiques des matériaux Fe/C/N recuits sous ammoniac 203
IV.3.3.3 / Effet du recuit sous ammoniac sur les matériaux synthétisés sans fer 207
IV.3.3.4 / Rôle du fer sur l'effet du recuit sous ammoniac : Comparaison entre les matériaux recuits sous ammoniac en présence ou en absence de fer 209
IV.3.4 / Résultats en réduction de O2 et analyse en XPS des poudres traitées thermiquement sous Argon à 1100°C 212
IV.3.4.1 / Comparaison entre les matériaux bruts et les matériaux recuits sous argon 212
IV.3.4.2 / Comparaison des matériaux recuits sous argon ou sous ammoniac : réponses en réduction de O2 et spectres N1s correspondant 215
IV.4 / Mesure de la sélectivité de O_2 en fonction du chargement d'électrocatalyseur dans l'électrode 216
IV.4.1 / Détermination expérimentale du nombre moyen d'électrons impliqués dans la réduction de O_2 : Sélectivité (n) 217
IV.4.2 / Sélectivité de la réduction de O_2 en fonction du chargement en catalyseur sur l'électrode 218
IV.5 / Conclusion 219

Conclusion Générale 221
Perspectives 223
Table des Figures 225
Bibliographie 232

Introduction Générale

Dans un contexte où les besoins énergétiques continuent d'augmenter et où les ressources naturelles disponibles se raréfient, le développement d'alternatives viables est devenu un enjeu majeur de notre société. Par ailleurs, la crise climatique motive à diminuer l'utilisation de sources énergétiques émettrices de gaz à effet de serre. Dans cette optique une réduction de la part des énergies fossiles polluantes au profit d'énergies renouvelables est nécessaire.

Le développement d'énergies propres telles que la biomasse, l'hydraulique, les biocarburants, le solaire ou encore l'éolien sont des alternatives encore très minoritairement utilisées : en France, la part de la production d'électricité venant des énergies renouvelables représentait seulement 9% en 2015. Parmi les alternatives possibles, l'utilisation de dihydrogène comme vecteur d'énergie est intéressante. En effet le dihydrogène possède une densité énergétique par unité de masse trois fois plus élevée que l'essence et peut être mis en œuvre de deux façons : par combustion dans un moteur à explosion ou par conversion électrochimique dans des piles à combustible (PAC). Dans les deux cas, son utilisation ne produit pas de gaz à effet de serre.

Son utilisation dans un moteur thermique est régie par le cycle de Carnot ce qui limite le rendement énergétique du moteur et le contraint au fonctionnement à haute température. Le dihydrogène peut également être utilisé dans les piles à combustible (PAC) pour produire de l'énergie électrique directement utilisable et en ne produisant que de l'eau et de la chaleur. Cette énergie est produite par recombinaison de l'hydrogène avec le dioxygène de l'air avec un rendement compris entre 50 et 65%. Ces dispositifs trouvent leur intérêt notamment dans le domaine des transports pour les véhicules à moteur électrique, mais aussi dans le domaine des appareils portables tels que les ordinateurs et les téléphones.

Parmi les différents types de PAC, les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) sont d'un intérêt tout particulier car elles fonctionnent à basse température (entre 20 et 100°C). Elles sont constituées d'un électrolyte acide qui sépare les deux électrodes à la surface desquelles se déroulent les réactions électrochimiques : à l'anode, l'oxydation du dihydrogène et à la cathode, la réduction du dioxygène.

Bien que ces réactions soient favorables thermodynamiquement, elles sont lentes cinétiquement : la réduction de l'oxygène étant la plus limitante. Les PAC nécessitent donc l'utilisation d'un électrocatalyseur à chaque électrode pour accélérer ces réactions et ainsi augmenter le rendement global de la pile.

L'électrocatalyseur de référence est le platine sous forme de nanoparticules, sa rareté et donc son prix élevé freine la démocratisation des PAC à long terme. Ainsi deux principaux axes de recherche se concentrent sur le développement de nouveaux catalyseurs alternatifs : d'une part, se situent les stratégies visant à réduire la quantité de platine dans les électrodes ; d'autre part, se place le développement de catalyseurs sans platine ni métaux nobles. Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans ce second axe.

La littérature rassemble un grand nombre d'exemples d'électrocatalyseurs à base de fer, de carbone et d'azote (Fe/C/N) et les présente comme de bonnes alternatives au remplacement du platine. Les synthèses utilisées pour l'obtention de ces matériaux mettent en jeu un grand nombre d'étapes et utilisent parfois des matériaux structurant onéreux. A l'inverse, la pyrolyse laser, utilisée au laboratoire (LEDNA au CEA) depuis de nombreuses années, a l'avantage d'être un procédé en une seule étape, relativement facile à mettre en œuvre. Elle permet de jouer sur plusieurs paramètres de synthèses pour obtenir différents types de nanoparticules avec un taux de production important et apparait ainsi bien adaptée au développement de catalyseurs innovants.

L'originalité de ce travail de thèse réside dans l'utilisation de la technique de pyrolyse laser, méthode innovante pour la mise en œuvre de ce type d'électrocatalyseurs Fe/C/N.

Ce manuscrit de thèse se compose en premier lieu d'un chapitre bibliographique débutant par un historique sur les piles à combustible. Il traite ensuite du fonctionnement général des PAC et plus particulièrement de celui des PEMFC. La description du catalyseur de référence et les stratégies de synthèses visant à réduire la quantité nécessaire à sa mise en œuvre sont ensuite évoquées. Ce chapitre se poursuit par la description des différents types de synthèses visant à obtenir des matériaux performants à base de carbone sans platine ni métaux nobles, et plus particulièrement des matériaux à base de carbone dopés à l'azote et incorporant ou non un métal de transition. L'identification par spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X (XPS) des sites actifs pour la réduction de O_2 est présentée dans une partie suivante car elle est largement utilisée dans ce travail de thèse. Ce chapitre se conclut par la genèse du sujet de ma thèse décrivant l'activité électrochimique du laboratoire et le détail de la méthode de synthèse par pyrolyse laser.

Le chapitre II présente les conditions de synthèse que nous avons utilisées ainsi que le choix des paramètres et précurseurs à base de fer, de carbone et d'azote. Différents types de matériaux ont été synthétisés pour lesquels nous avons modifié : soit la composition du milieu liquide précurseur, soit les paramètres de synthèse. Pour chacun des types de matériaux, le taux d'ammoniac introduit dans le réacteur pendant la synthèse a été modifié sur une large gamme. Cela nous permet d'introduire un paramètre nommé R_{NH3} (la fraction volumique d'ammoniac). Ce chapitre aborde ensuite la caractérisation physico-chimique des matériaux obtenus. Tous les résultats sont présentés en fonction de ce paramètre (R_{NH3}). Des études par XPS ont été menées de manière systématique sur tous ces matériaux et sont présentées à la fin de ce chapitre.

Le chapitre III aborde les performances électrochimiques en milieu acide des matériaux obtenus par pyrolyse laser. La mesure telle qu'elle est faite au laboratoire s'effectue sur des électrodes poreuses. Le principe de la mesure, la méthode de fabrication des électrodes et le conditionnement de ces dernières sont présentés. L'origine de l'activité électrochimique de ces matériaux en réduction de O_2 est discutée à l'aide des études extensives par XPS. Une dernière partie présente des résultats préliminaires menés sur certains matériaux traités thermiquement (ou recuits) sous ammoniac.

Finalement, dans le chapitre IV, des précurseurs liquides différents ont été utilisés pour la synthèse par pyrolyse laser de nouveaux matériaux Fe/C/N ou C/N. Cela nous a permis d'obtenir des taux de production plus élevés afin de pouvoir effectuer des recuits, sous ammoniac et sous argon. Leurs caractéristiques physico-chimiques et électrochimiques ont été étudiées. Puis, les résultats en réduction de l'oxygène ont été couplés à des mesures par XPS pour relier l'activité du catalyseur à sa

composition de surface. L'influence des deux types de recuits sur les performances électrochimiques a aussi été étudiée. Pour finir, la sélectivité de la réduction de l'oxygène a été mesurée sur deux collections d'électrodes poreuses formées à partir de deux électrocatalyseurs différents recuits.

Une conclusion générale ainsi que les perspectives futures viennent clôturer ce manuscrit.

Ce travail de thèse, financé par la région Ile-de France par une bourse du DIM Nano-K, a été réalisé au sein du Laboratoire Edifices Nanométriques du CEA de Saclay (CEA/DRF/IRAMIS/NIMBE-UMR 3685/LEDNA) en collaboration avec l'institut Lavoisier de Versailles.

Chapitre I : Bibliographie : Piles à combustible, électrocatalyseurs de la réduction de l'oxygène et pyrolyse laser

Ce chapitre de bibliographie présente dans une première partie de brefs rappels historiques puis se concentre sur le principe de fonctionnement des piles à combustible et plus particulièrement le cas des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Dans cette partie nous présentons aussi l'électrocatalyseur de référence, le platine pur, utilisé dans les électrodes de la PEMFC, qui permet d'augmenter le rendement électrique de la pile. Nous verrons ensuite les principales méthodes pour caractériser les performances d'un électrocatalyseur. Enfin, nous évoquerons les électrocatalyseurs alternatifs au platine pur développés depuis ces dernières années.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la description **des électrocatalyseurs alternatifs au platine, sans métaux nobles, à base de carbone** et d'azote incorporant ou non un métal de transition. Plus particulièrement nous nous intéressons à leur méthode de synthèse et leur performances électrochimiques. Les performances dépendent, entre autres, des sites actifs incorporés dans le matériau. Ainsi nous évoquerons une des principales techniques de caractérisation des sites actifs : la spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X (XPS pour le terme anglais X-ray photoelectron spectroscopy).

Enfin, dans une dernière partie, nous évoquerons d'une part l'activité électrochimique du laboratoire et d'autre part la méthode de **synthèse par pyrolyse laser**, utilisée dans ce travail de thèse pour la synthèse d'électrocatalyseurs sans métaux nobles pour la réduction de l'oxygène.

I.1/ Etat de l'art et présentation générale des piles à combustible : PAC

I.1.1/ Histoire et principe de fonctionnement de la pile à combustible

I.1.1.1 / Histoire des piles à combustible

La recherche et le développement qui ont mené à la découverte de la pile à combustible, dispositif permettant la production d'électricité à partir de combustibles gazeux (H_2 et O_2), ont commencé en 1800 avec les travaux de deux chimistes britanniques : W. Nicholson et A. Carliste. Ils réalisent la première électrolyse de l'eau, c'est-à-dire la décomposition de l'eau en hydrogène et oxygène à l'aide d'un courant électrique continu. Ces résultats ont permis à C.F. Schönbein[1] de découvrir le principe de la pile à combustible en 1838. Il mesure un courant électrique inverse à celui appliqué dès que le dispositif n'est plus alimenté. En 1839, W.R. Grove réalise le premier prototype de pile à combustible[2,3]. Il s'agit d'une cellule constituée de deux électrodes de platine platinées plongées dans de l'acide sulfurique, alimentée par de l'hydrogène et de l'oxygène. Grâce à la mise en série de cinquante de ces cellules élémentaires, il génère un courant sur le principe inverse de l'électrolyse de l'eau : la pile à combustible voit le jour en 1845. La puissance est toutefois trop faible en partie à cause de la faible surface de contact entre le gaz, l'électrolyte et les électrodes.

Ce n'est que bien plus tard, dans les années 1930, que les piles à combustible gagnent en maturité et en crédibilité grâce aux travaux de F.T. Bacon qui est considéré comme le pionnier de leur développement industriel. Ses premiers travaux portent sur une pile à hydrogène/oxygène en milieu KOH aqueux à faible température (80 à 200°C) et faible pression gazeuse (de 1 à 40 atmosphères) avec des électrodes poreuses de nickel et d'oxyde de nickel[4]. La réalisation d'un premier prototype industriel voit le jour en 1953 avec une puissance notable de quelques kW. Ce dernier est utilisé par la NASA pour les missions Gemini et Apollo entre les années 1961 et 1975 après que General Electric ait développé sur la base des brevets de F.T. Bacon des piles à membrane polymère. La Figure I. 1 retrace l'évolution temporelle des découvertes dans le domaine des piles à combustible. Ce type de dispositif peut trouver sa place dans de nombreuses applications comme dans le domaine de la génération stationnaire d'énergie, la propulsion de véhicules électriques et hybrides ou encore l'alimentation d'appareils portables.

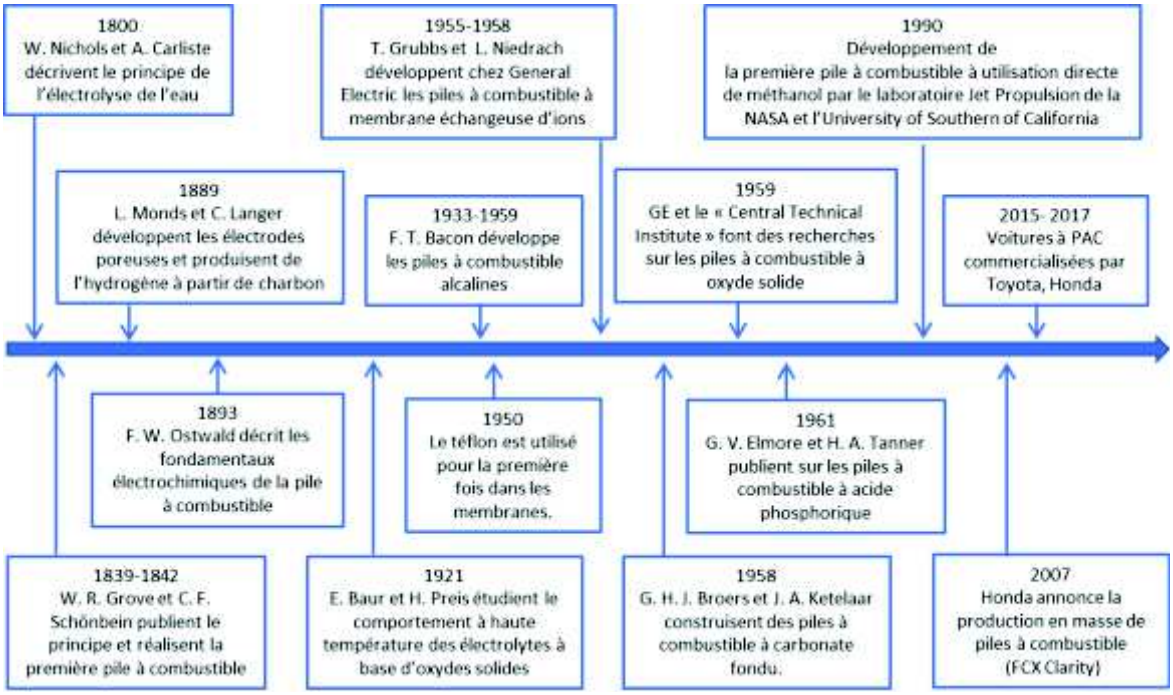


Figure I. 1 : Evolution temporelle du développement des piles à combustible[5].

I.1.1.2 / Principe de fonctionnement général d'une pile à combustible

Une pile à combustible (PAC) est en fait un générateur électrique qui transforme en une seule étape l'énergie chimique d'un combustible en énergie électrique avec un rendement supérieur à 50%. Parmi les combustibles utilisés, on retrouve les hydrures de bore, le méthanol et le dihydrogène. Ce dernier est le plus généralement utilisé et dans ce cas on parle de pile à hydrogène. La recombinaison de l'hydrogène et de l'oxygène permet de produire uniquement de l'électricité, de l'eau et de la chaleur. Les PAC mettent en jeux des réactions d'oxydoréduction. A l'anode, l'oxydation du dihydrogène produit des protons qui permettent ensuite de réduire l'oxygène à la cathode de la pile. Ces deux électrodes sont séparées par un électrolyte solide ou liquide. En fonction de la nature de ce dernier, les réactions d'oxydoréduction se déroulent en milieu acide ou basique. Il existe donc différents types de PAC, regroupées en cinq catégories, qui diffèrent selon la nature de l'électrolyte utilisé et donc des espèces ioniques présentes. Les différentes piles sont listées ci-dessous et leurs principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau suivant (Figure I. 2). Les acronymes correspondent à :

AFC : Alkaline Fuel Cell – Pile à combustible alcaline

MCFC : Molten Carbonate Fuel Cell – Pile à combustible à carbonate fondu

PAFC : Phosphoric Acid Fuel Cell – pile à combustible à acide phosphorique

PEMFC : Proton membrane exchange fuel cell – Pile à combustible à membrane échangeuse de protons

SOFC : Solide Oxide Fuel Cell – Pile à combustible à oxyde solide

Sigle	Electrolyte	T°C	Equation mise en jeu	Puissance - Rendement
AFC	KOH	60 à 90°C	$2H_2 + 4OH^- \rightarrow 4H_2O + 4e^-$ $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	100 kW 65%
MCFC	62% Li_2CO_3 38% $(K/Na)_2CO_3$	650°C	$2H_2 + 2{CO_3}^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O + 4e^-$ $O_2 + 2CO_2 + 4e^- \rightarrow 2{CO_3}^{2-}$	100 MW 55%
PAFC	H_3PO_4	180 à 220°C	$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$ $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	10 MW 55%
PEMFC	Polymère Nafion-PBI	40 à 100°C	$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$ $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	500 kW 60%
SOFC	Céramiques	700 à 1100°C	$2H_2 + 2O^{2-} \rightarrow 2H_2O + 4e^-$ $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$	100 MW 62%

Figure I. 2 : Les différents types de PAC.

Parmi les différents types de piles, les piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC) sont très étudiées car elles peuvent délivrer une puissance élevée (500 kW) avec un bon rendement de conversion. Elles fonctionnent à faible température ce qui est avantageux pour un grand nombre d'applications et notamment dans le domaine du transport.

I.1.2 / Les Piles à membrane échangeuse de protons : PEMFC

La pile à membrane échangeuse de protons (PEMFC) a été inventée au début des années 1960 grâce aux travaux de T. Grubb et L. Niedrach[6]. Le schéma général d'une cellule élémentaire d'une PEMFC est présenté dans la Figure I. 3 suivante.

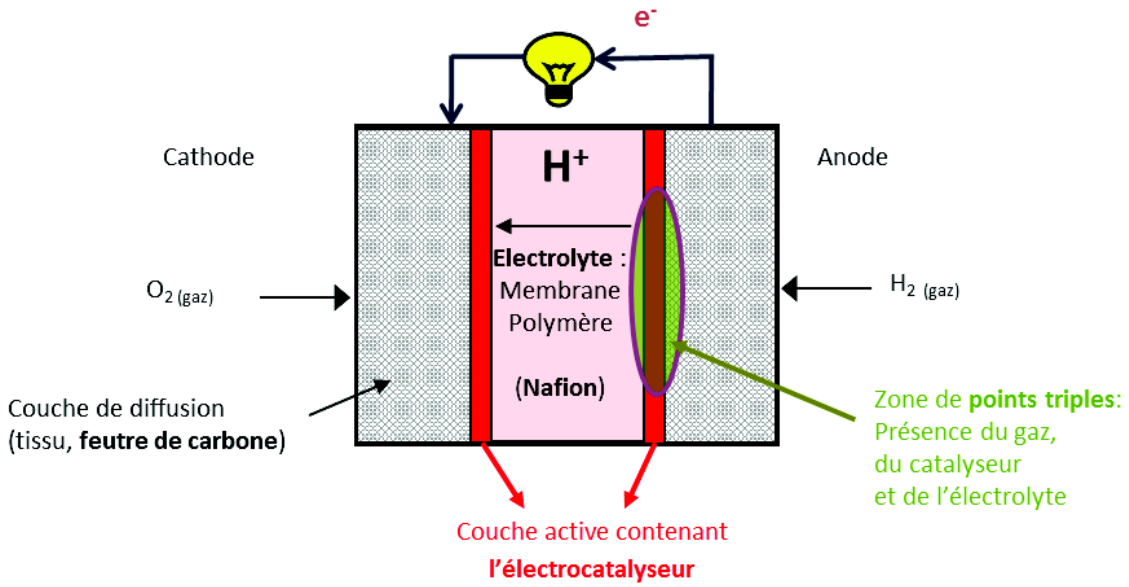


Figure I. 3 : Schéma d'une cellule élémentaire d'une PEMFC.

La cellule élémentaire se compose de deux **électrodes** constituées chacune d'une **couche de diffusion** et d'une **couche active**. Entre les deux électrodes, **l'électrolyte** assure le déplacement des protons et permet de faire barrage aux électrons en les obligeant à passer par le circuit extérieur de la pile. Il assure aussi l'étanchéité entre les deux électrodes de la pile. Les électrodes doivent être poreuses pour que les gaz puissent diffuser jusqu'à la couche active et permettre aux réactions de se produire. Tous ces éléments sont détaillés dans les paragraphes suivants.

I.1.2.1 / L'électrolyte : membrane polymère acide, le Nafion®

Le développement des PEMFC a longtemps été freiné par l'instabilité chimique des membranes ioniques en milieu H_2/O_2. Les premières étaient constituées de copolymères de divinylbenzène, peu stables en milieu oxydant. L'électrolyte se dépolymérise au contact de l'oxygène et ne permet plus l'étanchéité entre les deux pôles de la pile. Depuis 1966, l'électrolyte le plus couramment utilisé est le Nafion® dont la formule semi développée est donnée en Figure I. 4.

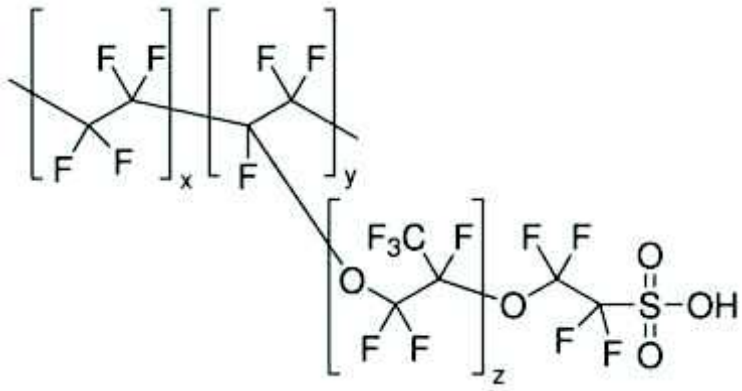


Figure I. 4 : Formule semi- développée du Nafion®.

Il s'agit d'un polymère constitué de groupements acide perfluorosulfonique nommé membrane PFSA. Il se compose d'un squelette à base de polytétrafluoroéthylène $(CF_2\text{-}\ CF_2)_n$ et certaines de ses chaînes sont porteuses de chaînons perfluorés terminés par des fonctions sulfoniques SO_3H. Le Nafion® permet le transfert de protons de l'anode vers la cathode, il possède une bonne stabilité chimique et assure l'étanchéité entre les deux pôles. L'épaisseur de Nafion® optimale dans les PEMFC est comprise entre 50 et 175 µm avec une conductivité protonique de 50 mS/cm à 98% d'humidité[7].

I.1.2.2 / Composition de l'électrode : le platine comme catalyseur de référence

Les réactions électrochimiques mises en jeu dans une PEMFC qui sont favorables thermodynamiquement sont, par ailleurs, extrêmement lentes cinétiquement. Ceci est surtout valable à la cathode de la pile, là où se produit la réduction de l'oxygène. Il est donc indispensable d'utiliser un catalyseur pour augmenter la cinétique de cette réaction et le rendement de la pile. Le catalyseur de référence le plus largement utilisé est le **platine sous forme de nanoparticules**. Elles sont **incorporées à un support carboné finement divisé,** habituellement du noir de carbone car il est un bon conducteur électronique et il est inerte chimiquement. Ce composite platine/noir de carbone (Figure I. 5) constitue **la couche active,** elle est généralement imprégnée de solution de Nafion® pour faciliter l'accès des protons.

L'électrode se compose donc de **la couche active déposée sur une couche de diffusion**, le plus généralement il s'agit d'un feutre de carbone poreux. Elle permet l'acheminement et la bonne répartition des gaz réactifs jusqu'à la couche active mais aussi de réguler la quantité d'eau formée lors de la réduction de l'oxygène. Cet aspect impacte le bon fonctionnement des assemblages membrane/électrodes (AME). Si l'AME n'est pas suffisamment hydratée, la conductivité ionique de l'électrolyte diminue. Au contraire, l'excès d'eau crée un phénomène de noyage de l'électrode qui réduit l'accessibilité de certains sites actifs à l'oxygène. Pour éviter cela, un produit hydrophobe est souvent ajouté dans la couche de diffusion ou dans la couche active : le PTFE (polytetrafluoroéthylène).

Chaque particule de catalyseur comporte un grand nombre de sites actifs. Ces derniers sont le siège des réactions électrochimiques. Plus précisément, les réactions se produisent quand le gaz, l'électrocatalyseur et l'électrolyte sont présents simultanément au même endroit. Cette région est appelée **zone de triple contact** ou « point triple » (Figure I. 5) et est le lieu d'arrivée des gaz et le lieu d'échanges d'électrons et de protons[8].

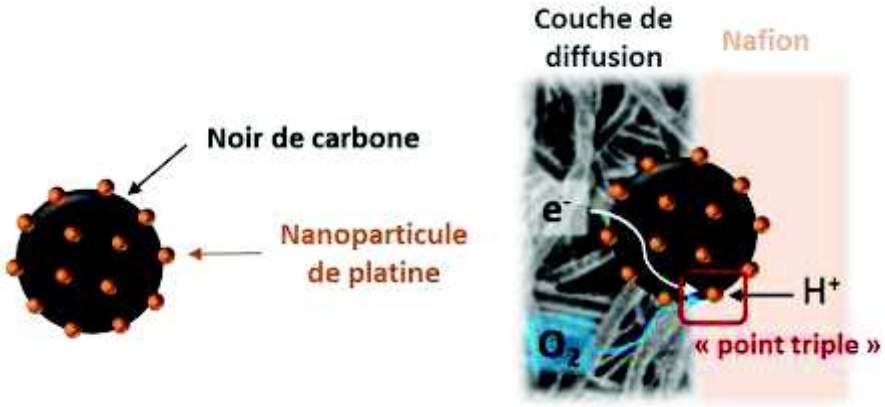


Figure I. 5 : Gauche : Schéma d'un composite platine noir de carbone Droite : Schématisation d'un point triple.

I.1.2.3 / Réactions électrochimiques mises en jeu et mécanisme de la réduction de O_2 en milieux acide

Dans les PEMFC, les réactions d'oxydoréduction se déroulent en **milieu acide**. A l'anode, le pôle négatif, l'hydrogène s'oxyde pour donner des protons et libère des électrons selon l'équation suivante :

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$$

A la cathode, pôle positif, l'oxygène est réduit, les ions H^+ se combinent aux ions O^{2-} pour former de l'eau :

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$$

La réaction globale est donc la suivante :

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O + énergie\ électrique + chaleur \qquad \Delta G^0 = -237\ kJ/molH_2$$

Cela correspond à une force électromotrice (f.é.m.) à l'équilibre à 25°C (état standard) de 1,229 V

La réaction de réduction de l'oxygène est multiélectronique et peut se décomposer en deux principales réactions : la première pouvant former de l'eau oxygénée par un processus à deux électrons et la seconde pouvant conduire à la formation d'eau avec un processus à 4 électrons. Les réactions mises en jeu en milieu acide sont les suivantes :

$$O_2 + 2H^+ + \mathbf{2}\boldsymbol{e}^- \rightarrow H_2O_2 \qquad E^0 = 0{,}670\ V\ vs.ENH \qquad n = 2$$

$$O_2 + 4H^+ + \mathbf{4}\boldsymbol{e}^- \rightarrow 2H_2O \qquad E^0 = 1{,}229\ V\ vs.ENH \qquad n = 4$$

Le nombre moyen d'électrons transférés par molécule d'oxygène lors de sa réduction correspond à la **sélectivité de la réaction, notée n.** Ce paramètre est un paramètre important pour la caractérisation des catalyseurs de piles à combustible. Dans la première réaction, la réduction de O_2 produit de l'eau oxygénée par un processus à deux électrons, la sélectivité est égale à 2, n=2 alors que dans la deuxième réaction, la sélectivité est égale à 4, n=4. Ainsi un électrocatalyseur performant aura une sélectivité proche de 4. La sélectivité peut être comprise entre 2 et 4 quand un catalyseur produit un mélange d'eau et d'eau oxygénée. La méthode classique de détermination de la valeur de n sera expliquée dans la partie suivante (I.1.2.4).

La réduction de l'oxygène catalysée par l'électrocatalyseur de référence (nanoparticules de platine/noir de carbone) se déroule le plus généralement selon un processus à 4 électrons[9]. Les réactions ne sont pas détaillées ici mais les étapes importantes de la réduction de O_2 passent d'abord par l'adsorption de l'oxygène à la surface du métal, puis à la protonation de O_2 pour former des espèces -OOH et -OH adsorbées, qui *in fine* produisent de l'eau et régénèrent le catalyseur de platine. Elle est très largement décrite dans la littérature suivant le schéma présenté ci-dessous (Figure I. 6) :

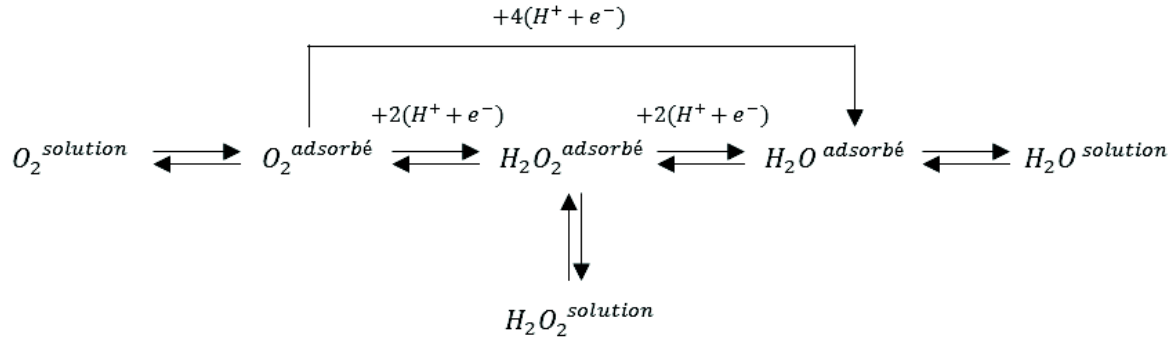


Figure I. 6 : Voies de la réduction de l'oxygène proposé par l'équipe de Wroblowa[10].

I.1.2.4 / Evaluation des performances des catalyseurs pour la réduction de O_2

Pour évaluer les performances électrochimiques d'un nouveau catalyseur de la réduction de l'oxygène à l'échelle du laboratoire, les dispositifs d'électrodes tournantes à disque (RDE) ou à disque-anneau (RRDE) sont très largement utilisés. Développées en 1976 par Stonehart et Ross[11], ces électrodes permettent de caractériser un catalyseur dans un électrolyte choisi en réalisant un dépôt d'une couche poreuse de catalyseur sur l'électrode. La méthode de dépôt, développée en 1994 par l'équipe de Gloaguen[12], se base sur la préparation d'une encre uniforme à base d'une dispersion du catalyseur solide dans un mélange eau/alcool. L'encre est ensuite déposée sur le disque de carbone vitreux des électrodes tournantes pour former une couche de catalyseur. Le contrôle de la vitesse de rotation sur ce type d'électrode, permet de contrôler l'apport d'oxygène et d'alimenter suffisamment l'électrode

en O_2 pendant la mesure afin d'éviter une limitation du courant de réduction dû à un manque de O_2. Il permet aussi d'atteindre un régime de diffusion stationnaire.

Plusieurs paramètres sont déterminés pour caractériser les performances d'un électrocatalyseur. Pour cela, on enregistre à l'aide d'un potentiostat, le courant dû à la réduction de l'oxygène en fonction du potentiel imposé à l'électrode tournante par rapport à une électrode de référence pour obtenir des courbes de polarisation. La Figure I. 7 donne l'allure typique d'une courbe de polarisation obtenue avec une électrode tournante sur laquelle le catalyseur de référence, le platine pur, est déposé.

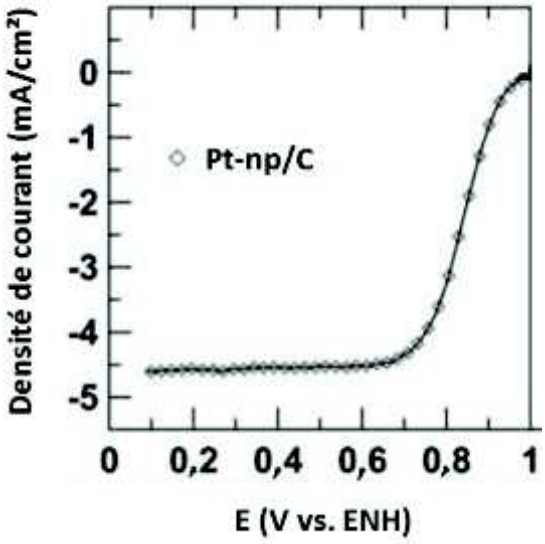


Figure I. 7 : Courbe de polarisation par voltampérométrie cyclique obtenue sur le platine commercial sous oxygène dans HCLO4 0,1 M à 5mV/s sur un électrode tournant à 900 rpm [13].

Un paramètre important que l'on peut déterminer rapidement avec ce type de courbe est le potentiel auquel apparait un courant significatif en réduction de O_2, noté ici $E_{dép}$, pour potentiel de départ. Plus il est proche de 1,23 V *vs.* ENH (potentiel standard du couple O_2/H_2O) et plus le catalyseur est actif. Certains préfèrent utiliser la notion de **surtension d'activation, notée η,** qui est la différence entre le potentiel standard du couple O_2/H_2O à 1,23 V *vs.* ENH et $E_{dép.}$ Dans les chapitres 3 et 4 de cette thèse, nous choisirons ce paramètre, la surtension, pour évaluer les performances de nos catalyseurs.

Un autre paramètre que l'on peut déterminer grâce à cette courbe est l'activité massique exprimée en ampère par mg de catalyseur. Sa valeur est relevée à une valeur de potentiel située entre 50 et 100 mV en dessous du potentiel auquel apparait un courant significatif.

Comme nous l'avons évoqué précédemment, un autre paramètre important est **la sélectivité**, **n**, de la réduction de l'oxygène d'un catalyseur qui est comprise entre 2 et 4. Pour déterminer **n**, on utilise typiquement une électrode à disque afin d'exploiter la relation de Koutechy-Levich[14] ou une électrode à disque-anneau. Dans ce dernier type de dispositif, l'anneau entourant le disque est polarisé à un potentiel où l'eau oxygénée s'oxyde. En comparant ensuite le courant de réduction de O_2 mesuré sur le disque et le courant d'oxydation de H_2O_2 mesuré sur l'anneau, il est facile de calculer n qui dépend aussi du potentiel imposé pour la réduction de O_2. Dans le chapitre 4 de cette thèse, des mesures de sélectivité sont effectuées sur deux de nos électrocatalyseurs avec une méthode alternative développée au laboratoire. Le principe de cette mesure est détaillé dans la partie I.3.1.1 de ce chapitre.

Par ailleurs, le catalyseur peut être testé directement dans un assemblage membrane/électrode à la cathode de la pile pour effectuer des tests en pile en mono cellule et déterminer la tension délivrée à la cathode. A l'anode, c'est le catalyseur de référence qui est généralement utilisé. A la cathode, le catalyseur à tester est déposé sous forme d'une fine couche mélangée à du Nafion® sur un feutre de carbone (GDL pour gaz diffusion layer en anglais). Les tests en piles sont le plus généralement réalisés à 80°C avec des pressions de gaz ne dépassant pas 1 bar (d'après les protocoles recommandés par la DOE (US Department of Energy). La mesure consiste à faire varier la densité de courant (A/cm²) dans la cellule. Pour chaque valeur de densité de courant imposée pendant 5 minutes on enregistre la tension délivrée par la pile (V). Une courbe de polarisation est ensuite établie en traçant la tension dans la cellule (V) en fonction de la densité de courant (A/cm²) débitée par la pile (Figure I. 8 a). A partir de ces données, on peut calculer la densité de puissance (densité de courant multipliée par la tension) et établir une courbe de densité de puissance en fonction de la densité de courant. (Figure I. 8 b). La courbe de polarisation permet d'estimer une densité de courant (A/cm²) pour une tension donnée, généralement prise à 0,8 V.

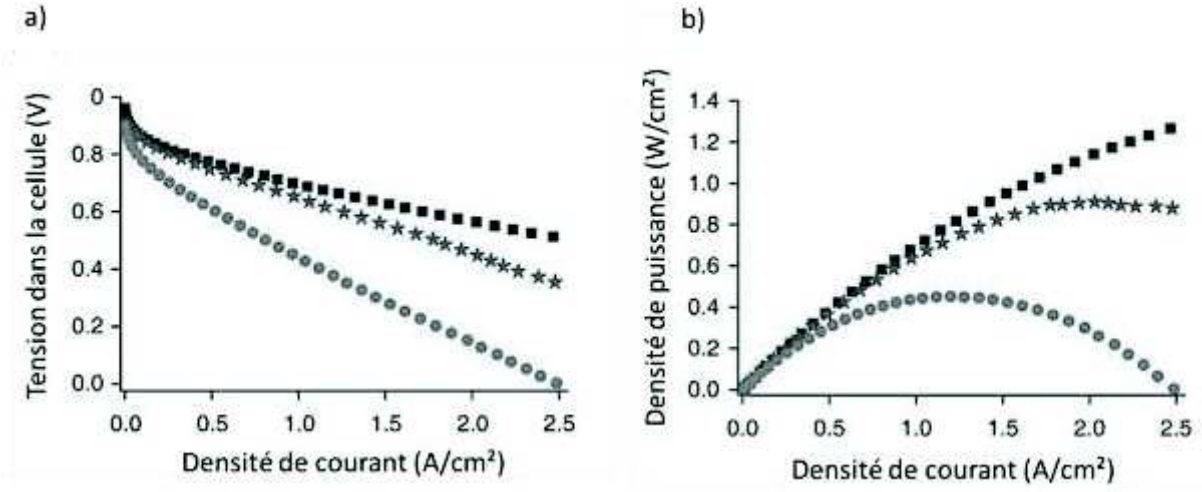


Figure I. 8 : a) Courbe de polarisation b) Courbe de densité de puissance pour trois catalyseurs issues de [15].

Il est aussi possible d'effectuer des tests de durabilité dans le temps en maintenant une densité de courant à une valeur choisie et en enregistrant la tension (V) sur une période de temps plus longue. Les objectifs définis par la US Department Of Energy (DOE) pour l'horizon 2020 est d'atteindre des densités de courant de 300 mA/cm² à 0,8 V et des durabilités de fonctionnement de 5000 heures, l'objectif final étant d'arriver à 8000 heures.

Dans la suite de ce chapitre bibliographique, nous évoquerons les différents types de matériaux développés dans le but de diminuer ou de remplacer le platine pur qui est un frein au développement des PAC. Nous nous intéresserons plus particulièrement à ceux dont les performances sont évaluées en milieu acide car dans cette thèse nous nous intéressons aux matériaux pour la cathode de piles à combustibles à membrane échangeuse de protons. Pour cela, plusieurs articles de revues sont le socle de la description de ces matériaux[9,16,17].

I.1.3 / Matériaux pour réduire le taux de platine et alternatives sans platine avec des métaux moins nobles

L'utilisation de platine dans les piles à combustible est en partie responsable du frein de leur développement industriel car c'est un métal rare donc cher[18]. D'une part, les réserves disponibles sont estimées à 30000 tonnes et d'autre part, plus de 85% du platine est disponible dans seulement deux régions du monde : en Afrique (75%) et en Russie (13 %)[19]. Le platine est aussi un métal rare dans le sens où il est utilisé dans beaucoup d'autres domaines pour ses propriétés de catalyseur. Pour pérenniser la technologie des PAC il est donc indispensable de minimiser l'utilisation de platine au maximum ou de s'en passer totalement. En ce sens, la recherche concernant les catalyseurs pour la réduction de l'oxygène se focalise sur deux grands axes depuis plusieurs dizaines d'années à travers le monde. Des efforts ont été fournis depuis le début des années 2000 pour **réduire le chargement en platine** dans les électrodes des piles à combustibles. En 2013 le chargement en platine dans les électrodes des dispositifs commerciaux était de 0,40 mg/cm². L'objectif fixé par la DOE pour l'horizon 2020 est d'atteindre des chargement de catalyseurs à base de platine inférieurs à 0,125 mg/cm² pour des coûts de 14 $/kW$_{net}$[20] pour les deux électrodes. L'objectif n'est pas loin d'être atteint en terme de chargement[21], il se situait en 2014 entre 0,14 et 0,13 mg/cm².

I.1.3.1 / Réduction du taux de platine

I.1.3.1.1 / Adapter la forme et la taille des nanoparticules de platine

Comme nous l'avons évoqué, le catalyseur de référence est le platine sous forme de nanoparticules (Pt-np) déposées sur différents supports de carbone conducteur. L'activité catalytique d'une surface donnée dépend de l'arrangement des atomes sur cette dernière. Les interactions électroniques entre la surface et les espèces adsorbées varient en fonction de l'arrangement atomique. Ainsi en fonction de la forme des nanoparticules de platine (cubique, sphérique, tétraédriques…), certaines faces cristallines se forment préférentiellement. Les plans cristallographiques les plus présents en surface des nanoparticules de platine sont donnés en Figure I. 9.

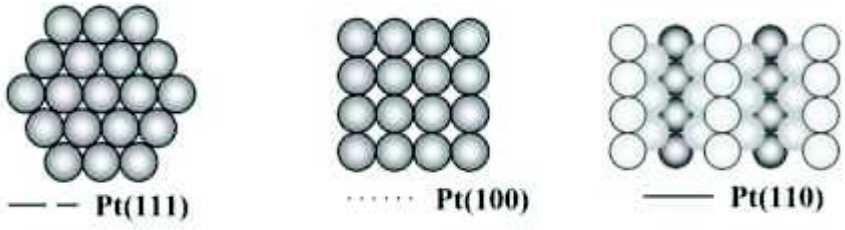


Figure I. 9 : Différentes faces cristallines présentes dans le platine issues de [22].

Comme certains types de sites (correspondants à certaines faces cristallines) sont plus actifs que d'autres pour la réduction de l'oxygène, des synthèses visant à contrôler la forme des Pt-np ont été menées. Après le développement de nanoparticules de platine tétraédriques, cubiques, irrégulières-prismatiques et cubo-octaédriques [23,24], aujourd'hui les Pt-np les plus actives pour la réduction de l'oxygène en milieu acide sont bien définies. Ce sont les **nanoparticules de platine de 3 nm** [25] de forme d'octaèdre-tronqués ou de cubo-octaèdre (Figure I. 10) ayant à la fois les faces cristalline **préférentielles de Pt(111) et Pt(100)** [22] **.**

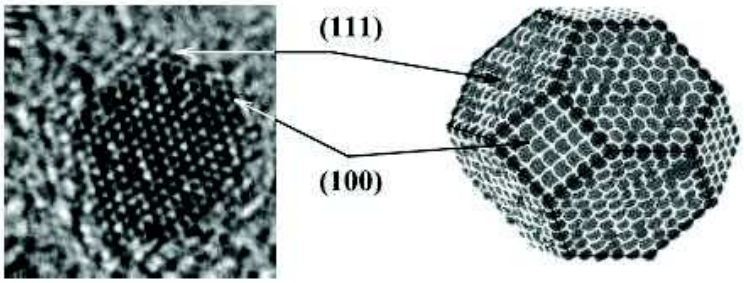


Figure I. 10 : Cliché MET et représentation 3D d'un nanoparticule de platine cubo-octaédrique avec ses plans (100) et (111) issu de [22].

La difficulté de cette approche est de synthétiser des Pt-np suffisamment petites avec des formes qui favorisent la présence de certaines faces cristallines plus actives que d'autres.

I.1.3.1.2 / Alliages binaires de platine avec des métaux de transition

Afin de réduire la quantité de platine, une autre stratégie consiste à l'associer à un métal de transition. Ces alliages ont été développés dans les années 1980 par l'équipe de Jalan et Landsman [26,27]. Ces matériaux, très étudiés, sont considérés comme catalyseurs de deuxième génération après le platine pur car ils sont plus performants et plus stables vis-à-vis de la réduction de O_2. Après un traitement adapté comme un lavage à l'acide, leur performance et leur stabilité a été confirmée comme étant meilleure que le platine commercial [28–34]. D'ailleurs ce type de catalyseur est utilisé et intégré dans la Toyota Mirai depuis 2015. Il existe une grande variété d'alliage de platine, binaire, ternaire ou quaternaire à base de nombreux métaux (Cu, Ag, Au, Pd, Cr, Mo, Mn, Al ou encore Y, Sc, Hf, La, Ce, Ga, Gd). Nous évoquerons ici uniquement les alliages de platine binaire avec le cobalt, le fer ou le nickel, notés Pt-M avec M = Co, Ni, Fe, qui sont de loin les plus étudiés car ils permettent d'obtenir les meilleures performances en réduction de O_2 (Figure I. 11).

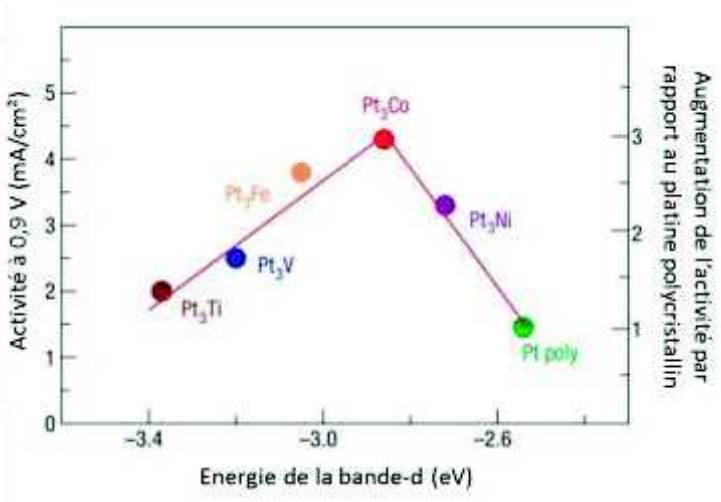


Figure I. 11 : Activité spécifique d'alliage binaire de platine avec différents métaux de transition issu de[35].

Le groupe de Sun[36] est le premier à synthétiser en 2006 des alliages bimétallique Pt-Fe sous forme de nanoparticules cubiques de 7 nm. Depuis cette publication, plusieurs groupes décrivent la synthèse d'alliages bimétalliques nanocristallins octaédriques Pt-M de tailles comprises entre 4 et 15 nm.

Le groupe de J. Fang synthétise des alliages de Pt-Ni sous forme de nanoparticules cubiques ou octahédriques[37]. Il montre que les nanoparticules octaédriques de Pt-Ni ont de meilleures performances avec une densité de courant de 2,7 mA/cm² à 0,9 V comparée à 0,6 mA/cm² et 0,4 mA/cm² pour les Pt-Ni cubiques et les Pt-np cubiques respectivement. Ces matériaux sont obtenus à partir d'un mélange de précurseur constitué de $Pt(acac)_2$, de $Ni(acac)_2$, d'oléylamine, d'acide oléique et de $W(CO)_6$. Le mélange de précurseur est chauffé à 230°C pour obtenir finalement des Pt-Ni octaédriques nanocristallines de 12 nm. Les agents structurants résiduels (amine et acide) sont ensuite retirés par traitement sous plasma d'argon ou par des lavages à l'acide.

De meilleures performances sont atteintes par l'équipe de Strasser qui synthétise des nanoparticules de Pt-Ni octaédriques de taille inférieure à 10 nm. La synthèse met en jeu la dissolution d'un mélange de précurseurs de $Pt(acac)_2$ et de $Ni(acac)_2$ dans le DMF (N,N-diméthylformamide). Les précurseurs sont introduits dans un autoclave chauffé généralement entre 120 et 200°C[38,39]. Il semble que seuls les ligands acétylacétonate (acac) permettent l'obtention d'une géométrie octaédrique contrairement à l'utilisation par exemple de K_2PtCl_6 ou d'acétate de nickel. **Ce type de matériau a des performances 10 fois supérieures au platine pur de référence avec une densité de courant de 3,1 mA/cm² à 0,9 V**. L'équipe de Wu[40] synthétise le même type de matériaux et arrive à contrôler sélectivement les faces de croissance du cristal pour obtenir préférentiellement une géométrie octaédrique et donc plus de plan (111). Pour cela elle utilise des agents structurants comme du PVP (polyvinylpyrrolidone) et de l'acide benzoïque avec le mélange précurseur et remplace le DMF par de l'alcool benzolique.

L'augmentation des performances des alliages de platine par rapport au platine pur vient de l'utilisation d'un métal de transition [41]. La contrainte de compression causée par la présence du métal de transition modifie les propriétés structurales et électroniques du platine. Elle réduit la distance des liaisons platine-platine et favorise de ce fait l'adsorption dissociative du dioxygène à sa surface. La diminution du nombre d'électrons de l'orbitale **d** de la couche de valence du platine permet une forte interaction entre le métal et l'oxygène et ainsi une diminution de la force de la liaison O-O. L'augmentation des performances peut aussi être due à la dissolution des métaux de transition dans l'électrolyte acide qui vient créer de la porosité dans le matériau. Le groupe de Han indique que l'activité et la stabilité de ce type de catalyseurs dépendent surtout du potentiel de dissolution des métaux d'alliage ; plus il est bas et plus l'activité électrochimique est élevé mais la stabilité est faible [42].

I.1.3.1.3 / Monocouche de platine déposée sur un métal ou un alliage de métaux non noble

Une autre stratégie visant à diminuer la quantité de platine consiste à synthétiser des structures « cœur coquille » en formant une monocouche de platine autour d'un cœur constitué d'un métal non noble ou d'un alliage, notées Pt-M (M = Métal). En effet, il est estimé que seul 30% du platine est utilisé pour la réduction de O_2 quand il est employé sous forme de nanoparticules de 3 nm de diamètre. Les 70% restant, qui constituent l'intérieur des particules, sont inutilisés.

Pour former ces monocouches de platine, les principales méthodes employées sont celles du dépôt en sous potentiel et la réduction chimique.

La méthode de dépôt électrochimique en sous potentiel assistée par le cuivre vient des recherches du groupe de Adzic[43,44]. Elle consiste à adsorber une monocouche de cuivre (sacrificielle) sur un métal ou un alliage à un potentiel supérieur à son potentiel thermodynamique (ou potentiel de Nerst) de réduction de l'ion. Le dépôt en sous potentiel (UPD pour Underpotential Deposition en anglais) du cuivre lui permet de s'associer plus facilement à un autre métal (celui du cœur) qu'à lui-même. La monocouche de cuivre est ensuite remplacée par une monocouche de platine par la réaction spontanée suivante :

$$Pt^{2+} + Cu \rightarrow Pt + Cu^{2+}$$

En principe, avec cette méthode, une monocouche de platine est déposée sur le métal de cœur. Ceci permet d'utiliser *a priori* 100% du platine et par ailleurs d'augmenter les performances électrochimiques dues aux modifications structurales et électroniques induites par la nature et la structure du métal de cœur.

Selon le métal utilisé pour le cœur, des contraintes de compression ou de traction peuvent se produire au niveau de la monocouche de platine. Elles induisent, comme dans le cas des alliages à base de platine, des modifications de l'orbitale **d** de la couche de valence du platine[45] qui influence l'énergie de liaison des espèces absorbées à la surface du platine. Des structures modèles sont étudiées pour comprendre ces phénomènes. Par exemple, il a été démontré qu'une monocouche de platine obtenue sur un cœur de Pd (111) avait une meilleure activité catalytique que son homologue avec un cœur de Ru (0001). Ceci est dû à la faible énergie de liaison entre l'oxygène et le platine dans ce dernier cas [46]. La structure du cœur en considérant sa taille, sa forme, sa porosité et sa morphologie de surface peut aussi avoir son importance sur les performances des Pt-M comme par exemple la préférence de la forme octaédrique pour favoriser les plans (111) [47].

Avec cette méthode, le groupe d'Adzic synthétise des nanocomposites constitués d'une monocouche de platine déposée sur des nanoparticules de nickel ou de cobalt. Le platine peut aussi être déposé sur un cœur bimétallique de Co ou de Ni, lui-même constitué d'une à deux couches de métal noble (Au, Pd ou Pt)[43] (Figure I. 12). Ces particules sont ensuite déposées sur un noir de carbone.

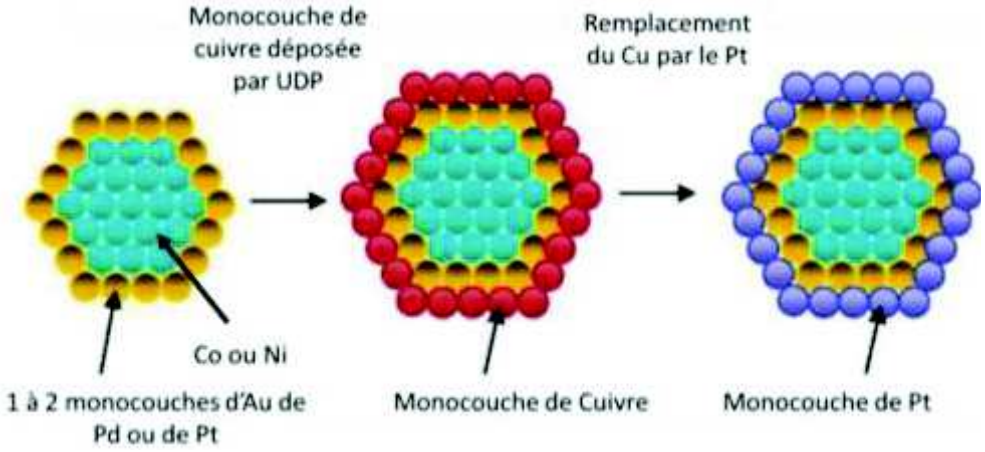


Figure I. 12 : Synthèses d'une monocouche de platine par UPD sur différents cœurs bimétalliques non nobles [43].

Les performances de ces différents catalyseurs sont dans tous les cas, meilleures que celles du platine pur de référence. L'activité massique prise à 0,8 V et à 0,85 V est rapportée dans la Figure I. 13 suivante. Elle est exprimée en milliampère par microgrammes de métal noble (mA/µg).

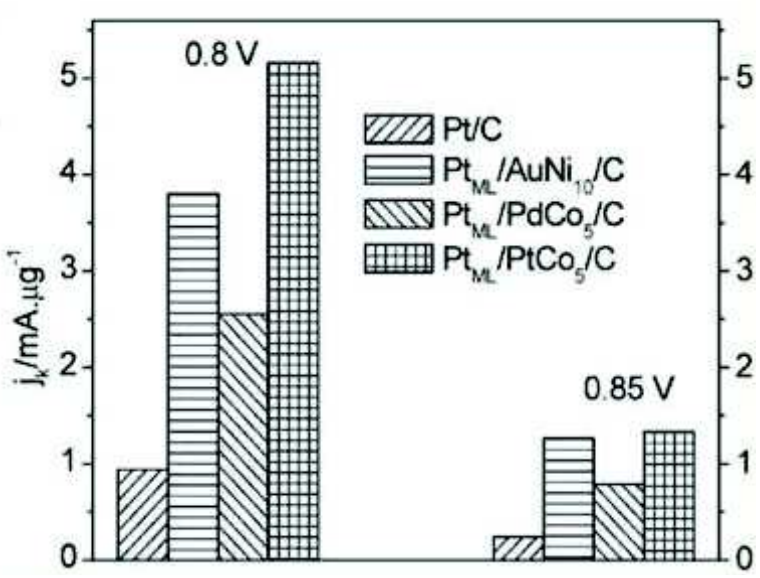


Figure I. 13 : Activité massique des différentes associations de monocouche de platine issu de [43].

Le même groupe évalue les performances d'un catalyseur constitué d'une monocouche de platine déposé sur un cœur constitué d'un alliage de Pd_3Fe. Ce catalyseur, déposé sur un noir de carbone, a une activité massique plus élevée qui est de 7 mA/µg de métal noble à 0,8 V [44].

La méthode de dépôt par réduction chimique consiste à réduire des sels de platine dans des solvants organiques ou aqueux à l'aide de nombreux agents réducteurs. Ils sont ensuite déposés sur des cœurs métalliques qui servent de catalyseur de croissance de la coquille. Plusieurs types de métal de cœur, de solvants et d'agents réducteur ont été testés[48,49].

Par exemple, cette méthode permet de synthétiser des couches de platine déposée sur un substrat composé d'un alliage de platine PtNi/C [49]. Elles sont obtenues à partir d'un substrat de PtNi/C traité à l'acide à 80°C, d'éthanol, de tétrachlorure de platine ($PtCl_4$) et d'acide L-ascorbique. Ce matériau noté Pt-PtNi/C est testé comme catalyseur de la réduction de O_2 et permet d'obtenir une activité massique de 0,2 mA/µg de platine à 0,9 V.

D'autres stratégies visent à complétement remplacer le platine des catalyseurs de la réduction de l'oxygène par l'utilisation d'autres matériaux. Les parties suivantes traitent de deux types de matériaux alternatifs au platine.

I.1.3.2 / Oxydes, nitrures, oxynitrures et carbonitrures de métaux de transition

Oxydes métalliques

Les oxydes de métaux du groupe IV comme le titane (Ti), le zirconium (Zr) ou l'hafnium (Hf) et du groupe V comme le vanadium (V), le niobium (Nb), ou le tantale (Ta) ont été étudiés comme catalyseurs de la réduction de l'oxygène car ils sont stables en milieu acide. Le principal problème de ces matériaux est leur faible conductivité électrique et leur manque de sites actifs pour l'adsorption de O_2 qui leur confèrent de faibles performances vis-à-vis de la réduction de O_2.

De nombreux efforts ont été menés afin d'améliorer leurs performances comme des **modifications de surface**, du dopage par un autre métal pour réaliser des **alliages** ou encore des synthèses de **nanoparticules hautement dispersées**[50].

Par exemple le groupe de Ota étudie des oxydes de zirconium, de cobalt ou encore de titane obtenus par pulvérisation cathodique sous atmosphère d'argon. Ces matériaux montrent une activité en réduction de O_2 ($E_{dép}$ ~ 0,8 V *vs.* ENH dans H_2SO_4 0,1 M à 1 mV/s) qui est attribuée à la modification de surface induite par la pulvérisation. Elle permet d'introduire des défauts dans la structure cristalline [52]. Une autre étude, menée par le même groupe, montre que des oxydes de titane contenant un pourcentage plus important de phase rutile, plan Ti(110), sont plus actifs que ceux constitués majoritairement d'autres plans cristallins [53]. Le potentiel de départ passe de 0,40 V *vs.* ENH à 0,70 V *vs.* ENH dans H_2SO_4 à 0,1 M à 5mV/s quand le plan Ti(110) est majoritaire.

L'équipe de Takasu ajoute du zirconium ou du tantale à des oxydes de titane par une méthode d'enduction par immersion (dip-coating) puis effectue un recuit entre 400 et 500°C sous air pour former des alliages binaires oxydés [54]. Ces oxydes binaires permettent d'arriver à des potentiels de départ de la réduction de O_2 de 0,86 V *vs.* ENH dans $HCLO_4$ 0,1 M à 5mV/s.

Une autre méthode consiste à réduire la taille des cristallites d'oxydes qui permet une augmentation du nombre de sites actifs, des défauts de surface et de la conductivité électrique. L'équipe de Seo[55] disperse des nanoparticules de tantale par une méthode de déposition potentiostatique sur des noirs de carbone. Les résultats montrent que les performances s'améliorent quand la taille des particules de TaO_x diminue. Pour les plus petites particules de 1 à 2 nm, le potentiel de départ de la réduction de O_2 ($E_{dép}$) est de 0,94 V *vs.* ENH alors que pour celles de taille supérieure à 10 nm, $E_{dép}$ est de 0,78 V *vs.* ENH dans H_2SO_4 à 5mV/s.

Nitrures et oxynitrures métalliques

En général l'activité des nitrures et des oxynitrures est plus faible que celle des oxydes. A ce jour et à notre connaissance un des nitrure les plus actifs en réduction de O_2, étudié par l'équipe de Isogai [56], est un composite de nitrure de Titane TiN sous forme de nanoparticules de 6 nm associé à des nanotubes de carbone. Le potentiel de départ se situe vers 0,70 V *vs.* ENH dans H_2SO_4 1M à 5mV/s.

Le dopage à l'azote d'oxydes métalliques mène à la formation d'oxynitrures. L'hybridation entre les atomes d'oxygène et d'azote[57]provoque une augmentation de la conductivité électronique du matériau et implique une augmentation de leurs performances catalytiques. Des oxynitrures à base de Ta, de Nb ou de Zr sous forme de couches minces sont obtenus en utilisant la méthode de pulvérisation magnétron radiofréquence sous atmosphère d'argon, d'oxygène et d'azote.

Par exemple, un oxynitrure de zirconium a une activité en réduction de O_2 avec un potentiel de départ d'environ 0,75 V *vs.* ENH dans H_2SO_4 à 0,1 M à 5mV/s [58].

L'équipe de Ota suggère qu'en plus du dopage à l'azote il est important de créer de défauts de surface pour augmenter l'activité de ce type d'électrocatalyseurs. Les oxynitrures peuvent aussi être obtenus par la nitruration d'un oxyde métallique sous atmosphère d'ammoniac à température élevée[59,60]. Par exemple, la synthèse d'un oxynitrure de tantale ($TaO_{0,92}N_{1,05}$) par recuit thermique d'une poudre d'oxyde de tantale Ta_2O_5 à 850°C sous ammoniac montre de bien meilleures performances en réduction de O_2 que le nitrure de tantale Ta_3N_5 avec des potentiels de départ respectifs de ~ 0,8 V *vs.* ENH et de 0,4 V *vs.* ENH dans H_2SO_4 0,1M à 5mV/s.

Carbonitrure métalliques

Plusieurs groupes étudient l'activité catalytique des carbonitrures de métaux de transition MCN (M=Fe,Co,Cr,Ta) [61,62] et se sont inspirés des bons résultats obtenus sur des matériaux à base de complexes métalliques de macrocycles carbonés et azotés. Les carbonitrures sont synthétisés sous forme de couche mince par pulvérisation cathodique avec des cibles de carbone et de métal sous atmosphère d'azote puis sont recuits. Il a été montré que leur activité en tant qu'électrocatalyseur augmente quand le pourcentage atomique d'azote introduit dans le matériau augmente jusqu'à 3%. Au-delà les performances restent stables, ceci est dû à la saturation des sites actifs de surface. Par exemple, des couches minces de carbonitrure de cobalt recuites à 1000°C dans N_2 atteignent des potentiels de départ supérieurs à 0,8 V *vs.* ENH dans $HCLO_4$ 0,1M à 5mV/s. Les mêmes potentiels de départ s'observent avec des couches minces à base de carbonitrure de fer.

Une oxydation partielle des carbonitrures peut mener à la formation de structures cœur-coquille avec un cœur en carbonitrure de métal de transition et une coquille d'oxyde.

Finalement les tendances générales des performances électrochimiques en milieu acide observées sur ce type de matériaux peuvent se classer comme il suit, du moins actif au plus actif : nitrures < carbonitrures < oxynitrures < oxydes < carbonitrures partiellement oxydés.

I.1.3.3 / Chalcogénures de métaux de transition

Un autre type de catalyseur de la réduction de l'oxygène est aussi largement étudié et concerne les matériaux à base de chalcogénures de métal. Ces études portent principalement sur les chalcogénures à base de Sélénium (Se) et de Soufre (S) depuis que N. Alonso-Vante et H. Tributsch ont découvert en 1986 que le $Ru_2Mo_4Se_8$ présente une activité en réduction de O_2 proche de celle du platine en milieu acide [63]. Plusieurs métaux peuvent former des chalcogénures avec les éléments du groupe 16 comme le soufre (S), le sélénium(Se) ou le tellure (Te) et présentent une bonne activité vis-à-vis de la réduction de l'oxygène.

Chalcogénures à base de métaux nobles

Les chalcogénures de Ruthénium (Ru) sont de loin les plus étudiés et peuvent être synthétisés à haute ou basse température. Initialement, la **synthèse à haute température** implique l'utilisation de Ru pur et d'éléments chalcogènes portés à haute pression et haute température, entre 1000 et 1700°C pour atteindre une phase de Chevrel [64]. Une phase de Chevrel est une série de chalcogénures de molybdène de formule générale $M_xMo_6X_8$ (avec M, un métal et X, un élément chalcogène). Compte tenu des

conditions extrêmes de ces synthèses, une **méthode à basse température** portant sur la co-réduction d'un chlorure de ruthénium et d'un oxyde de sélénium par $NaBH_4$ à 80°C a été développée [65]. Il est aussi possible d'obtenir des nanoparticules de Ru_xSe_y de 1,7 nm hautement dispersées sur un support de carbone par une simple synthèse micro-onde assistée par du polyol [66]. Le potentiel de départ en milieu H_2SO_4 à 0,5 M à 5 mV/s est proche de 0,9 V *vs.* ENH à 5mV/s pour ce catalyseur. L'augmentation des performances sur la base du potentiel de départ de ce type de matériaux est causée par la présence de sélénium. Il passe de 0,85 V *vs.* ENH à 0,91 V *vs.* ENH dans H_2SO_4 0,5 M à 5mV/s quand le pourcentage molaire de Se passe de 0 % à 14 %. Même si la présence de séléniure permet d'augmenter les performances électrochimiques par rapport aux nanoparticules de Ru seules, ces catalyseurs sont loin d'être aussi bon que le platine commercial et permettent d'obtenir des densités de courant de 0,5 mA/cm² à 0,75 V.

Chalcogénures sans métaux nobles

La famille des catalyseurs à base de chalcogénures de métaux non nobles comme le fer (Fe), le cobalt (Co) ou le nickel (Ni) est étudiée depuis plus de quarante ans [67,68]. Comparés aux catalyseurs décrits dans la partie précédente, ces derniers permettent d'utiliser des métaux plus abondants et moins chers. L'activité électrochimique de ces matériaux comme catalyseur de la réduction de O_2 est classée du plus actif au moins actif [69] selon l'évolution suivante : $M_xS_y > M_xSe_y > M_xTe_y$. Malgré les nombreux efforts de recherche pour développer ces catalyseurs, ils restent moins actifs que les Ru_xSe_y. Par exemple, un catalyseur de CoSe avec 67 % molaire en Se a un potentiel de départ inférieur à 0,8 V *vs.* ENH dans H_2SO_4 à 0,5 M à 10 mV/s.

Finalement les stratégies de développement d'électrocatalyseurs visant à diminuer le taux de platine ou à le remplacer par un métal moins noble se focalisent principalement sur :

- Le contrôle de la morphologie et de la taille des particules
- L'association du platine avec d'autres métaux par le biais d'alliages pour modifier les propriétés électroniques des matériaux
- L'importance dans certains cas de la présence d'un support de carbone poreux et conducteur pour augmenter l'accessibilité des sites de la réduction de O_2.

A ce jour et à notre connaissance, la meilleure alternative au platine pur est l'utilisation d'un alliage de platine binaire avec un métal de transition comme le nickel ou le cobalt [35,38].

Le second axe de recherche concerne l'élaboration de **matériaux principalement à base de carbone, sans platine ni métaux nobles** et font l'objet de la partie suivante.

I.2/ Electrocatalyseurs à base de carbone, d'azote avec ou sans fer comme électrocatalyseurs de la réduction de l'oxygène

Parmi les électrocatalyseurs sans métaux nobles de la réduction de l'oxygène étudiés actuellement par la communauté scientifique, les structures majoritairement à base de carbone, dopés d'un hétéroatome (le plus souvent l'azote) et incorporant ou pas un métal de transition ont retenu une attention particulière. Ces matériaux ont l'avantage d'être peu coûteux et ont une bonne activité et stabilité vis-à-vis de la réduction de l'oxygène.

Cet axe de recherche s'est développé grâce aux travaux de R. Jasinski [70,71] en 1964. Il reporte une activité significative en réduction de l'oxygène en milieu basique de complexes à base de phtalocyanine de cobalt (Figure I. 14). Ce type de complexe incorpore un site métallique lié à quatre atomes d'azote noté Métal-N_4. Cet article a permis pendant les quinze années suivantes de nombreuses publications sur la catalyse de la réduction de l'oxygène en milieu acide et/ou basique de macrocycles tétra azotés incorporant différents métaux de transitions (Co, Fe, Ni, Cu)[72–74].

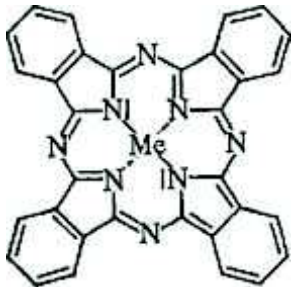


Figure I. 14 : Structure d'une phtalocyanine métallée (Me est un métal de transition pouvant être du cobalt, du fer, du nickel ou du cuivre entre autres) issu de [72].

Une dizaine d'années plus tard, en 1976, H. Janhke fut le premier à reporter une augmentation significative de l'activité et de la stabilité en réduction de O_2 de macrocycles métallés suite à un **traitement thermique** à 500°C sous N_2 [72]. En 1977, l'équipe de V.S. Bagotzky effectue un traitement thermique entre 800 et 900°C, sous différents gaz inertes, de macrocycles de cobalt imprégnés sur du charbon actif [75]. Ils notèrent que le recuit thermique permettait surtout d'augmenter la stabilité et non pas les performances électrochimiques. Dans leur travail, le catalyseur recuit à 800°C reste stable pendant plus de 1000 heures. Le même matériau recuit à 400°C n'est stable que pendant 150 heures. A partir de ces résultats, une étape de **recuit thermique à haute température apparait nécessaire pour augmenter les performances** des catalyseurs.

Par la suite, en 1989, E. Yeager et S. Gupta rapporte une activité équivalente à celle obtenue avec des macrocycles métallés, à partir de sel de cobalt (ou de fer). Ils montrent alors **qu'il n'est pas nécessaire d'avoir une molécule de départ contenant à la fois des atomes de carbone, d'azote et de fer pour l'obtention de catalyseur Fe/C/N**. Cette **avancée majeure est le point de départ du développement des approches qui suivront**. Les sels métalliques ont l'avantage d'être des composés moins chers et de plus petite taille que les macrocycles. Dans leur étude, le sel métallique est mélangé à un polymère, le polyacrylonitrile (PAN), puis imprégné sur un support de carbone. Le mélange précurseur est ensuite recuit thermiquement à 800°C sous argon. Ils observent la formation spontanée de sites actifs, notés MeNxCx se déroulant pendant la phase de refroidissement du recuit et ce sans destruction des sites

Métal-N_4 [76]. Il semble que la **condition nécessaire pour la formation de sites actifs** soit **la présence simultanée d'un précurseur de métal, d'une source d'azote et d'un précurseur de carbone pendant le recuit.** Récemment, certains groupes ont prouvé l'existence de la présence de sites de type MeNxCx, formés pendant l'étape de traitement thermique à haute température. Ces derniers sont en partie responsables de l'activité des électrocatalyseurs de la réduction de O_2. Les techniques de caractérisations de surface ou massique ont permis de mettre en évidence la nature de ces sites actifs et celles les plus couramment utilisées sont : la spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS), la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS, XANES et EXAFS), la spectroscopie Mössbauer et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Nous reviendrons sur cette dernière technique dans la partie I.2.3 de ce chapitre.

Une avancée significative a été atteinte en 2009 grâce à l'équipe de J.P. Dodelet [77]. Elle obtient des performances aussi bonnes que le platine pur de référence à partir de catalyseurs sans métaux nobles. Le catalyseur est obtenu à partir de carbone microporeux de grande surface spécifique dont les pores sont imprégnés d'un mélange de phénanthroline de fer et d'acétate de fer. Pour remplir les pores du support carboné, les précurseurs sont broyés à l'aide d'un broyeur à bille planétaire. Le mélange est ensuite recuit une première fois sous argon puis une seconde fois sous ammoniac, les deux recuits s'opérant à 1050°C. Ils montrent alors l'importance de la **présence de micropores** servant premièrement à incorporer les précurseurs en leur sein pendant l'étape de broyage et deuxièmement à la formation de sites actifs MeNxCx pendant l'étape de recuit. Grâce à la combinaison de ces deux étapes ils enregistrent **une amélioration d'un facteur 35 par rapport au meilleur catalyseur datant de 2008.** Toutefois, ils constatent des problèmes de transport de masse quand ils augmentent l'épaisseur de la couche active. Ils se caractérisent par une forte diminution de la densité de puissance dès que la densité de courant dépasse 0,1 A/cm² pour 0,9 V. Par ailleurs leur catalyseur montre une très faible durabilité d'environ 100 heures. Pour améliorer cela, en 2011, le même groupe remplace le carbone microporeux par des matrices métallo-organiques (MOF) [15]. Même si les performances sont fortement améliorées, le problème principal reste toujours lié à la faible durabilité de l'ordre de 100 heures.

Entre 2009 et 2011, des études menées par le groupe de P. Zelenay [78,79] montrent de grands progrès sur la durabilité de ces catalyseurs. Ils obtiennent une stabilité de plus de 700 h sur des tests en pile en milieu acide (PEMFC). Les catalyseurs testés sont obtenus à partir de sels de fer ou de cobalt, de polyacrylonitrile (PAN) et de noir de carbone microporeux traités à 900°C sous atmosphère inerte puis traités à l'acide. C'est le premier test en pile PEMFC stable pendant plus de 500 h sur ce type de catalyseurs. Toutefois cette valeur reste éloignée de la valeur ciblée par la DOE qui est de 5000 h.

Finalement, il ressort de cet historique bibliographique que les critères importants pour l'obtention de catalyseurs performants pour la réduction de l'oxygène sont :

- La présence d'un précurseur à base d'azote et d'un métal de transition
- La présence d'un précurseur de carbone ou d'un support carboné
- Une étape de traitement thermique à haute température sous Ar et/ou sous NH_3
- La nécessité d'avoir une grande surface spécifique dans le matériau
- La nécessité d'avoir un matériau avec une bonne conductivité électronique

I.2.1 / Synthèse d'électrocatalyseurs carbonés dopés à l'azote incorporant un métal de transition : Fe/C/N

Un état de l'art détaillé des dix dernières années sur ce type de matériaux est disponible dans plusieurs articles de revue récents[16,80–82]. Elle décrit la synthèse et les performances d'électrocatalyseurs sans métaux nobles à base de carbone dopés à l'azote incorporant ou non un métal de transition pour la réduction de l'oxygène en milieu acide. Dans cette partie, nous nous intéressons uniquement aux matériaux incorporant un métal de transition. Les deux métaux principalement étudiés sont le cobalt et le fer. Nous nous focaliserons tant que possible sur les structures à base de fer car c'est un métal produit en très grande quantité, très abondant sur terre et relativement bon marché[83]. Ce type de matériau est généralement nommé Fe/C/N. La Figure I. 15 résume les principaux précurseurs utilisés pour la synthèse des matériaux Fe/C/N, certains amenant uniquement de l'azote, du carbone ou du fer et d'autres combinant plusieurs de ces atomes.

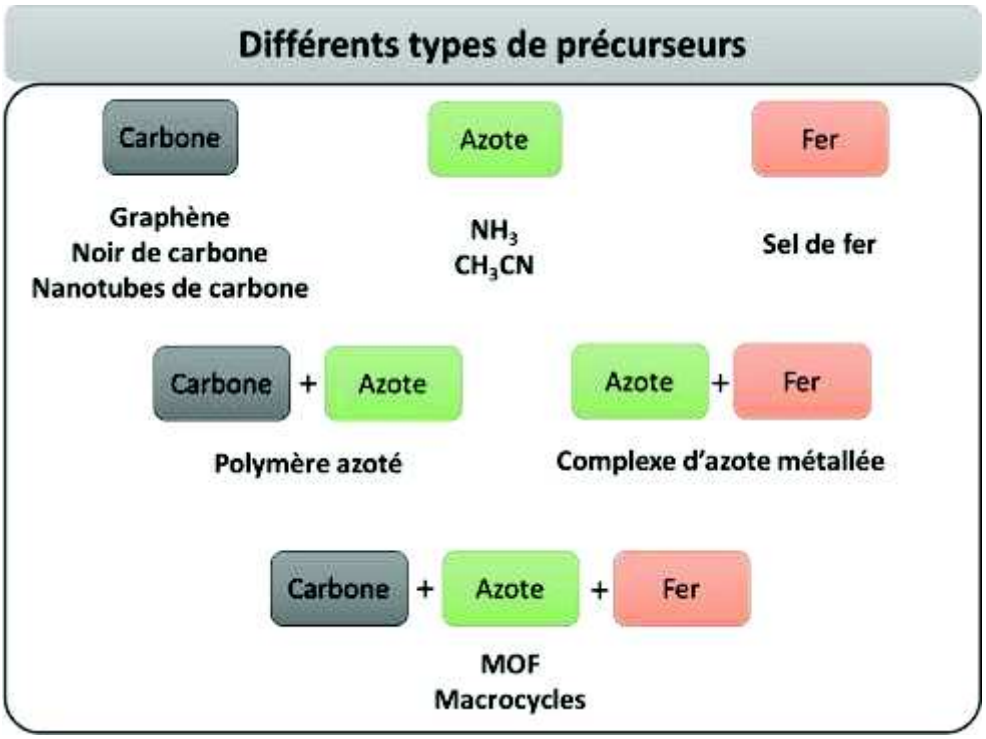


Figure I. 15 : Différents types de précurseurs pour la synthèse d'électrocatalyseur Fe/C/N [19].

Les principales méthodes de synthèses visent à incorporer des sites actifs dans la structure du matériau. Pour cela il est important d'obtenir de grandes surfaces spécifiques car les micropores sont le lieu de la formation de sites actifs. Ainsi la **surface développée** est un critère déterminant pour obtenir de bonnes performances en réduction de l'oxygène. En ce sens, les principales stratégies de synthèse utilisées pour créer des matériaux ayant une grande surface spécifique incorporant des sites actifs sont décrites dans la suite de ce manuscrit. Ces stratégies sont détaillées dans un chapitre d'un livre portant sur les traitements thermiques et écrit par F. Jaouen[19]. Elles impliquent des traitements thermiques à différentes étapes de la synthèse, l'utilisation de différents types de précurseur ou encore l'utilisation de support sacrificiel pour former au préalable des porosités.

I.2.1.1 / Synthèse utilisant des macrocycles azotés métalliques

Comme nous l'avons indiqué plus haut, l'utilisation de macrocycles métallés tétra azotés (Métal-N_4) pour l'obtention de catalyseurs de la réduction de O_2 a débuté avec les travaux de R. Jasinski en 1964. Ils sont obtenus à partir des structures à base de carbone insérant des atomes d'azote en configuration pyrroliques. Les macrocycles tétraazotés les plus utilisés pour la synthèse de catalyseur Fe/C/N sont des porphyrines et des phtalocyanines dont les structures sont données dans la Figure I. 16 suivante.

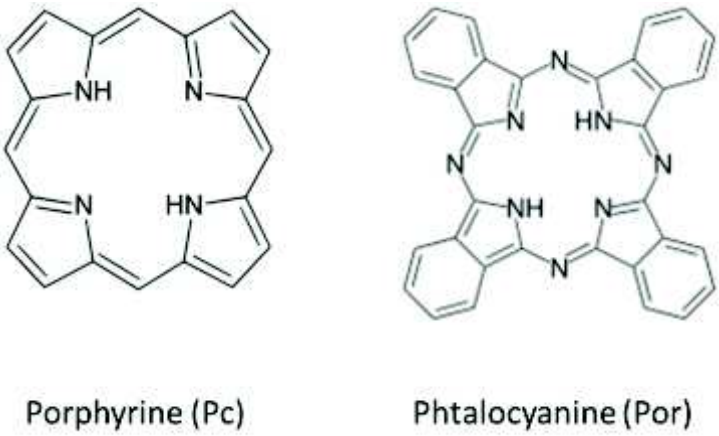


Figure I. 16 : Structures des macrocycles azotés les plus utilisés.

Ces structures peuvent facilement complexer un métal de transition pour former des sites de coordination plans notés Métal-N_4. Ces complexes sont généralement utilisés comme tels ou associés à un support carboné puis sont recuits à haute température (>800°C) pour obtenir des catalyseurs Fe/C/N. L'utilisation de fer permet d'obtenir les meilleures performances sur la base de test en pile comparées par exemple au Cobalt ou au Cuivre. (Figure I. 17)

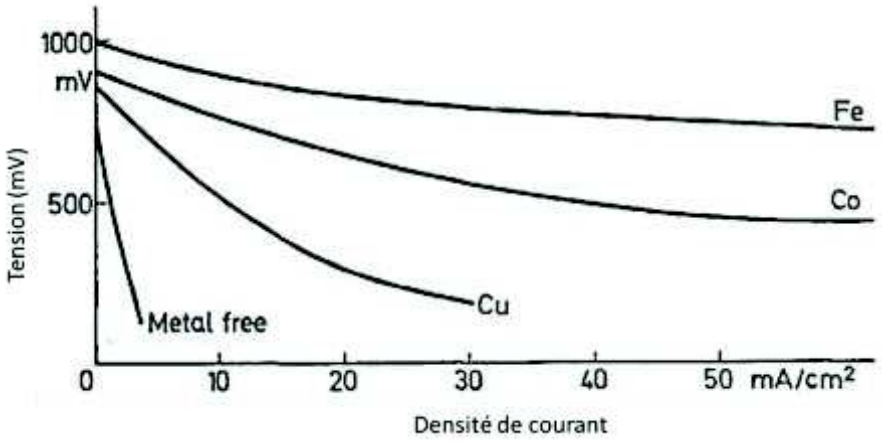


Figure I. 17 : Activité de phtalocyanines polyuriques avec différents centres métalliques issu de [72].

J. A. R van Venn et C. Visser reportent en 1979 l'activité de différentes phtalocyanines métallées recuites entre 300 et 800°C imprégnées sur un charbon actif de grande surface spécifique (1800 m^2/g). La stabilité de tous ces matériaux augmente après une température de recuit de 800°C [84] et les performances sont les meilleures pour l'utilisation de fer.

En 1996, l'équipe de G. Lalande étudie les performances d'une FePc tétracarboxylique supportée sur du carbone (FePcTc/C) et celle d'une d'une FePc imprégnée sur du noir de carbone (FePc/C) recuite sous argon à des températures entre 100°C et 1100°C [85]. Les matériaux ayant de bonnes performances électrochimiques et pour lesquels ces dernières restent stables dans le temps, sont ceux recuits à des températures supérieures à 900°C. Toutefois les performances sont faibles et inférieures à 1 A/cm² à 0,6 V. A ces températures, il n'y a pas de différence entre l'utilisation de FePc ou la FePcTc. A 900°C les sites Fe-N_4 initialement présents se décomposent totalement pour former d'une part des particules inorganiques de fer et d'autre part un réseau carboné incorporant des atomes d'azote. Ils pensent comme l'équipe de Yeager que les sites actifs sont dus à la dissolution du fer inorganique au contact de l'électrolyte acide. Ces ions fer peuvent ensuite se chélater sur les sites azotés formés pendant le recuit.

L'équipe de C. Ménard, étudient des porphyrines de fer [86] adsorbées sur des support de carbone et traitées thermiquement sous ammoniac à 900°C. Ils montrent que le paramètre le plus important pour l'obtention de meilleures performances est la quantité d'azote en surface du matériau. Toutefois leur performance en test en pile est faible et de l'ordre de 0,1 A/cm² à 0,6 V.

Il existe des alternatives à l'utilisation de macrocycles azotés qui ne montrent finalement pas de très bonnes performances. Ces structures sont chères et ont un large encombrement stérique. Il est difficilement envisageable de les combiner à un support de carbone poreux pour les incorporer dans les pores de ces derniers.

I.2.1.2 / Synthèse à base de petites molécules, de polymères ou de ligands azotés

I.2.1.2.1 / Synthèses utilisant de petites molécules ou de ligands azotées

La **cyanamide** ($N\equiv C\text{-}NH_2$) est largement utilisée comme **précurseur azoté** pour la synthèse de Fe/C/N. Cette petite molécule contenant une fonction nitrile et une fonction amine à l'avantage d'être solide à température ambiante avec un faible point de fusion de 44°C. Son utilisation a d'abord été rapportée par le groupe de P. Zelenay en 2008 [87] puis par d'autres groupes de recherche [88,89]. Typiquement dans cette approche, un sel de fer, de la cyanamide et un noir de carbone (préalablement oxydé par un traitement à l'acide nitrique) sont mélangés ensemble à 80°C. Le mélange de précurseurs, remis à sec, est ensuite recuit deux fois sous N_2 ou sous Ar à la même température (typiquement entre 600 et 1100°C). Entre chaque recuit, une étape de lavage à l'acide sulfurique est réalisée pour retirer le métal en excès.

De très bonnes performances sont enregistrées pour des recuits à 900°C, avec par exemple un potentiel de départ de 0,83 V *vs.* ENH ($HCLO_4$ 0,1 M à 5mV/s) et des densités de courant de 0,32 et 0,46 A/cm^2 à 0,65 V. Les 70% de perte de masse suite au recuit à 650°C sont attribués à l'évaporation de la cyanamide. La petite taille de la cyanamide permet de la combiner avec des précurseurs de fer (sel de fer) pour remplir les porosités d'un noir de carbone microporeux de grande surface spécifique (1380 m²/g)[89]. Le mélange est ensuite recuit sous argon et/ou sous ammoniac. Des bonnes performances (0,9 à 1 A/g à 0,9 V) sont obtenues suite à un unique recuit sous argon pendant 30 minutes.

L'utilisation de **ligands azotés** pouvant complexer des métaux de transitions est une des approches les plus utilisés pour la synthèse spontanée en milieu liquide de Fe/C/N. Le métal et l'azote forment ainsi des sites de coordination non planaires de type Métal-N_4 ou Métal-N_6 comme dans le cas des macrocycles.

Parmi eux, les complexes de fer avec un ligand **d'éthylènediamine** (Figure I. 18) sont largement étudiés par la communauté scientifique[90,91]. Des performances de 0,5 A/cm² à 0,5 V [91] sont obtenues sur la base de tests en pile en utilisant ces complexes et des silices mésoporeuses comme support sacrificiel pour créer de la porosité. La méthode avec des silices mésoporeuses sera expliquée par la suite.

Un autre ligand largement utilisé est la **1-10-phénanthroline (1-10-phen)** (Figure I. 18). Sa structure hétérocyclique incorporant deux azotes en configuration pyridinique fait de lui un ligand bidenté, qui permet de former des complexes très stables avec la plupart des cations métalliques. L'utilisation de ligand (phen) a débuté en 2002 par l'équipe de P. Bogdanoff [92,93]. Son travail met en jeu le complexe $Fe(phen)_3$ obtenu à partir d'un sel de fer et de **1-10-phen** en milieu aqueux. Il est ensuite imprégné sur un noir de carbone poreux puis recuit sous atmosphère d'argon ou d'ammoniac à 900°C. Le catalyseur final obtient des performances électrochimiques de 5 mA/cm² à 0,7 V. En 2009 le groupe de J.P Dodelet utilise la même méthode en y ajoutant une étape de broyage permettant d'incorporer le complexe dans les pores du support de carbone. Ils obtiennent ainsi de bonnes performances [77] de 20 à 25 mA/cm² à 0,9 V. La même synthèse est réalisée en remplaçant la **1-10 phen** par de la cyanamide mais les performances obtenues sont légèrement moins bonnes [89] avec une activité massique de 1 A/g à 0,9 V. La **1-10 phen** résiste mieux à la décomposition thermique, ce qui permet de garder 20% de carbone dopé à l'azote jusqu'à des températures de 1000°C alors que la totalité de la cyanamide se décompose à 700°C. Le second recuit sous NH_3 est donc inutile dans le cas d'utilisation de cyanamide car les micropores de noir de carbone remplis par cette dernière sont déjà pleinement accessibles après le premier recuit sous argon.

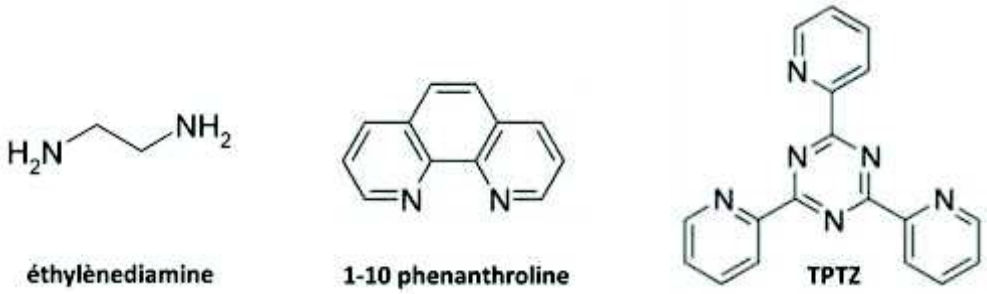


Figure I. 18 : Formule semi-développée des principaux ligands azotés.

L'utilisation de **ligands tridentés** comme le 2,4,6-tri-(2'-pyridyl)-s-triazine (TPTZ) (Figure I. 18) permet de former un complexe très stable avec le fer : $Fe(TPTZ)_2$. Dans ce dernier, chaque centre métallique est lié à six atomes en configuration pyridinique. En plus des trois atomes d'azote liés au fer, chacune des molécules de TPTZ possède trois atomes d'azote supplémentaires permettant de doper la structure carbonée. Ce type de ligand est étudié par le groupe de Zhang depuis 2008 [94]. Il obtient un catalyseur après une étape de recuit d'un mélange précurseur d'un sel de fer, de TPTZ et d'un noir de carbone. Les performances électrochimiques ne sont pas aussi bonnes que celles des meilleurs catalyseurs Fe/C/N et se situent vers 50 mA/cm² à 0,6 V.

D'autres **précurseurs contenant des azotes en configuration de type pyridine** (un cycle à six carbones), comme la mélamine, la bipyridine, la pyrazine et la purine (

Figure I. 19 b) ont été étudiés par le groupe de S. C. Barton [95,96]. Le précurseur azoté est mélangé à un acétate de fer puis à un noir de carbone. Le mélange de précurseur est introduit dans une ampoule en verre sous vide et chauffé à 800°C sous N_2. Le confinement des gaz chargés en azote permet d'obtenir des matériaux avec de fortes teneurs en azote et de grandes surfaces spécifiques comprises entre 800 à 1200 m²/g. Ces quatre différents précurseurs qui ont un rapport N/C allant de 0,2 à 2 (

Figure I. 19 b) ont été introduits en quantités choisies afin d'obtenir une teneur atomique finale en azote dans les catalyseurs Fe/C/N de 6,3 $\%_{at}$. Quand l'activité du catalyseur est mise au regard du rapport N/C il est clair que les résultats sont meilleurs pour le précurseur ayant le rapport N/C le plus élevé : la mélamine (

Figure I. 19 a) et c)) qui permet d'obtenir une activité massique de 6 mA/mg à 0,8 V et une faible densité de courant située entre 0,1 et 0,2 A/cm² à 0,6 V.

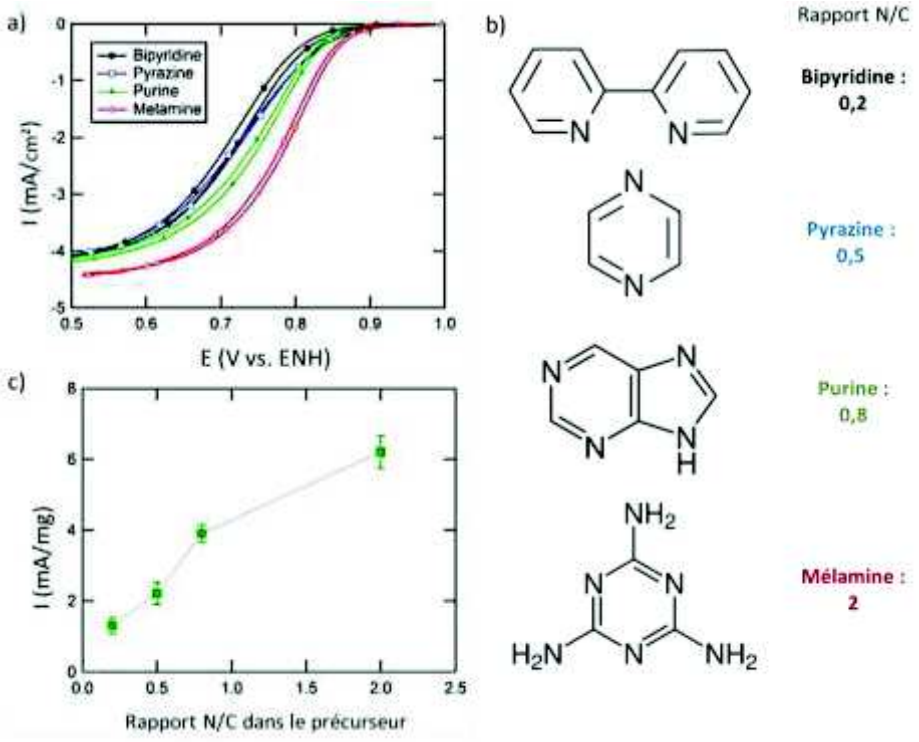


Figure I. 19 : a) Réduction de l'oxygène en milieu acide avec RDE des catalyseurs à base de précurseurs azoté de type pyridinique b) Formules semi développées des quatre précurseurs azotés et leur rapport N/C c) Densité de courant à 0,8 V vs. ENH en fonction du rapport N/C dans le précurseur azoté issu de [95].

L'étude de **précurseurs azotés d'origine biologique** comme des aminoacides ou des bases nucléiques (adénine et guanine) associées à des glucoses (source de carbone) a été conduite par l'équipe de Maruyama[97]. Les catalyseurs Fe/C/N obtenus à la suite d'un recuit sous argon à 1000°C sont très graphitiques et ont des performances notables en réduction de O_2 avec un potentiel de départ de la réduction située vers 0,8 V *vs.* ENH (milieu $HClO_4$ 0,1 M à 10 mV/s). Toujours en s'inspirant de molécules biologiques, la même équipe étudie l'utilisation d'hémoglobine animale [98] . Ce précurseur de métal et d'azote peut être considéré comme un complexe Fe-N_4. En effet dans le vivant, les

macrocycles métallés à base d'azote permettent aux organismes de se fournir en énergie par un processus de respiration cellulaire[99].

I.2.3.1.2 / Monomères et Polymères azotés

De nombreux polymères ou de monomères à base d'azote sont largement utilisés comme précurseurs azotés et carbonés de synthèse des matériaux Fe/C/N. Il est possible d'utiliser un polymère déjà formé ou d'en préparer un au cours de la synthèse à partir d'un monomère donné.

Cette approche s'est développée en 2007 grâce aux travaux de l'équipe de T. E. Wood [100] qui reporte la synthèse de catalyseurs impliquant l'utilisation de monomères de nitro-aniline polymérisés *in situ* avec un chlorure de fer. Le mélange est recuit une ou plusieurs fois sous ammoniac. Pour la première fois on observe pour les catalyseurs Fe/C/N un potentiel de départ élevé de 0,97 V *vs.* ENH avec une densité de courant de 10 à 15 mA/cm² à 0,8 V. Ce résultat a mené à de nombreuses améliorations tant sur les performances que sur la durabilité de ce type de catalyseurs.

Depuis 2008 le groupe de P. Zelenay [78,79,101] a largement étudié l'utilisation de **polyaniline (PANI)** comme précurseur amenant à la fois du carbone et de l'azote. Le PANI est un polymère aromatique qui peut se présenter sous trois formes d'oxydation différentes (Figure I. 20) : leucoéméraldine (forme réduite), éméraldine (intermédiaire) et la pernigraniline (forme oxydée). Ces trois différentes formes de PANI intègrent des fonctions amine ou imine qui lient les cycles aromatiques entre eux.

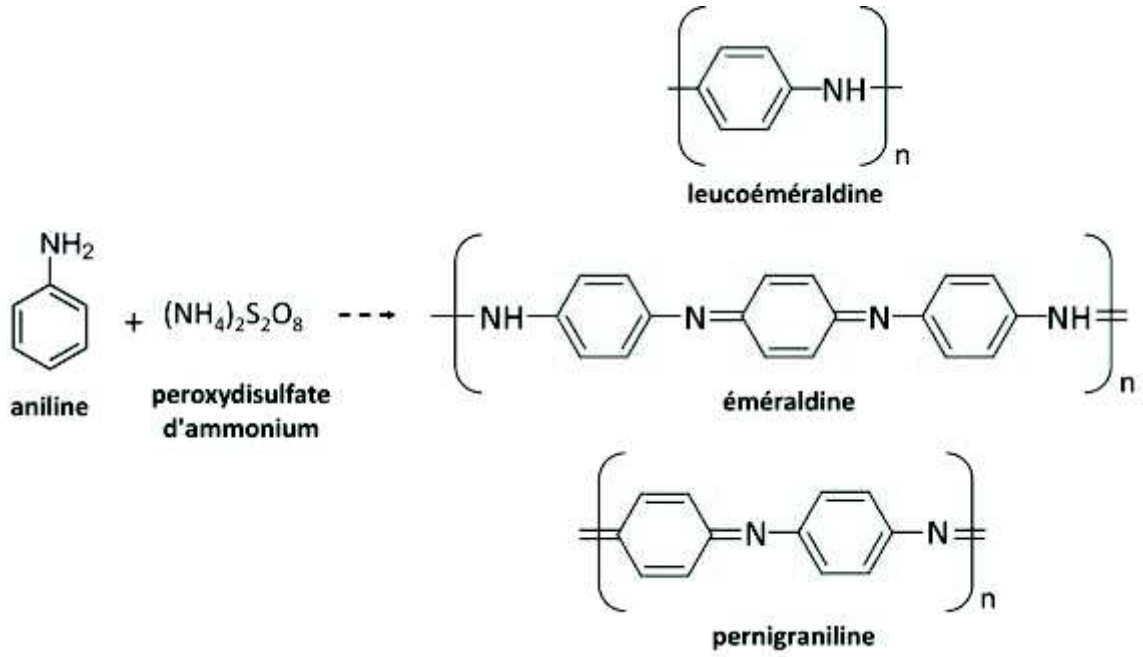


Figure I. 20 : Schématisation de la polymérisation de l'aniline par l'APS pour donner les trois formes de PANI.

L'approche générale de synthèse consiste à polymériser *in situ* l'aniline par un oxydant fort (le peroxodisulfate d'ammonium (APS) ou de l'eau oxygénée) sur un support de carbone conducteur électronique comme par exemple des noirs de carbone (950 m²/g) ou des nanotubes de carbone (250 m²/g). Après la polymérisation, un sel de fer est ajouté et un premier recuit entre 700 et 1000°C sous

atmosphère inerte est réalisé. Le matériau est ensuite lavé à l'acide puis recuit une seconde fois dans les mêmes conditions.

L'étape de lavage à l'acide permet d'éliminer les phases minérales formées pendant le premier recuit. Ici, la surface spécifique du support carboné n'a pas d'influence sur les performances et la durabilité du catalyseur. Les sites actifs créés après le recuit sont très probablement intégrés dans la structure de carbone du PANI et non pas dans le support de carbone.

Pour déterminer la température optimale de recuit, il faut regarder la décomposition thermique du PANI. Il se décompose à partir de 600°C et les nanofibres se transforment en fibres de plus en plus fines et graphitiques jusqu'à des températures de 900°C, puis à 1000°C la morphologie est totalement modifiée (Figure I. 21). Les meilleures performances sont obtenues pour des recuits à 900°C avec une densité de courant de 50 mA/cm² à 0,8 V.

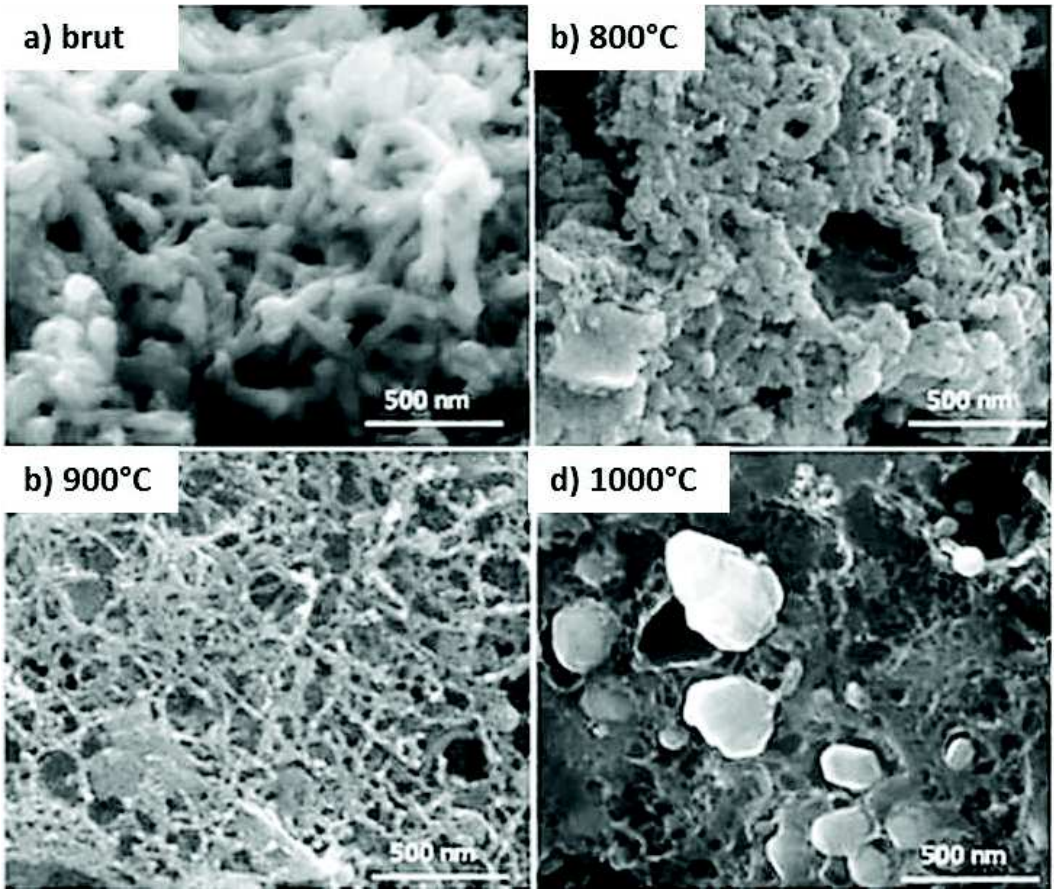


Figure I. 21 : Clichés MEB du PANI brut a) et recuit à 800°C b) 900°C c) et 1000°C d) issu de [102].

L'utilisation de précurseurs polymériques est une approche originale et encore porteuse de nombreuses publications aujourd'hui. Elle a permis aux équipes de M. Chokai et de Y. C. Wang de développer les meilleurs électrocatalyseurs Fe/C/N connus à ce jour et disponibles dans la littérature. Le détail de la synthèse et les performances électrochimiques de ces derniers sont donnés dans les deux paragraphes suivants.

L'équipe de Wang synthétise des Fe/C/N actifs à partir d'un poly-m-phénylènediamine (PmPDA) déposé sur un noir de carbone en présence de $FeCl_3$. Brièvement, la méthode consiste à oxyder la surface du noir de carbone (NC) par un groupement hydrophile de sulphophényl (-Ph-SO_3). Le noir de carbone modifié est recouvert de PmPDA et par une polymérisation oxydante du monomères m-PDA par $(NH_4)_2S_2O_8$. Le NC/PmPDA associé à du $FeCl_3$ est ensuite recuit sous argon une première fois, il est ensuite lavé à l'acide, puis il est recuit une seconde fois dans les mêmes conditions. La température de recuit est testée entre 600 et 1000°C et les meilleures performances sont obtenues pour des recuits à 950°C (90 mA/cm² à 0,8 V), conditions pour lesquelles le matériau développe une surface BET de 650 m²/g [103]. Dans une autre étude, la substitution de $FeCl_3$ par $Fe(SCN)_3$ permet de doubler les performances électrochimiques et de passer d'environ 100 mA/cm² à plus de 200 mA/cm² à 0,8 V. Ce résultat est attribué au dopage de la structure Fe/C/N par des atomes de soufre et à l'augmentation de la surface spécifique à 750m²/g [104].

Enfin, le groupe de Chokai [105] obtient des systèmes stables pendant plus de 400 heures à 0,8 V *vs.* ENH avec de très bonnes densités de courant de 200 mA/cm² à 0,8 V. Le catalyseur testé à la cathode de la pile est obtenu avec du polyacrylonitrile (PAN) et du $FeCl_2$ avec un pourcentage massique en fer de 0,3 %. Ce mélange PAN/$FeCl_2$ est recuit à 600°C sous N_2 pour la carbonisation, broyé avec un broyeur à bille, puis de nouveau recuit pendant une heure sous ammoniac à 1000°C pour activer le catalyseur. Un des avantages du PAN est qu'il contient plus d'azote que le PANI (26% massique contre 15% massique). Il est aussi plus résistant à la décomposition thermique.

I.2.1.2/ Synthèse de matériaux Fe/C/N avec support de carbone sacrificiel

I.2.1.2.1 / Synthèse avec silice mésoporeuse fumée

Pour un meilleur contrôle de la morphologie de la porosité des catalyseurs Fe/C/N certains groupes utilisent des **silices fumées poreuses (150 m²/g)** qui servent de supports sacrificiels. Elles permettent de former des catalyseurs de grande surface spécifique entre 600 et 1200 m²/g après une étape de recuit thermique.

Le groupe de P. Atanassov travaille avec ce type de support depuis 2008 [106–111]. Ils imprègnent des porphyrines de fer sur des silices fumées. Le mélange est ensuite remis à sec et traité entre 500 °C et 700 °C sous N_2. La silice est enfin dissoute dans du KOH ou du HF pour obtenir des structures creuses (Figure I. 22) de grande surface spécifique (600 m²/g). La densité de courant sur ce catalyseur est de 100 mA/cm² à 0,6 V.

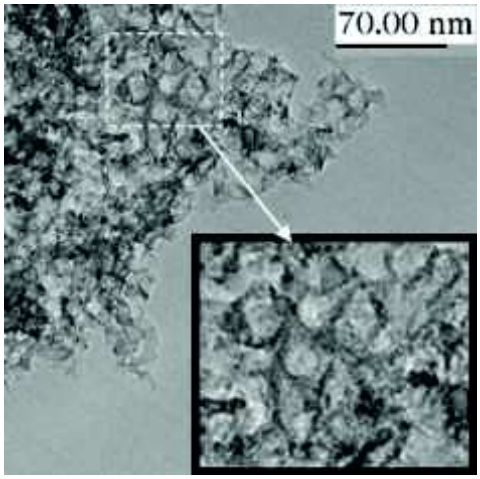


Figure I. 22 : Cliché MET d'une tétraphenyl porphyrine recuite à 700°C sur silice fumée et lavée au KOH [106].

En remplaçant la porphyrine de fer par un mélange de sel de fer et de l'aminoantipyrine ($C_{11}H_{13}N_3O$)[107,111] le même groupe voit les performances en RDE du catalyseur augmenter avec une densité de courant de 165 mA/cm² à 0,8 V *vs.* ENH. Récemment [109] de bonnes performances sont obtenues avec des matériaux de grandes surfaces spécifiques (600 m²/g) et dont la densité de courant est de 700 mA/cm² à 0,6 V et de 120 mA/cm² à 0,8 V. Le catalyseur est obtenu à partir de carbendazime, de nitrate de fer et d'une silice fumée sacrificielle. Le mélange est ensuite recuit sous argon à 800°C, lavé par un mélange HCl/H_2SO_4 puis lavé par de l'HF pour retirer la silice. Un dernier traitement thermique est effectué sous ammoniac à 800°C.

D'autres groupes comme l'équipe de J.R Dahn [13,112] utilise aussi cette méthode pour imprégner une silice mésoporeuse par du pyrrole et un sel de fer. Le pyrrole se polymérise par une vapeur de HCl puis le tout est recuit sous argon entre 800 et 1100°C. Après l'élimination de la silice, ils obtiennent des matériaux ayant des surfaces spécifiques comprises entre 670 m²/g et 1030 m²/g. Ce type de catalyseur est testé par plusieurs laboratoires [113] et il en ressort que les meilleurs catalyseurs sont ceux obtenus avec une étape de recuit sous ammoniac.

Un autre groupe obtient des surfaces spécifiques encore plus grandes grâce à la méthode de dépôt par spray pyrolyse ultrasonique pour disperser un mélange de précurseur de fer, de polypyrrole et de silice poreuse. Cette méthode permet de former des particules entre 200 et 2000 nm de diamètre. Après avoir retiré la silice, ces matériaux ont une très grande surface spécifique de 1260 m²/g [114] mais leur densité de courant est vraiment très basse de 20 mA/cm² à 0,6V.

L'équipe de B. N. Popov [115] obtient une densité de courant d'environ 400 mA/cm² à 0,6 V grâce à l'utilisation d'un mélange d'acétate de fer, de PAN et de silice mésoporeuse.

Finalement, même si le contrôle de la morphologie des pores des catalyseurs Fe/C/N peut se faire facilement avec cette méthode, elle ne permet pas d'obtenir des performances suffisantes en réduction de O_2 en milieu acide. Elles se situent en dessous de l'objectif fixé par la DOE qui est de 300 mA/cm² à 0,8 V. Ceci a été attribué à l'étape de lavage finale qui détériorerait les sites actifs FeNxCx.

I.2.1.2.2 / Synthèse à partir d'un agent moussant

Pour obtenir de grandes surfaces spécifiques, des agents moussants peuvent être utilisés. Les plus employés sont les oxalates (C_2O_4) métalliques (Fe, Co, Ni, Sn). Cette stratégie a d'abord été développée par l'équipe de H. Tributsch en 2004[116]. Leur travail implique le traitement sous argon d'un oxalate de fer et d'une porphyrine de cobalt (tétraméthoxyphénylporphyrines de cobalt notée CoTMPP). Le principe de la formation de structures poreuses est basé sur la température de décomposition de l'oxalate (200°C) qui est plus basse que celle du TMPP-Co (450°C). Le dégagement de CO_2 permet de former un substrat poreux et d'augmenter sa surface spécifique. Elle passe d'une valeur initiale de 180 m²/g à des valeurs comprises entre 250 et 850 m²/g [117]. Plusieurs métaux ont été testés et l'oxalate d'étain permet d'obtenir les plus grandes surfaces spécifiques (850 m²/g). C'est la dernière étape de lavage à l'acide qui permet d'éliminer l'oxalate et de créer des porosités (Figure I. 23).

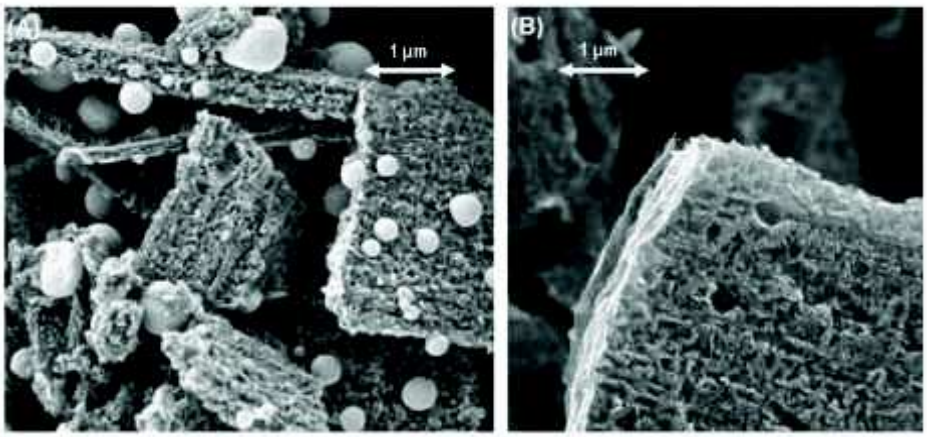


Figure I. 23 : Cliché MEB SnC2O4-CoTMPP avant lavage acide a) et après le lavage acide b) issu de [117].

L'activité en réduction de O_2 mesurée par RDE dans H_2SO_4 0,5 M est plus élevée pour SnC_2O_4 / CoTMPP ou FeC_2O_4 / CoTMPP avec une activité massique d'environ 5 A/g à 0,8 V *vs.* ENH.

Une série de catalyseurs a été obtenue selon la même méthode en ajoutant un précurseur soufré à un mélange d'oxalate de fer et de Cl-FeTMPP. Le mélange est traité sous N_2 à 800 °C, lavé à l'acide et soumis à divers post-traitements [118]. L'utilisation de soufre permet d'améliorer l'efficacité du lavage à l'acide. Ces catalyseurs montrent une activité plus élevée que ceux cités dans le paragraphe précédent avec une activité massique de 10 à 18 A/g à 0,8 V *vs.* ENH. La performance en test en pile du catalyseur obtenue à partir d'oxalate de fer, de FeTMPP et de soufre est de 350 mA/cm² à 0,6 V. Un travail récent a ensuite étudié l'effet d'un second traitement thermique sur les performances du catalyseur [119]. Une deuxième étape de recuit sous NH_3 à 800 °C améliore l'activité vis-à-vis de la réduction de O_2 mesurée dans RDE. Elle passe de 1 à 15-30 A/g à 0,75 V par rapport à ENH. Suite à des caractérisations par Mössbauer, il s'avère que ces améliorations ne sont pas dues à la présence de soufre mais plutôt à une augmentation de la surface spécifique due au traitement sous ammoniac.

I.2.2.2.3/ Synthèse à partir de MOF

Une autre approche, plus récente, visant à augmenter la porosité des matériaux Métal/C/N consiste à utiliser des matrices organométalliques (MOF pour Metal Organic Framework). Ces composés sont volatils et se décomposent thermiquement. Leur température de décomposition dépend du métal qui les constitue. Ils sont donc utilisés comme support sacrificiels.

En 2010 le groupe de D. J. Lui reporte l'intérêt de l'utilisation de ces MOF pour la synthèse de Me/C/N [120–122]. Les principaux avantages des MOFs sont : leur grande densité de sites FeNx, qui permet un contrôle de la chimie de coordination avant l'étape de traitement thermique, et aussi la possibilité de contrôler la répartition des centres métalliques dans leur structure. Les MOFs peuvent être synthétisées pour être totalement microporeuses (micropores < 2 nm) ce qui est un avantage pour l'activité des catalyseurs Fe/C/N [123]. Une classe particulière de MOF est très étudiée : les ZIF (Zeolitic Imidazolate Framework en anglais) qui contiennent des ligands imidazolates. Ces derniers sont source d'azote et permettent de complexer des métaux de transitions. La structure d'un cobalt pyramidal complexé par un ZIF est donnée en Figure I. 24.

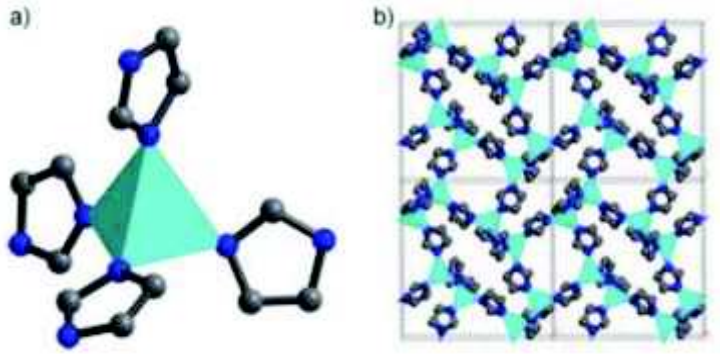


Figure I. 24 : a) Structure locale de la complexation de centres Métal-N4 b) Structure du réseau selon la direction (100) (turquoise : métal / bleu foncé : azote / gris : carbone) issu de [121].

Ce type de catalyseur permet d'obtenir, après un traitement thermique à 750°C sous atmosphère inerte, de bonnes performances électrochimiques avec un potentiel de départ de la réduction de O_2 de 0,83 V *vs.* ENH dans un milieu $HClO_4$ de 0,1 M. Leur surface spécifique est de 200 à 400 m²/g. La teneur importante en métal, ne permet pas d'obtenir des activités proches des catalyseurs de référence.

Parallèlement l'équipe de J.P. Dodelet étudie des catalyseurs Fe/C/N à base de ZIF de zinc recouvertes d'une fine couche de phénanthroline de fer [15]. Contrairement à l'utilisation de cobalt ou de fer, le zinc ne catalyse pas la graphitisation du carbone et peut-être facilement retiré grâce à son « faible » point d'ébullition à 907°C, largement atteint pendant l'étape de recuit sous ammoniac. Ce même groupe obtient alors des performances jusqu'alors jamais observées avec des densités de courant dépassant plus de deux fois les meilleurs catalyseurs Fe/C/N (1120 A/g à 0,8 V). Ce dernier est obtenu grâce à un broyeur à bille permettant d'incorporer un mélange d'acétate de fer et la 1-10 phénanthroline dans les pores d'une ZIF à base de zinc. Le catalyseur est ensuite recuit à 1050°C sous argon puis à 950°C sous ammoniac. La transformation du ZIF pendant le recuit permet d'obtenir des nanostructures de carbone dopées à l'azote avec des surfaces spécifiques de 1000 à 1100 m²/g constituées de micropores pour des teneurs en azote de 5% atomique. Une image MEB de ce catalyseur est donné en Figure I. 25.

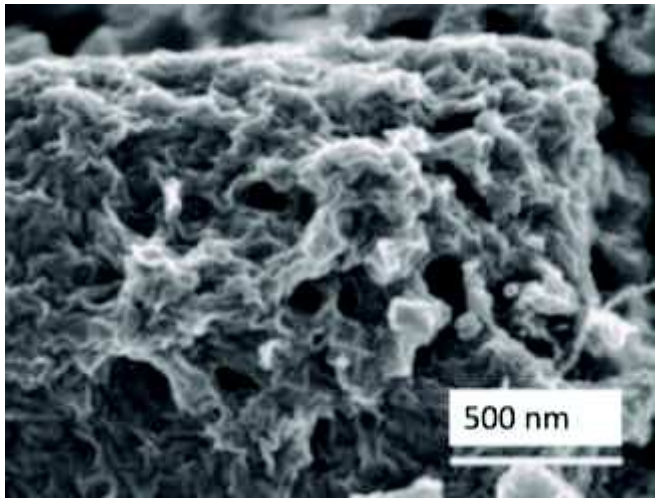


Figure I. 25 : Cliché MEB du catalyseur Fe/C/N optimisé à base de ZIF de Zinc issu de [15].

Des tests en piles ont été conduits selon la procédure préconisée par la DOE (1 bar de H_2/O_2) et ces catalyseurs ont une activité volumique de 230 A/cm^3 à 0,8 V très proche de la valeur cible de 2015 fixée à 300 A/cm^3. Les bonnes performances sont attribuées à la plus faible profondeur des micropores qui limite les problèmes de transport de masse [77]. Cependant ces catalyseurs montrent de très faible stabilité dans le temps et leur performance diminue après 100 heures de fonctionnement. L'utilisation d'autres précurseurs de fer a été testé pour augmenter la stabilité mais sans réelles améliorations. Il semblerait que l'augmentation de la température du recuit sous argon de 1050 à 1150 °C permette une augmentation de la stabilité des performances de ces catalyseurs. Elle permet en effet de diminuer de plus de 30% la teneur en hétéroatome (O et N). Ce qui contribue à réduire le caractère hydrophile du matériau et diminue ainsi la possibilité de « noyer » les sites actifs contenus dans les micropores par la formation d'eau [124].

I.2.1.3 / Synthèse à partir de précurseurs azotés gazeux

Enfin, une dernière approche pour la synthèse de catalyseur Fe/C/N actifs en réduction de O_2 consiste à utiliser l'ammoniac, non plus comme atmosphère réductrice pour les traitements thermiques, mais, comme précurseur de synthèse à base d'azote en lui-même. L'avantage des précurseurs azotés en phase gazeuse est leur petite taille et la flexibilité apportée sur le contrôle de la composition finale en azote dans le matériau grâce à la composition du gaz, la pression et la température de recuit. Les deux gaz à base d'azote les plus utilisés sont l'acétonitrile (CH_3-C≡N) contenant une fonction nitrile et l'ammoniac (NH_3) contenant un grand pourcentage d'azote sans atome de carbone. Ces gaz sont suffisamment petits pour doper à l'azote les pores des structures carbonées sans les bloquer.

L'utilisation d'acétonitrile est d'abord reportée par le groupe de G. Lalande[125]. Il utilise un ferrocène polyvinylique adsorbé sur un noir de carbone. Le mélange est broyé puis introduit dans un four pour être recuit sous vapeurs d'acétonitrile à 1000°C. Les performances en test en pile donnent des densités de courant d'environ 300 mA/(cm².mg de métal) à 0,6 V avec une stabilité de plus de 300 h.

Une synthèse multi-étape à partir de précurseurs d'un hydroxyde de métal et d'un noir de carbone est aussi étudiée [126]. Les étapes consistent à d'abord recuire le mélange à 600°C sous H_2, puis de le recuire de nouveau sous vapeurs d'acétonitrile entre 400°C et 1000°C. Les meilleures performances sont obtenues avec une température de recuit de 1000°C mais sont seulement de 40 mA/cm² à 0,6 V avec une stabilité de plus de 100 heures.

Plus récemment l'acétonitrile est utilisé dans des synthèses par CVD (chemical vapor deposition en anglais) sur un substrat d'alumine, de silice ou de magnésie dopée au fer [127]. La plus grande activité (40 mA/cm² à 0,8 V) est obtenue avec un précurseur à 2% massique en fer sur un substrat d'alumine, recuite à 900°C pendant 2h sous acétonitrile saturé dans N_2. L'étape finale consiste à laver le matériau à l'acide pour retirer l'alumine.

La première étude rapportant l'incorporation de sites actifs en réduction de O_2 à partir de NH_3 comme unique précurseur d'azote a été réalisée en 1998 par l'équipe de J. P. Dodelet [128] elle utilise pour cela, un hydroxyde de fer $Fe(OH)_2$ sur un noir de carbone en milieu aqueux. Depuis cette époque, et comme le fait transparaitre cet état de l'art des approches les plus utilisées pour l'obtention de Fe/C/N actifs, l'ammoniac est largement utilisé de manière systématique, seul ou combiné à un autre précurseur d'azote dans les différentes méthodes de synthèse. Le contrôle du temps et de la température de recuit sous ammoniac permet de contrôler la porosité formée dans les structures carbonées. Ce dernier est un des paramètres importants pour l'obtention de bonnes performances électrochimiques. L'ammoniac est aussi largement utilisé comme dopant de structures carbonées comme des nanotubes de carbone ou du graphène pour obtenir des catalyseurs sans métal de transition. La partie suivante détaille rapidement les principales méthodes de synthèse pour le dopage de ces structures et l'obtention de matériaux C/N actifs en réduction de l'oxygène en milieu acide.

I.2.2 / Synthèse d'électrocatalyseurs carbonés dopés à l'azote sans métal de transition : C/N

Parmi les électrocatalyseurs de la réduction de l'oxygène, des études [129–131] portent sur l'obtention de matériaux carbonés dopés à l'azote synthétisés sans métal de transition, notés matériaux C/N. En plus de leur application comme catalyseur de la réduction de O_2, les structures C/N sont aussi étudiées pour leurs propriétés de conducteurs électroniques et thermiques. Même si ces matériaux montrent des performances électrochimiques intéressantes, ils sont connus pour être moins actifs que les structures Fe/C/N vis-à-vis de la réduction de O_2 en milieu acide[132,133] (Figure I. 26). Pour cela, nous évoquerons uniquement quelques exemples de ce type de structure.

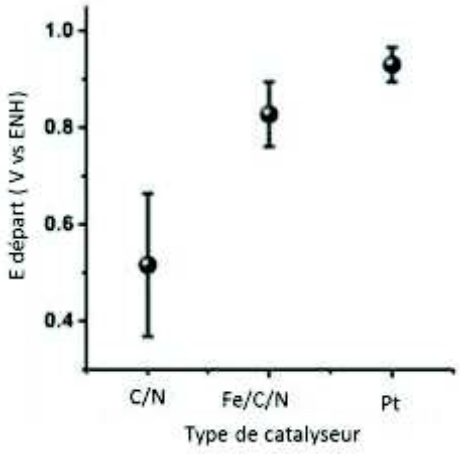


Figure I. 26 : Potentiels de départ des différents catalyseur de la réduction de O_2 en milieu acide issu de [133].

Parmi les systèmes C/N il est possible de distinguer trois types de stratégies de synthèse :

Stratégie 1 : Ce sont les synthèses qui utilisent un métal de transition (Fe, Co …) parmi les précurseurs de synthèse, qui est susceptible de conduire à la formation de sites actifs. La synthèse doit être suivie d'une étape de lavage en milieu acide. Il faut enfin des preuves solides de l'élimination de toute trace de métal dans le matériau final.

Stratégie 2 : Ce sont les synthèses qui utilisent un métal de transition ou un autre type de métal qui n'est pas réputé pour conduire à la formation de sites actifs. Là aussi une étape de lavage en milieu acide est nécessaire.

Stratégies 3 : Ce sont celles qui font intervenir uniquement du carbone et de l'azote sans précurseur de métal.

La stratégie 1 peut concerner par exemple la synthèse de catalyseur C/N obtenus à partir d'un précurseur de cobalt et d'un complexe d'éthylènediamine de fer mélangé à un support sacrificiel de silice ou à un noir de carbone comme le fait le groupe de G. Lui [91]. Le mélange est recuit entre 800°C et 1000°C sous argon pendant 1h, puis lavé par de la soude à 90°C pendant 4h pour éliminer la silice. Il est ensuite traité à l'acide sulfurique à 80°C pendant 4h pour éliminer le cobalt et le fer. Le matériau est ensuite remis à sec puis il est traité une seconde fois sous argon entre 800 et 1000 °C pendant plusieurs heures. Des analyses par spectroscopie Mössbauer montre qu'il n'y a pas de centres métalliques liés à des azotes de type Métal-N_4 dans le matériau C/N final. Le catalyseur le plus

performant est celui obtenu avec de la silice recuit à 800°C et obtient une densité de courant de 490 mA/cm² à 0,5 V alors que celui obtenu avec le noir de carbone atteint seulement 300 mA/cm² au même potentiel.

Les nanotubes de carbone azotés (N-NTC) ou le graphène dopé à l'azote (N-graphène) sont de bons catalyseurs de la réduction de O_2. Parmi les méthodes de synthèse des N-NTC, l'approche la plus utilisée est la technique de **dépôt chimique en phase gazeuse** (CVD pour Chemical Vapor Deposition) et elle se place dans les **stratégies notées 1**. Le principe de cette méthode est rapidement présenté dans le paragraphe suivant car la CVD se rapproche de la méthode par pyrolyse laser qui est celle utilisée dans ces travaux de thèses.

La CVD est basée sur la décomposition thermique (entre 500°C et 1200°C) d'un mélange précurseur de gaz carboné et azoté à la surface d'un catalyseur métallique. Le carbone et l'azote libérés par la décomposition des précurseurs précipitent ensuite à la surface du catalyseur métallique et leur condensation aboutit à la croissance de structures graphitiques, tubulaires ou planes. Le gaz carboné peut être le monoxyde de carbone, un hydrocarbure (éthylène, méthane, ...), ou un alcool. Le gaz azoté le plus souvent utilisé est de l'ammoniac. Les précurseurs peuvent aussi provenir d'un mélange liquide contenant de l'azote et du carbone (comme par exemple la pyridine, l'acétonitrile, l'éthylènediamine…). Le catalyseur métallique est un métal de transition (Fe, Ni, Co, ...) et doit être présent sous forme de nanoparticules dont la taille détermine le diamètre des N-NTC. Les nanoparticules de catalyseurs sont généralement obtenues par réduction d'un composé organométallique (tel que le ferrocène) et sont soit déposées sur un support céramique (silice, alumine) soit pulvérisées dans la chambre réactionnelle où a lieu la réaction avec les gaz précurseurs. Par exemple, des nanotubes obtenus par CVD à 900°C à partir de ferrocène et d'éthylènediamine [134] atteignent des potentiel de départ de 0,83 V *vs.* ENH dans H_2SO_4 0,5 M à 10 mV/s avec une densité de courant de 70 mA/cm² à 0,6 V.

Dans le cas de la synthèse de N-graphène, le catalyseur utilisé est le nickel, le cuivre ou le platine sous forme de couches minces ou de composites associé aux précurseurs. Afin d'éviter que les plans de graphène s'enroulent sur eux-même et forment des N-NTC il est indispensable d'ajouter de l'hydrogène dans le milieu réactionnel. Il est possible d'obtenir sélectivement des N-graphène contenant uniquement des azotes en configuration pyridinique. Pour cela le catalyseur utilisé est une feuille de cuivre et les précurseurs sont de l'hydrogène, de l'éthylène et de l'ammoniac [135]. En remplaçant l'éthylène par du méthane, le matériaux se retrouve majoritairement dopé avec des azotes en configuration graphitique [136]. Ainsi le choix du précurseur de carbone joue un rôle sur la configuration des azotes incorporés dans le matériau.

Un exemple de développement de structures C/N selon la **stratégie numéro 2** est étudiée par le groupe de U. S. Ozkan [137,138]. Des matériaux actifs vis-à-vis de la réduction de O_2 en milieu acide sont obtenus par la décomposition d'acétonitrile à 900°C sur un support sacrificiel d'alumine pure. Le matériau est obtenu majoritairement sous forme de nanofibres. Il est ensuite lavé par de l'acide fluorhydrique pour retirer les impuretés d'alumine. Le potentiel de départ de la réduction de O_2 sur ce type de matériaux C/N est inférieur à 0,8 V *vs.* ENH dans un électrolyte de H_2SO_4 à 0,5 M à 10 mV/s. Cette stratégie peut aussi être employée avec du graphène.

La **stratégie numéro** 3 est utilisée par exemple par le groupe de N.P Subramanian [139]. Il synthétise des catalyseurs C/N à partir d'un noir de carbone oxydé, de précurseurs azotés à base d'urée et de formaldéhyde. Tout d'abord le noir de carbone commercial est traité à l'acide chlorhydrique 6M pour retirer les impuretés métalliques puis il est lavé plusieurs fois à l'eau déionisée pour éliminer le reste d'acide et de métal. Le noir de carbone est ensuite oxydé par un traitement à l'acide nitrique pendant 7h, de nouveau lavé à l'eau puis remis à sec. Il est ensuite mélangé au précurseur azoté choisi, à du formaldéhyde dans de l'eau distillée. Plusieurs résines comme l'urée-formaldéhyde (UF) ou la séléniure-urée formaldéhyde (SeUF) sont obtenues par une réaction d'addition/condensation sur le carbone oxydé. Elles sont ensuite recuites à différentes températures entre 400 °C et 1000 °C pendant 1h30 sous N_2. Les meilleures performances sont obtenues pour l'utilisation de SeUF traitée à 800°C avec un potentiel de départ de 0,76 V *vs.* ENH (H_2SO_4 0,5 M à 5 mV/s). L'utilisation de la technique de spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS de l'anglais Inductively Coupled Plasma -Mass Spectrometry) atteste d'une quantité résiduelle de 20 ppm de fer et 6 ppm de cobalt dans le matériau final.

La synthèse de N-NTC peut aussi être effectuée en synthèse directe sans catalyseur métallique. Ce type de synthèse se positionne dans les **stratégies numéro 3**. Dans ce cas les N-NTC sont obtenus à partir d'un substrat de silice/silicium sur lequel des particules de silice sont déposées par un plasma d'eau. Les particules de silices jouent alors le rôle de catalyseur sans métal pour la croissance de N-NTC monoparois obtenues sous atmosphère de CH_4, N_2 et NH_3 à 900°C pendant 20 minutes[140] avec un potentiel de départ à 0,6 V *vs.* ENH dans un milieu H_2SO_4 0,5 M à 10 mV/s.

Maintenant que les principales stratégies de synthèses des électrocatalyseurs Fe/C/N et C/N ont été décrites, la partie suivante se concentre sur la détermination des sites à base d'azote et de fer actifs vis-à-vis de la réduction de l'oxygène.

I.2.3 / Identification des sites d'azote et de fer dans les matériaux Fe/C/N et C/N par analyse XPS et leur activité pour la réduction de l'oxygène

Cette partie est dédiée à l'identification des sites à base d'azote et de fer contenus dans les structures de type Fe/C/N ou C/N et plus particulièrement ceux qui sont actifs pour la réduction de l'oxygène. La méthode de spectroscopie de photoélectrons X (XPS pour X-ray Photoelectron Spectroscopy) est la technique la plus généralement utilisée pour étudier la nature des sites actifs dans les électrocatalyseurs de la réduction de O_2. En effet, elle permet d'étudier qualitativement et quantitativement les sites azotés dans les matériaux Fe/C/N ou C/N par analyse des spectres N1s, et elle est particulièrement sensible à la surface des matériaux (pour une profondeur d'analyse de maximale de 10 nm). La méthode sera détaillée dans le chapitre II.

Dans une structure de carbone, les atomes d'azotes peuvent être incorporés dans le réseau graphitique selon différentes configurations. Ces sites sans fer notés CNx peuvent se trouver selon différentes configurations dites : graphitique, pyrrolique ou encore pyridinique[141] dont la schématisation et leur valeur d'énergie de liaison N1s respective est donné en Figure I. 27.

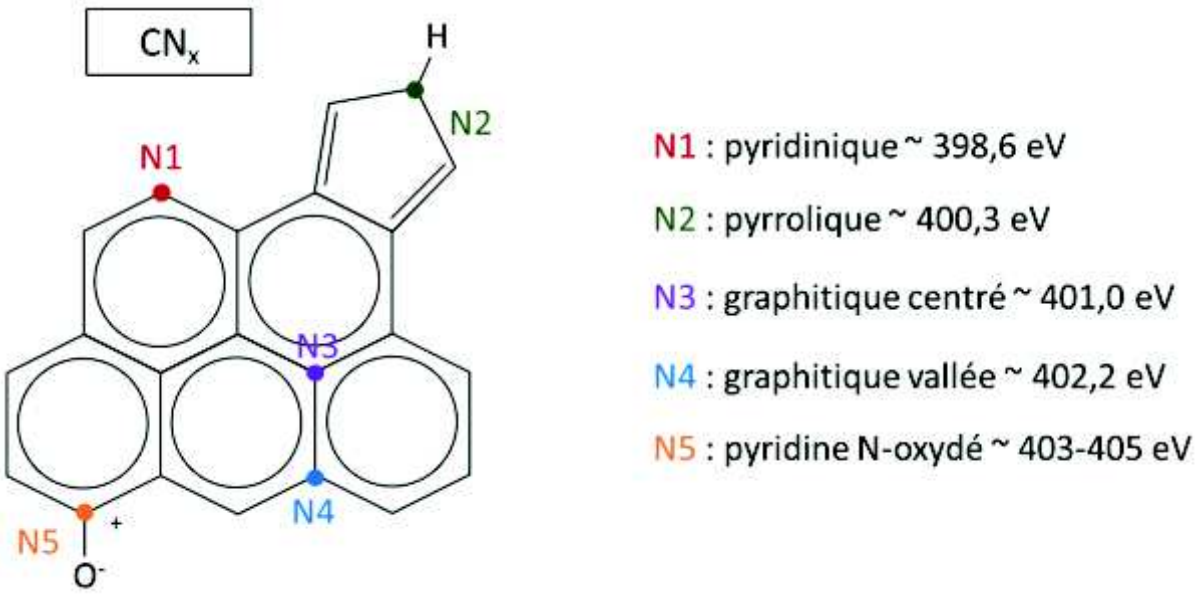


Figure I. 27 : Schéma de chaque type d'azote inséré dans un réseau graphitique du carbone et leur énergie de liaison [142,143].

Les sites CNx réputés actifs pour la réduction de O_2 sont les sites **pyridiniques N1 et graphitiques N3/N4**. Ils sont incorporés dans le réseau graphitique en différentes proportions en fonction des précurseurs utilisés et des conditions de synthèse. Un exempe[138] de spectre N1S en XPS réalisé sur un matériau à base de noir de carbone traité à 900°C pendant 2h sous vapeur d'acétonitrile est donné en Figure I. 28 dont les sites N1, N3/N4 et N5 ressortent.

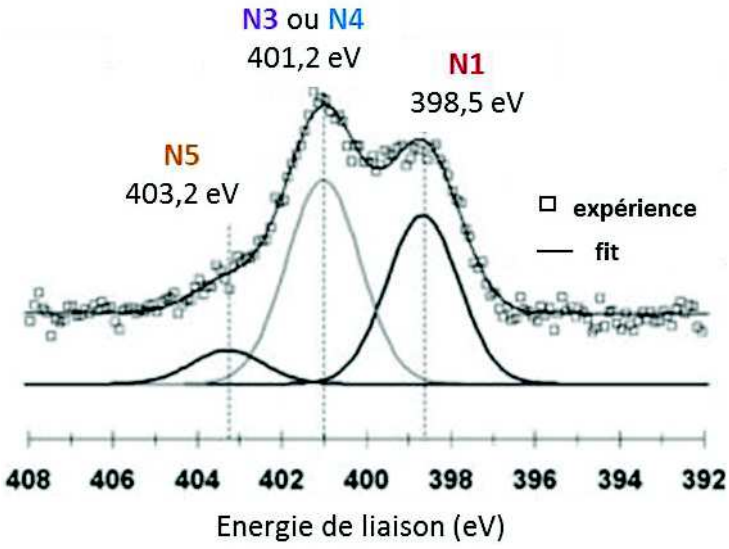


Figure I. 28 : Exemple de spectre N1S en XPS et sa déconvolution sur un noir de carbone traité à 900°C sous acétonitrile pendant deux heures issu de [138].

Un débat persiste dans la littérature : des chercheurs assurent que ce sont les sites d'azote pyridiniques N1 qui entrent en jeu dans le mécanisme de la réduction de O_2 alors que d'autres proposent que ce sont plutôt les sites d'azote graphitiques N3/N4. Des études récentes suggèrent que finalement ce sont ces deux types de sites qui sont responsables de l'activité électrochimique des matériaux dopés à l'azote. Les sites graphitiques seraient responsables de l'activité en réduction de l'oxygène alors que les sites pyridiniques joueraient plutôt un rôle dans la diminution de la surtension d'activation de la réduction de O_2 [144].

Des groupements peuvent être incorporées à la surface du carbone comme des fonctions amine, nitro, nitroso ou nitrile [145] . Ces sites ne sont pas actifs pour la réduction de l'oxygène et sont présentés dans la Figure I. 29.

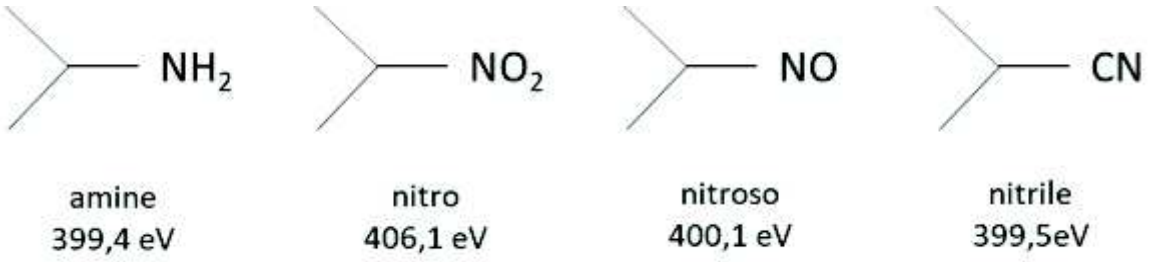


Figure I. 29 : Différents groupements à base d'azote pouvant se trouver à la surface d'une structure carbonée.

Il existe aussi des sites actifs à base d'azote, de carbone et de fer notés **FeNx** qui sont depuis peu décrits dans la littérature comme sites actifs en réduction de O_2[146,147]. Ces sites mettent en jeu la chélation d'un ion Fe^{2+} ou Fe^{3+} sur quatre atomes d'azotes situés dans les coins d'un réseau organisé carbone-azote. Les ions fer peuvent se chélater sur deux types d'azotes : des azotes de type pyridine dans une configuration de type phénanthroline (noté FeN_{2+2}/C) et/ ou des azotes de type pyrrolique dans une configuration de type porphyrine (noté FeN_4/C). (Figure I. 30)

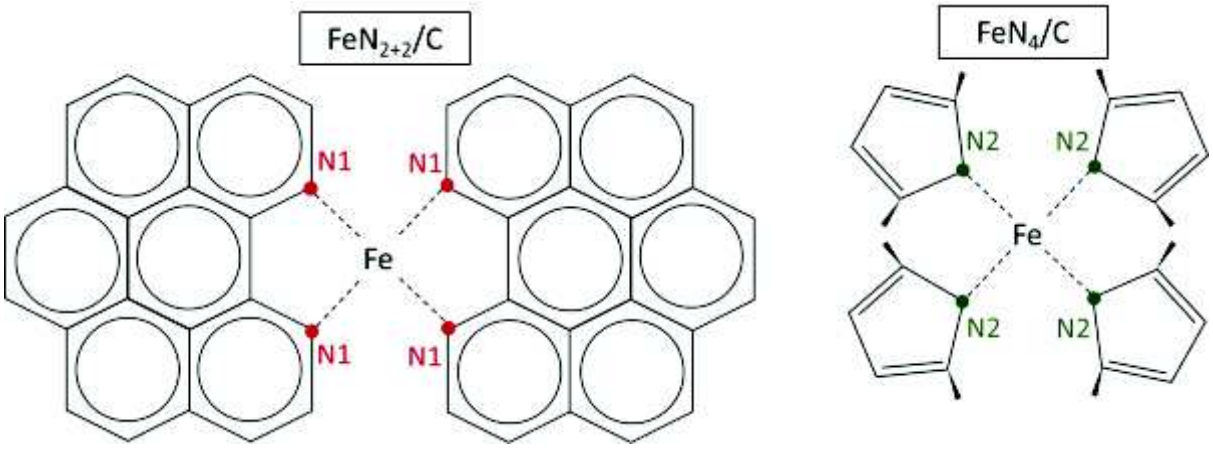


Figure I. 30 : Sites actifs en réduction de O_2 à base de fer, d'azote et de carbone.

Ces sites ont une signature XPS à des niveaux d'énergie de liaison situés entre les azotes pyrroliques et les azotes pyridiniques[113,148]. Ils sortent le plus généralement entre 398,6 et 400,3 eV et sont souvent décrits à des énergies situées à environ **399,6 eV $\pm$ 0,3 eV** [149].

Lors de la synthèse de matériaux Fe/C/N impliquant de grandes quantités de fer et de précurseur azoté comme notamment de l'ammoniac, la formation de particules inorganiques de **nitrure de fer** peut se produire. Il a été reporté que les nitrures de fer permettent de former des sites actifs de types FeNx/C dans les matériaux de type Fe/C/N [150,151]. Leur énergie de liaisons est située entre **396,5 et 397,5 eV** en fonction de la stœchiométrie du nitrure [152–154].

Les différents types de sites décrits précédemment peuvent être présents ou non dans le matériau. Leur présence dépend des conditions de synthèse et des précurseurs utilisés. La Figure I. 31 suivante donne un exemple de spectre N1S réalisé sur des composites à base de fer et de nitrure de carbone graphitique non recuits et recuits à 800°C incorporant des sites CNx et FeNx (Figure I. 31). La proportion des sites azotés N1 pyridiniques sortant à faible énergie de liaison diminue beaucoup après le traitement thermique.

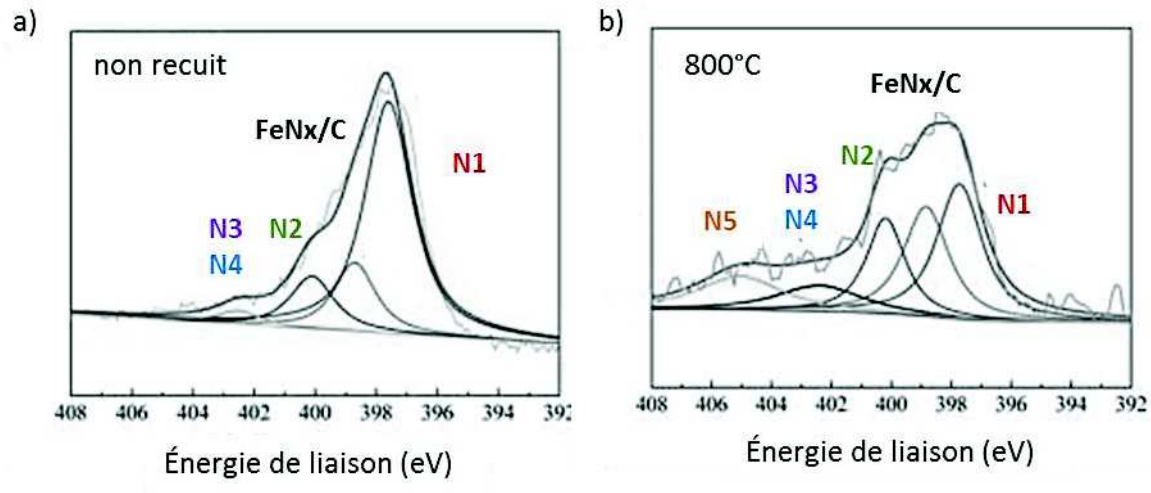


Figure I. 31 : Spectre XPS N1S avant et après traitement thermique issu de [146].

D'autres facteurs peuvent influencer l'allure des spectres XPS comme la durée du traitement thermique ou la quantité d'azote contenue dans le matériau [155,156]. Il faut toutefois noter que, même si l'XPS est une technique beaucoup utilisée pour la détermination des sites à base d'azote, l'analyse par déconvolutions des spectres reste soumise aux contraintes utilisées pour l'ajustement et en particulier le choix de la largeur à mi-hauteur. Cette valeur est rarement reportée dans les publications et en fonction de cette dernière le nombre de contributions peut varier. Aussi, l'analyse semi-quantitative par XPS est tout aussi importante que l'analyse des spectres car elle donne une idée de la composition de surface du catalyseur, et en particulier de la teneur en azote, qui joue un rôle prépondérant sur la réponse électrochimique.

Un débat controversé a lieu actuellement sur **le rôle du fer dans la formation de sites actifs** de la réduction de O_2 dans les matériaux C/N ou Fe/C/N[133,157]. Certains groupes affirment que dès qu'une synthèse se déroule en présence de fer il peut y avoir formation de sites FeNx actif qui permettent d'augmenter les performances des électrocatalyseurs en plus de la présence de sites actifs CNx graphitiques et pyridiniques.

D'autres groupes, suggèrent que le métal utilisé pour la synthèse de matériaux C/N ne sert en réalité que de catalyseur de croissance de la phase carbone-azote et ne participe pas à la formation de sites actifs FeNx.

I.3/ Genèse du sujet de thèse

La genèse du sujet de thèse repose sur deux compétences présentes au sein du laboratoire. Il s'agit d'une part des développements menés sur l'étude de la réduction de l'oxygène sur des électrodes poreuses et d'autre part sur la synthèse de nanomatériaux par la méthode de pyrolyse laser. Ces deux aspects et leurs spécificités sont présentés dans les paragraphes suivants.

I.3.1 / Electrocatalyseurs de la réduction de l'oxygène au laboratoire

Comme il a été évoqué dans la première partie de ce chapitre de bibliographie, la recherche concernant les électrocatalyseurs de la réduction de O_2 concernent deux axes principaux. D'une part diminuer le chargement en platine dans les électrodes des PEMFC sans pour autant diminuer leur performance catalytique ; d'autre part développer des électrocatalyseurs performants sans métaux nobles. Depuis près de vingt ans, le laboratoire LEDNA du CEA de Saclay est impliqué dans ces deux axes de recherche[158–172]. Les travaux sur la diminution du chargement en platine, sont basés sur des approches originales impliquant la synthèse des nanoparticules de platine greffées d'une composante organique et leur combinaison contrôlée avec des nanotubes de carbone. Ces développements ont permis la réalisation de systèmes d'électrodes poreuses, modèles couvrant une très large gamme de chargement en platine. Ces synthèses ont permis de montrer des performances en pile élevées (Figure I. 32), qui pouvaient être obtenues pour de de faibles chargement en platine [167]. Les densités de courant à 0,8 V sont dans ce cas proche de 200 mA/cm² et de 450 mA/cm² pour les chargements respectifs de 28 µg Pt/cm² et de 115 µg Pt/cm².

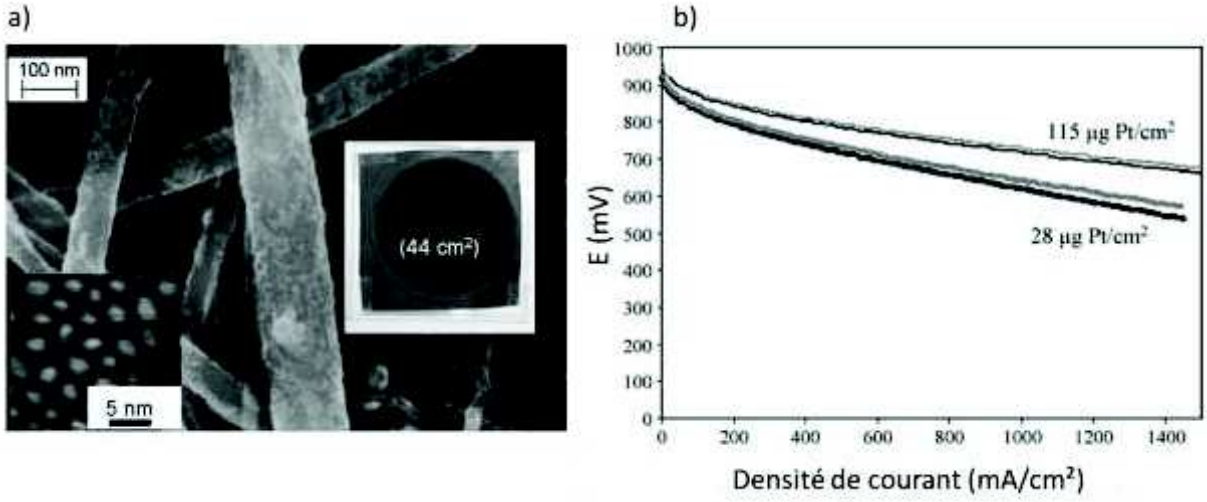


Figure I. 32 : a) Clichés MEB du Composite nanotubes de carbone/ nanoparticules de platine et électrode utilisées pour le test en pile b) test en pile à la cathode pour deux chargements d'électrode différents.

La caractérisation de la réduction de O_2 sur les électrodes poreuses se fait par voltampérométrie cyclique à balayage avec un milieu électrolyte acide et réalisée dans une cellule à trois électrodes. Comme nous le verrons le critère d'évaluation des nombreux matériaux synthétisés dans ce travail est le potentiel de départ observé pour la réduction de O_2. La caractérisation approfondie des électrodes poreuses requiert la mise en œuvre de méthodes développées au laboratoire sur les systèmes modèles à base de platine au cours de deux thèses antérieures (B. Baret, X. Cheng) par ailleurs récemment mise

en œuvre sur des électrodes poreuses sans platine à base de nanotubes de carbone azotés. Ces caractérisations concernent entre autres la détermination de la sélectivité (n) de la réduction de O_2 sur ces structures La méthode de détermination de la sélectivité est présentée ci-dessous car elle est exploitée au chapitre 4 dans le cadre de deux exemples de caractérisation approfondie d'électrocatalyseurs différents synthétisés au cours de ce travail.

I.3.1.1 / Sélectivité de la réaction de réduction de l'oxygène : n

Pour rappel, la sélectivité représente le nombre moyen d'électrons échangés par molécule d'oxygène pendant sa réduction. Elle est strictement comprise entre 2 et 4 en fonction de l'espèce produite par les réactions suivantes :

$$O_2 + 2H^+ + \mathbf{2}\boldsymbol{e}^- \rightarrow H_2 0_2 \qquad E^0 = 0{,}670\ V\ vs.ENH \qquad n = 2$$

$$O_2 + 4H^+ + \mathbf{4}\boldsymbol{e}^- \rightarrow 2H_2O \qquad E^0 = 1{,}229\ V\ vs.ENH \qquad n = 4$$

La méthode en elle-même consiste à coupler l'exploitation de la mesure de la réduction de l'oxygène par **chronoampérométrie** avec l'utilisation d'un système **enzyme/colorant** sensible à la détection de l'eau oxygénée.

La **chronoampérométrie** est une technique électrochimique permettant l'enregistrement de la charge induite par la réduction de O_2 en fonction du temps à un potentiel fixe. Dans le cas de son utilisation pour la détermination de la sélectivité, le potentiel est choisi à la valeur du potentiel de pic de la réduction de l'O_2.
À tout moment, il est possible de déterminer la charge relative à la réduction de O_2 (Q_{O_2}). Ainsi, le **nombre total de moles d'électrons** transférés $(\boldsymbol{MTe}^-)$ pendant la réaction peut se calculer facilement grâce à la relation suivante, avec (F) la constante de Faraday.

$$MTe^- = Q_{O_2}/(F)$$

Parallèlement, la **quantité totale d'eau oxygénée** produite dans l'électrolyte $(\boldsymbol{M_{H_2O_2}})$ peut se calculer précisément grâce à un dosage spectrophotométrique dont le principe sera rapidement évoqué dans le paragraphe suivant. Ainsi, il est possible de calculer le **nombre de moles d'électrons ayant contribué à la formation de l'eau oxygénée** $(\boldsymbol{M_{2e^-}})$ selon la relation suivante :

$$M_{2e^-} = 2 \times M_{H_2O_2}.$$

Par comparaison entre la charge impliquée dans la réduction de O_2 et la quantité totale d'eau oxygénée produite dans l'électrolyte, il est possible de calculer le pourcentage d'eau oxygéné ainsi que la valeur de la sélectivité **n**. Ces deux valeurs se calculent selon les relations suivantes :

$$_{\%}H_2O_2 = (M_{2e^-}/MTe^-) \times 100$$

$$n = [2 \times {}_{\%}H_2O_2 + 4 \times (1 - {}_{\%}H_2O_2)] \times 100$$

La quantité totale d'eau oxygénée contenue dans l'électrolyte, $M_{H_2O_2}$, est détectée de façon très précise en utilisant une enzyme peroxydase ; la peroxydase de radis noir (HRP pour Horseradish peroxydase). Ce type d'enzyme permet de catalyser les réactions d'oxydoréduction impliquant la réduction d'un peroxyde, comme H_2O_2, et l'oxydation d'un substrat. L'ABTS (2,2'-azino-bis(3-

ethylbenzothiazoline -6-sulphonate) est un substrat chromogène adapté pour caractériser la cinétique d'une telle enzyme[173].

Le principe du dosage consiste à oxyder l'ABTS par l'eau oxygénée par le biais de l'enzyme HRP. L'état oxydé de l'ABTS est de couleur bleu-vert et présente un maximum d'absorption situé à 414 nm. L'activité enzymatique peut donc facilement être suivie par spectrophotométrie UV en mesurant l'intensité du pic d'absorption à 414 nm.

Il a donc été possible d'établir des courbes de calibrations linéaires en traçant l'intensité du pic à 414 nm en fonction de la concentration en H_2O_2 dans la cuve échantillon. Ces résultats montrent qu'il est possible de doser l'H_2O_2 jusqu'à des concentrations de 10^{-8} mol/L. Cette courbe de calibration est ensuite utilisée pour doser la quantité totale de H_2O_2 contenue dans l'électrolyte et éventuellement produite pendant la réaction. La Figure I. 33 donne un exemple de courbe de calibration ainsi que les spectres d'absorption correspondant à chaque point.

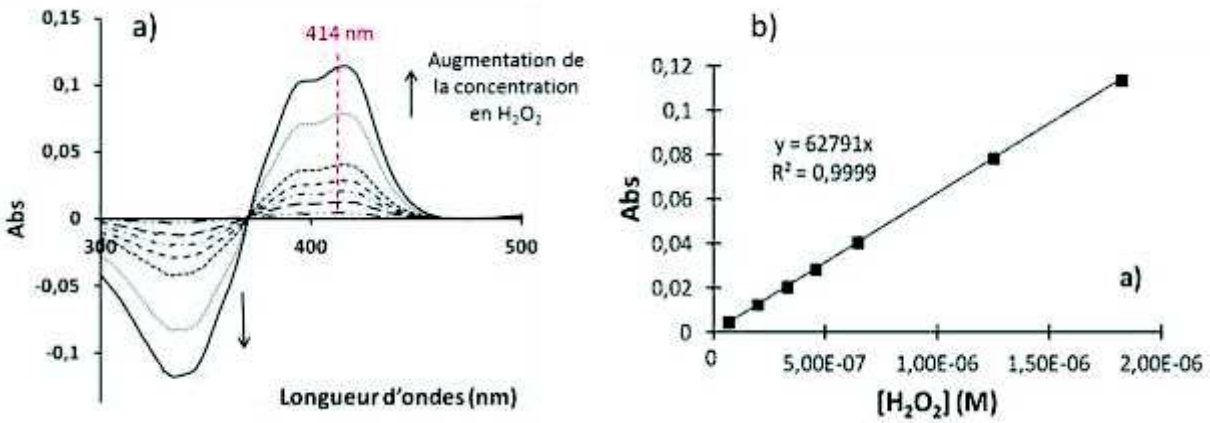


Figure I. 33 : a) Spectre d'absorption de la solution contenant HRP (0,021 mg/ml) et ABTS (0,0144 mM) dans le PBS (pH=7,4) avec différentes concentrations d'eau oxygénée a) et courbe de calibration issu de la figure de gauche donnant l'intensité du pic d'absorption à 414 nm en fonction de la concentration en H_2O_2.

I.3.1.2 / Exemples de l'évolution de la sélectivité n en fonction du chargement

La Figure I. 34 trace l'évolution de la sélectivité **n** en fonction du chargement en platine dans l'électrode pour deux structures poreuses platine/nanotubes de carbone qui diffèrent l'une de l'autre par les taux de couverture des nanotubes par le platine.

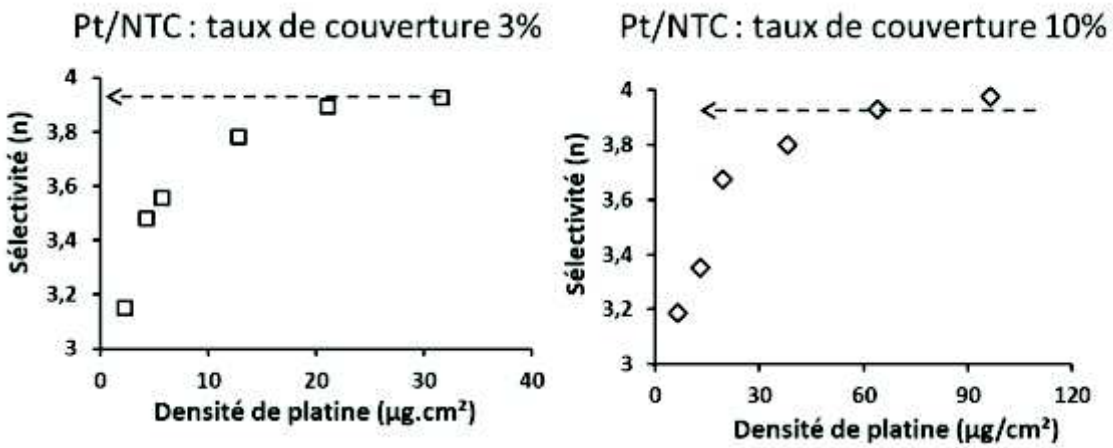


Figure I. 34 : Sélectivité (**n**) de la réduction de O_2 en fonction du chargement en platine dans l'électrode, pour des taux de couverture différents des NTC par le platine issu de la référence [169].

La sélectivité augmente avec le chargement en platine et devient constante à partir d'un certain chargement critique. Elle apparait alors indépendante du chargement. Cette valeur constante est donc une valeur caractéristique, reliée à l'activité électrochimique d'un système donné. Sa détermination peut permettre de comparer deux structures électrocatalytiques totalement différentes.

La dernière partie de ce chapitre de bibliographie présente la technique de synthèse par pyrolyse laser qui est celle utilisée dans ce travail de thèse.

I.3.2 / La pyrolyse laser

La pyrolyse laser est une méthode bottom up de synthèse de nanoparticules basée sur la décomposition d'un précurseur par un faisceau laser. Elle est utilisée au Laboratoire des Edifices Nanométriques (LEDNA) depuis la fin des années 1980 [174,175]. Historiquement mise au point pour élaborer des céramiques à grains fins, elle est de nos jours utilisée pour synthétiser de nombreux matériaux pour diverses applications comme les batteries Li-ion[176,177], le photovoltaïque [178,179], les céramiques nanostructurées [180] ou encore la photocatalyse[181].

I.3.2.1 / Histoire rapide et état de l'art sur les matériaux à base de carbone d'azote et de fer par la pyrolyse laser.

La pyrolyse laser s'est développée grâce à des études menées en 1981 aux Etats Unis à l'Institut de Technologies du Massachusetts, le MIT, par l'équipe de R. A. Marra et W. R. Cannon [182] . Ils sont les premiers à synthétiser des céramiques nanométriques de Si_3N_4, SiC, SiCN et Si entre 20 et 50 nm avec cette technologie. Pendant la même période, cette technique est introduite en France et se développe grâce aux travaux de l'équipe de M. Cauchetier[174,175] qui étudie la synthèse de nanoparticules à base de silicium par décomposition du silane. La communauté scientifique se concentre ensuite sur des aspects plus spécifiques comme la diminution de la taille des particules ou l'augmentation du rendement de production en vue d'étudier la photoluminescence du silicium [183–185] .

L'**incorporation d'azote dans des structures carbonées** par la méthode de pyrolyse laser est décrite dans la littérature. L'équipe de R. Alexandrescu obtient des structures proches du nitrure de carbone α-C_3N_4[186] par la décomposition d'un mélange de précurseur gazeux d'éthylène, de protoxyde d'azote et d'ammoniac. Au laboratoire, des structures comparables sont obtenues à partir de monométhyl amine, d'éthylène et de protoxyde d'azote[187].

La pyrolyse laser est aussi utilisée depuis de nombreuses années pour la synthèse de **nanoparticules à base de fer** connues pour leurs propriétés magnétiques. Il est possible d'obtenir des nanoparticules à base de fer monophasiques comme du γ-Fe[188] ou du α-Fe[189] , des oxydes de fer comme par exemple le Fe_2O_3[190,191], des carbures de fer Fe_3C ou Fe_7C [189], des nitrures de fer Fe_4N[192] ou encore des carbonitrures de fer [193]. Dans ces cas, le précurseur de fer principalement utilisé est le pentacarbonyle de fer $Fe(CO)_5$ ou parfois le ferrocène $Fe(C_5H_5)_2$, le précurseur de carbone est de l'éthylène C_2H_4 ou le toluène C_6H_5-CH_3 et le précurseur d'azote est l'ammoniac (NH_3).

Des **structures cœur-coquilles nanométriques à base de fer** ont pu être obtenue par cette technique. Elles possèdent un cœur d'environ 30 nm de diamètre constitué d'un mélange de plusieurs phases de fer (fer pur, carbure et oxyde de fer) entouré d'une coquille de carbone fin et uniforme [194] (Figure I. 35).

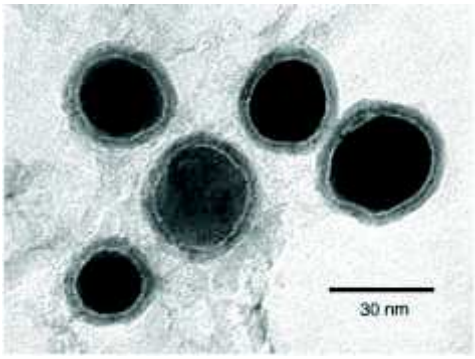


Figure I. 35 : Cliché MEB des structures cœur coquilles décrites dans [194].

Enfin, des **matériaux constitués principalement de carbone** comme par exemple des fullerènes[195,196],des nanoparticules de carbone[197,198] ou encore des nanotubes de carbone[199] peuvent être obtenus avec cette technique. Ces matériaux peuvent être associés ou non avec du fer pour former des nanoparticules de fer de très petite taille de l'ordre de quelques nanomètres encapsulées dans une structure carbonée[200,201]dont une image est donnée en Figure I. 36

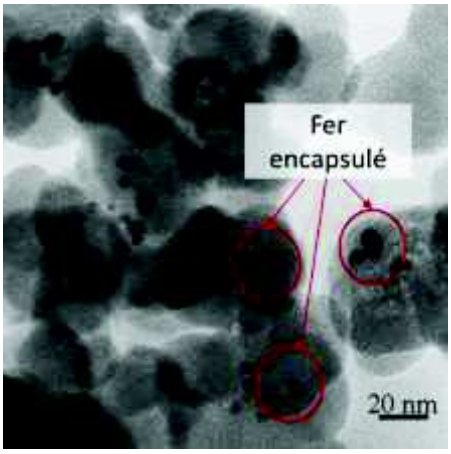


Figure I. 36 : Cliché MET d'une structure de carbone incorporant du fer issu de [200].

Pour terminer cette partie, nous pouvons mentionner l'existence d'un brevet concernant la synthèse par pyrolyse laser d'électrocatalyseurs de la réduction de O_2 en milieu acide exempts de métaux nobles. Celui-ci concerne la synthèse de carbonitrures et d'oxycarbonitrures[202]. Ces matériaux contenant très peu de carbone sont obtenus avec des métaux de transition des colonnes IV et V et ne concernent donc pas les colonnes VIII à X incluant entre autres le fer.

Finalement concernant la nature des matériaux synthétisés par pyrolyse laser, il n'existe pas à notre connaissance de matériaux majoritairement à base de carbone incorporant à la fois de l'azote et du fer.
La partie suivante a pour but de donner quelques détails techniques sur la pyrolyse laser.

I.3.2.2 / Principe général de la pyrolyse laser

La pyrolyse laser est une technique physique de synthèse permettant la production de nanoparticules en flux continu. Elle repose sur l'interaction par jets croisés entre un flux de précurseurs introduit dans le réacteur, préférentiellement gazeux, avec le faisceau infrarouge d'un laser CO_2. L'absorption du rayonnement laser par le milieu réactionnel induit une élévation de la température dans la zone de réaction qui mène à la dissociation thermique des précurseurs. Une flamme de réaction apparaît induite par le rayonnement thermique lié à la formation de nanoparticules encore chaudes, et/ou dans certains cas de radicaux. La flamme est donc le lieu de synthèse des nanoparticules où elles sont formées sans interactions avec la paroi du réacteur et finalement récoltées sur des barrières filtrantes poreuses. Certains aspects techniques de la pyrolyse laser sont détaillés dans les paragraphes suivants et un schéma simplifié du réacteur de pyrolyse laser est donné en Figure I. 37.

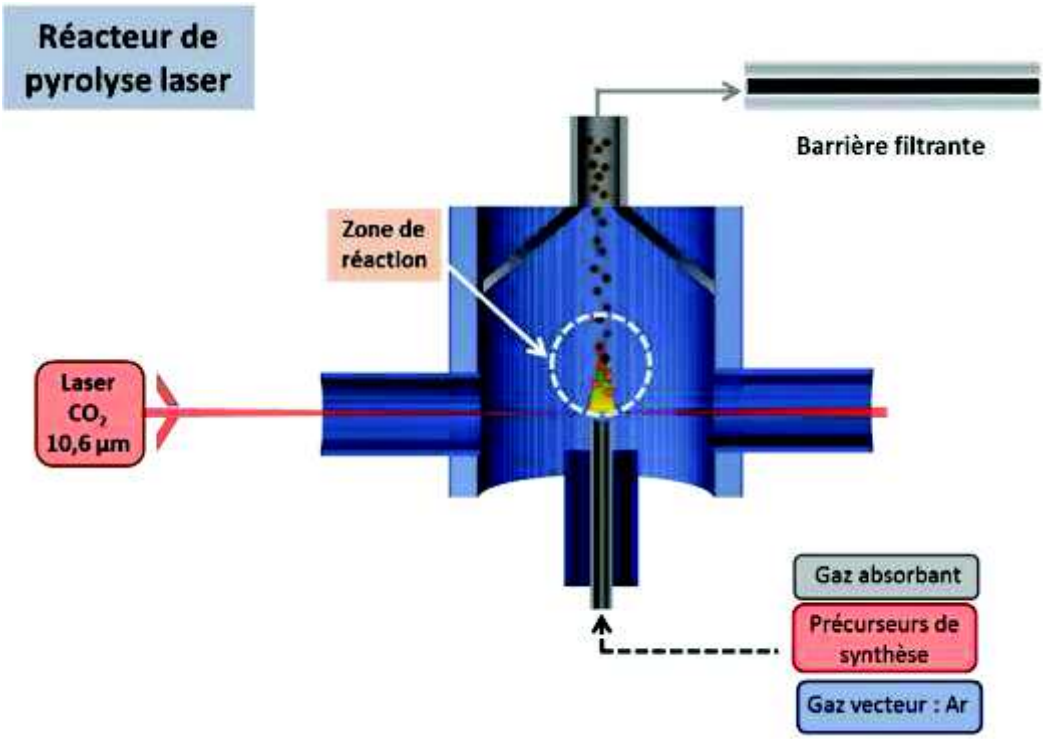


Figure I. 37 : Schématisation du réacteur de pyrolyse laser.

I.3.2.2.1 / Absorbants de la radiation laser

Pour amorcer la réaction de pyrolyse, il faut que la radiation infrarouge du laser soit absorbée par l'un des constituants du milieu réactionnel. Un absorbant de la radiation laser est donc utilisé lorsque le précurseur lui-même n'absorbe pas suffisamment. Il permet d'absorber l'énergie du laser qui vient exciter les modes vibrationnels des molécules le constituant. L'énergie absorbée est rapidement transférée aux réactifs par collisions. Le spectre d'absorption de l'absorbant doit être centré sur la longueur d'onde du laser CO_2 c'est-à-dire à 10,6 $\pm$ 1 µm, soit des valeurs en nombre d'onde comprises entre 860 et 1040 cm^{-1}.

Il existe deux situations :

- L'absorbant est inerte chimiquement et sert uniquement à transférer l'énergie aux précurseurs de synthèse réactifs : on parle dans ce cas de photosensibilisateur.
- L'absorbant est réactif chimiquement et va servir de photosensibilisateur et de réactif.

Pour la synthèse de matériaux carbonés dopées à l'azote, l'idéal serait de disposer d'un absorbant qui puisse aussi amener des atomes d'azote. Pour cette raison, notre choix s'est porté sur l'utilisation de l'ammoniac qui est l'un des absorbants peu coûteux utilisé en pyrolyse laser. L'ammoniac est un gaz qui présente six modes de vibrations actifs en infrarouge dont le mode v2 : il correspond à la déformation angulaire symétrique des liaisons NH et résonne à un nombre d'onde théorique de 950,4 cm^{-1}. La Figure I. 38 représente le spectre infra-rouge de l'ammoniac où la zone d'intérêt est représentée par un rectangle orange. L'ammoniac sera donc un bon absorbant de la radiation du laser CO_2.

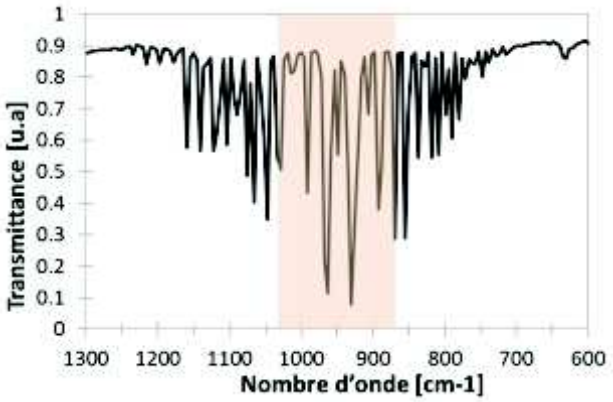


Figure I. 38 : Spectre infrarouge de l'ammoniac dont la zone du laser CO2 est représentée en orange, source [203].

I.3.2.2.2 / Précurseurs de synthèse

Les précurseurs de synthèse sont choisis en fonction du type de matériau que l'on veut obtenir. Le plus souvent, comme nous l'avons évoqué, les précurseurs utilisés en pyrolyse laser sont introduits dans le réacteur à l'état gazeux. Par exemple pour la synthèse de nanoparticules de carbone, les précurseurs gazeux utilisés sont le butadiène (C_4H_6), le propadiène (C_3H_4), l'éthylène (C_2H_4) et l'acétylène (C_2H_2). Pour les céramiques SiC ou SiCN les précurseurs utilisés sont le silane (SiH_4), l'ammoniac (NH_3) ou l'éthylène (C_2H_4). Pour la synthèse de nanoparticules à base de fer les précurseurs les plus couramment utilisés sont : le ferrocène ($Fe(C_5H_5)_2$) qui est solide à température ambiante mais possède une faible température de sublimation (100°C) et le pentacarbonyl de fer ($Fe(CO)_5$), liquide possédant une pression de vapeur saturante élevée. Ces deux derniers, facilement vaporisables, sont souvent utilisés comme précurseurs gazeux. Dans ce travail, ce n'est pas ceux que nous avons retenus. Le choix de nos précurseurs de synthèse sera détaillé dans le chapitre II.

Dans certains cas il est préférable d'utiliser des liquides pour remplacer l'utilisation de certains précurseurs toxiques comme le pentacarbonyl de fer ou encore pour des raisons économiques, le silane étant très cher par exemple. Pour introduire des précurseurs à l'état liquide dans le réacteur de synthèse, un évaporateur peut être utilisé dans le cas de précurseurs uniquement liquides. Un système de nébulisation peut aussi être utilisé dans le cas de solutions ou de dispersions mélangeant liquide et solide dissous. Il permet de former un aérosol composé de fines gouttelettes du mélange liquide de précurseurs. Dans ce travail, nous avons fait le choix d'utiliser ce dernier type de dispositif qui nous permet d'être plus souples dans le choix des différents précurseurs qui doivent être introduits conjointement dans le réacteur pour synthétiser les matériaux visés à base de fer, de carbone et d'azote.

I.3.2.2.3 / Le générateur d'aérosol : Le pyrosol

Un aérosol peut être liquide ou solide. L'aérosol liquide est un nuage de fines gouttelettes constituées d'une solution ou d'un liquide pur. Dans le cas de solides on parle plutôt d'un aérosol comme d'un ensemble de fines particules solides. Dans les deux cas les particules et/ou gouttelettes sont en suspension dans un milieu gazeux.

Il est formé par un système de nébulisation de type Pyrosol, terme associant les mots pyrolyse et aérosol. Ce système commercialisé par la société RBI a été mis au point en collaboration avec le CEA dans les années 1970 et provient d'un procédé de dépôt de couche mince [204,205]. La Figure I. 39 représente une photographie d'un Pyrosol.

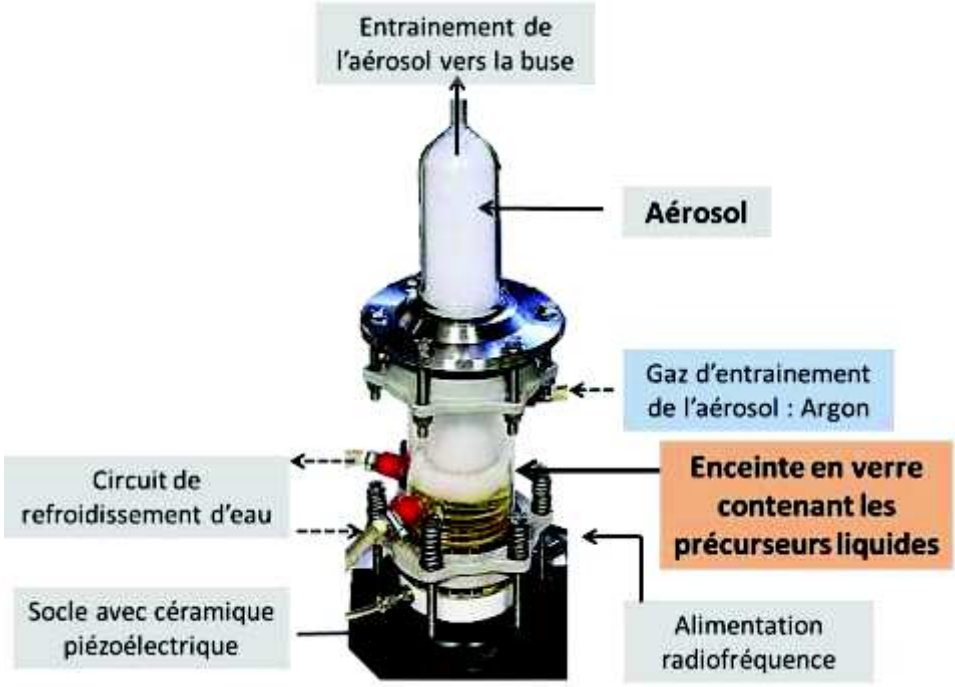


Figure I. 39 : Photographie du système de nébulisation Pyrosol RBI.

Les précurseurs liquides sont contenus dans une enceinte en verre. A la base de l'enceinte, une céramique piézoélectrique alimentée par un générateur radiofréquence produit des ondes ultrasonores. La fréquence et la puissance sont réglables respectivement sur des gammes de 750 à 880 kHz et de 0 à 150 W. Les ultrasons, en traversant le liquide vont former des cavitations à sa surface et ainsi créer un épais nuage de fines gouttelettes d'aérosol. L'aérosol ainsi formé est ensuite amené dans le réacteur grâce à un gaz d'entrainement qui est de l'argon dans notre cas.

Ainsi le flux de précurseur se décompose suite à l'interaction avec le faisceau du laser CO_2 pour former des nanoparticules selon des mécanismes décrits ci-après. Enfin lorsque les particules sont suffisamment froides, la flamme de pyrolyse n'est plus visible. La croissance des nanoparticules est alors stoppée.

La partie suivante détaille les mécanismes généraux de formation des nanoparticules formées par pyrolyse laser.

I.3.2.3 / Mécanisme de formation des nanoparticules par pyrolyse laser

I.3.2.4.1 / Mécanisme en voie gazeuse

Le mécanisme de formation de nanoparticules par pyrolyse laser obtenues à partir d'un seul précurseur gazeux est largement décrit dans la littérature. Dans ce cas, le mécanisme de formation de nanoparticules peut se diviser en en plusieurs étapes [206].

La dissociation du précurseur gazeux a lieu quand l'énergie accumulée par ce dernier est supérieure à son énergie de dissociation. Il s'en suit la formation d'une phase vapeur composée des résidus de cette décomposition plus ou moins avancée : fragments de molécules, radicaux ou atomes. La vapeur thermodynamiquement instable se condense dès que sa pression partielle dépasse sa pression de vapeur saturante. Pendant cette étape, appelée **la nucléation**, les premiers germes apparaissent. Deux mécanismes de nucléation sont alors en compétition : la nucléation homogène et la nucléation hétérogène.

Le processus de **nucléation homogène**, gouverné par le mouvement brownien des atomes, prédomine quand le milieu est monophasique. La vapeur atomique se condense sur elle-même pour former des agrégats qui deviennent stables à partir du moment où un certain « diamètre critique » est atteint. La notion de « germes » est alors utilisée. Un germe correspond à la plus petite entité stable dans la phase condensée. La **nucléation hétérogène,** quant à elle, correspond à l'accrétion d'atomes sur un agrégat déjà formé ou sur un support.

Le reste de la vapeur atomique ne s'étant pas condensée pendant la nucléation peut se condenser sur des germes déjà formés et contribuer à leur **croissance**. Ce phénomène entraine une augmentation du diamètre des germes et lorsque leur taille maximale est atteinte, le terme de « particules primaires » est utilisé. Ces particules primaires se réunissent ensuite par des phénomènes de coagulation pour former des nanoparticules.

La coagulation des particules primaires est provoquée par la probabilité élevée de collisions entre les particules dans le milieu réactionnel, d'autant plus grande que la concentration en particules est élevée. Il existe deux mécanismes de coagulation qui sont en compétition : **l'agglomération** et **la coalescence**. Cette dernière pouvant être incomplète, un état intermédiaire est possible (Figure I. 40)

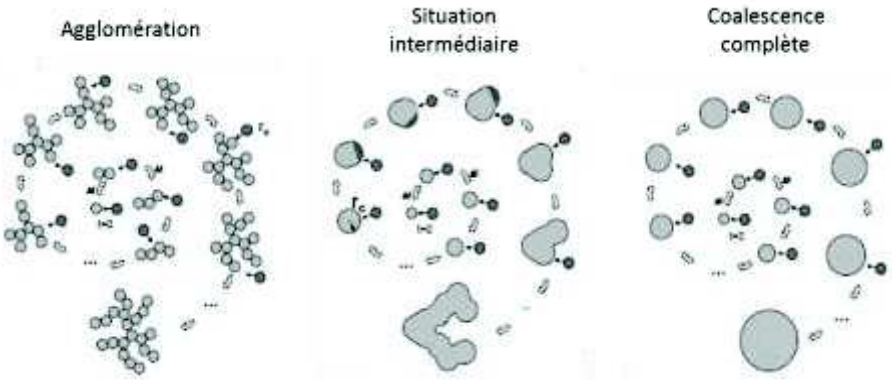


Figure I. 40: Régimes d'agglomération, intermédiaire et de coalescence complète, d'après R. Alayan206 et repris de la thèse de J. Source[207]

I.3.2.4.2 / Mécanisme en voie liquide

Dans le cas de synthèses introduisant des précurseurs en phase liquide, le mécanisme de formation des particules est plus complexe. En particulier quand il implique un mélange liquide de précurseurs contenant un solide dissous dans un solvant comme il est question dans ce travail de thèse. Dans ce cas, les précurseurs peuvent réagir chimiquement les uns avec les autres et avec les gaz présents dans le réacteur. Ces mécanismes, très peu décrits pour la pyrolyse laser, peuvent se rapprocher de ceux des synthèses de particules par spray pyrolyse.

Brièvement, le procédé de spray pyrolyse consiste à créer un aérosol d'une solution de précurseurs liquide grâce à un nébuliseur puis de chauffer les gouttelettes de précurseurs pour produire des particules solides. La source de chaleur peut être une flamme de combustion dans ce cas on parle de spray pyrolyse par flamme (FPS)[208]. La pyrolyse laser en voie liquide est finalement un cas particulier du spray pyrolyse de flamme.

Le mécanisme de formation d'une particule solide à partir du chauffage d'une gouttelette d'aérosol peut être schématisée selon la Figure I. 41 suivante issue des travaux de G. L. Messing [209].

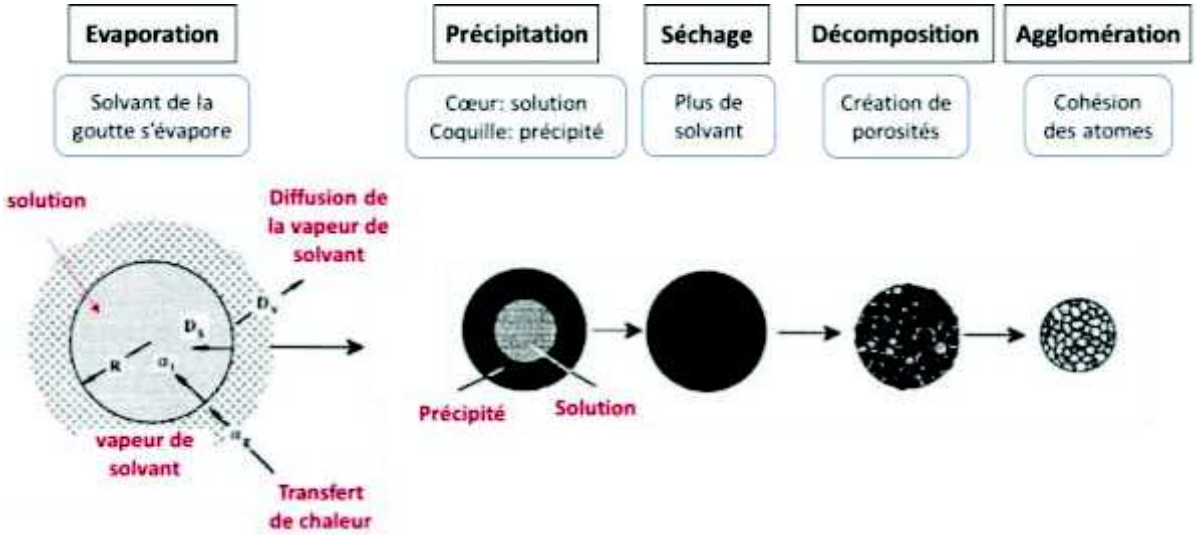


Figure I. 41 : Mécanisme simplifié de la formation d'une particule à partir d'une gouttelette d'aérosol.

Pendant la première étape d'**évaporation**, le solvant à la surface de la gouttelette s'évapore sur une certaine épaisseur et diffuse vers l'extérieur. Ceci entraine un transfert de chaleur qui crée une diffusion de la solution vers le centre de la gouttelette et diminue la taille de cette dernière. Puisque la solution en surface s'appauvrit en solvant et donc se concentre en soluté il se créer une « coquille » poreuse solide. C'est l'étape de précipitation. Le solvant restant au centre de la goutte s'évapore à travers la couche nano poreuse de surface. Quand tout le solvant s'est évaporé il ne reste que le soluté sec qui permet de produire les particules. L'étape suivante est la décomposition thermique des particules sèches qui entraine la formation de porosités. La dernière étape est celle de l'agglomération qui permet la cohésion des nanoparticules et la solidification des cristallites.

La concentration en soluté dans la goutte a une influence sur la morphologie finale des particules obtenues. Plus la concentration est élevée et plus les particules sont grosses. A l'inverse, pour de

faibles concentrations les particules ont tendance à se former sous forme de nanoparticule isolées ou légèrement agglomérés sous forme de chainettes. Ce phénomène est régi par la vitesse d'évaporation du solvant après l'étape de précipitation qui n'est pas la même en fonction de la nature et de la concentration en précurseur. La Figure I. 42 illustre simplement ces différences.

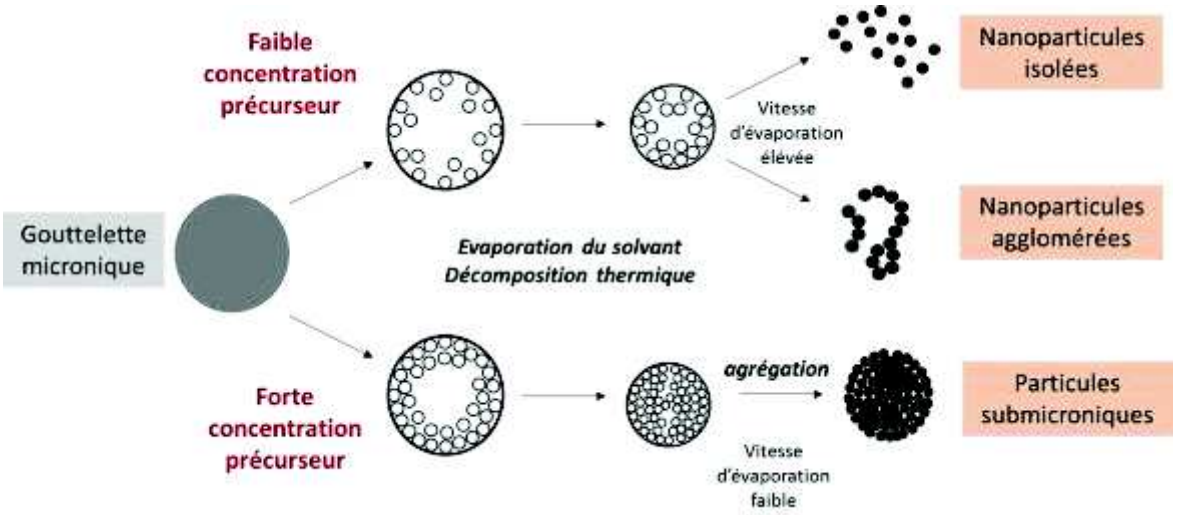


Figure I. 42 : Diagramme schématique du mécanisme de formation de particules à partir d'aérosol selon la concentration en précurseur dans la goutte.

Enfin, des réactions chimiques peuvent avoir lieu entre les différents précurseurs et les espèces présentes dans la flamme ou aussi avec un gaz réactif[210] ajouté intentionnellement. Dans le cas où des réactions chimiques sont mises en jeu, le mécanisme se complexifie. Il donne lieu, pendant l'étape d'évaporation, à différents scénarios qui permettent d'obtenir *in fine* différentes structures comme des structures cœur-coquilles, des particules denses de quelques nanomètres à quelques micromètres ou encore des structures poreuses illustrées dans la Figure I.43 ci-dessous.

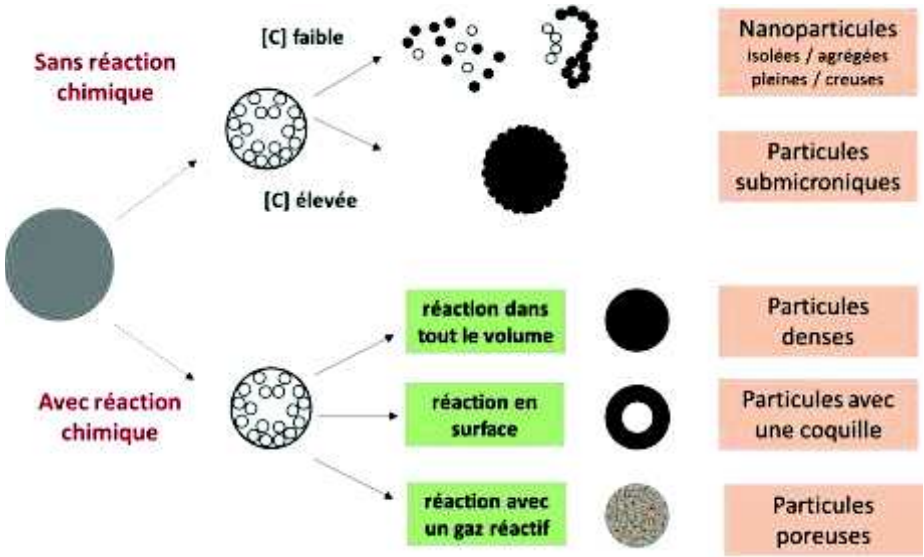


Figure I. 43 : Schématisation des mécanismes de formation impliquant ou non une réaction chimique.

Ces réactions dépendent évidemment du temps de résidence des précurseurs dans la flamme et de la température de la flamme et peuvent se dérouler en surface ou dans tout le volume. En fonction de

ces paramètres et sous certaines conditions, il est possible que les précurseurs liquides et les solvants passent en phase gazeuse et suivent les mécanismes décrits pour la voix gaz. De même, en raison des hautes températures pouvant être atteintes grâce au laser, une partie du soluté peut s'évaporer lors de l'étape de séchage et réagir en phase gaz.

Dans le cadre de nos travaux, un mélange de plusieurs précurseurs en solution colloïdale ou moléculaire a été utilisé pour la synthèse de nanoparticules par pyrolyse laser. Les précurseurs se retrouvent en contact avec le gaz absorbant l'ammoniac. Il est donc très peu probable que les mécanismes de formation de nos matériaux soient aussi simples que ceux décrits dans le cas de la voie gazeuse étant donné que de nombreuses réactions chimiques peuvent avoir lieu. **En outre, le solvant utilisé dans notre cas, la pyridine, fait également office de précurseur liquide car il est source de carbone et parfois d'azote. Des mécanismes de nucléation hétérogène sont donc envisageables car les processus de nucléation/croissance issus du solvant en voie gaz et du soluté en voie solide et/ou gazeuse peuvent être décalés dans le temps.**

Finalement, il ressort en premier lieu de ce chapitre de bibliographie que les matériaux sans métaux nobles et actifs en réduction de l'oxygène sont majoritairement composés de carbone incorporant des hétéroatomes associés ou non avec un métal de transition. Ces matériaux sont le plus souvent obtenus à la suite de nombreuses étapes comme des étapes de broyage, de séchage, de lavage et de multiples recuits intermédiaires ou finaux. Les plus actifs d'entre eux mettent parfois en jeux des précurseurs structurants sacrificiels relativement onéreux (MOF).

D'autre part, la pyrolyse laser qui a l'avantage d'être un procédé en une seule étape, relativement facile à mettre en œuvre, permet de jouer sur plusieurs paramètres de synthèses pour obtenir différents types de nanoparticules avec un taux de production important et apparait ainsi bien adaptée au développement de catalyseurs innovants.

Chapitre II : Synthèse par pyrolyse laser, caractérisation et analyse de surface de nanoparticules à base de carbone d'azote et de fer

Ce chapitre est dédié d'une part à la présentation de la technique de synthèse des nanoparticules par pyrolyse laser et d'autre part à la caractérisation et à l'analyse des matériaux obtenus par cette méthode. La pyrolyse laser permet d'intégrer de nombreux paramètres de synthèse qui seront explicités et dont le choix est justifié. Les matériaux obtenus par ce procédé sont caractérisés d'un point de vue physico-chimique à l'aide des équipements disponibles au laboratoire ou à travers des collaborations. L'étude de leur morphologie et de leur taille, de leur composition chimique ainsi que leur composition de surface est présentée dans ce chapitre. Ainsi, des études systématiques sur les différents types de matériaux ont permis d'établir des tendances nettes concernant l'évolution de toutes leurs caractéristiques en fonction d'un paramètre de synthèse nommé R_{NH3}.

II.1/ L'expérience de pyrolyse laser

La description précise de l'expérience de pyrolyse laser utilisée dans ces travaux de thèse est essentielle afin d'appréhender toutes ses spécificités. Dans cet objectif, le fonctionnement du réacteur de synthèse, l'introduction des précurseurs et le choix des paramètres expérimentaux pour la synthèse de matériaux Fe/C/N font l'objet de cette partie. Pour aider à cette description un schéma général de l'expérience est donné dans la Figure II. 1.

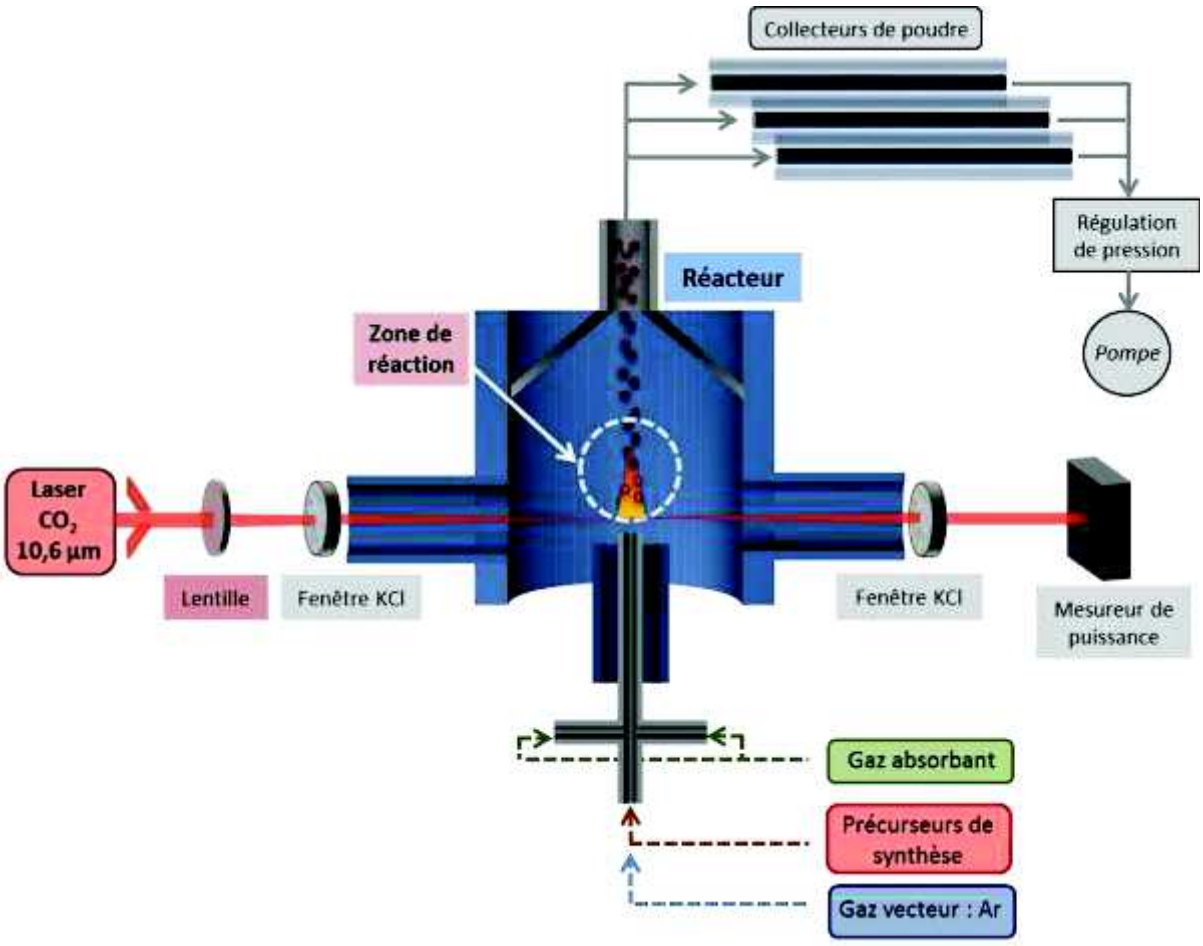


Figure II. 1 : Schéma de l'expérience de pyrolyse laser.

II.1.1/ Fonctionnement du réacteur de synthèse

II.1.1.1 / Le laser au CO_2 et la focalisation du faisceau

Un laser émet une source de lumière dont le rayonnement est monochromatique. L'énergie lumineuse est élevée dans un faible volume. Parmi les différents types de laser, le laser au dioxyde de carbone, utilisé dans ces travaux de thèse, est un des lasers à gaz les plus fréquemment utilisé car il permet de travailler en continu et à haute puissance. Le laser disponible au laboratoire est un laser au CO_2 de marque PRC, délivrant une puissance maximum de 2200 W. Ce laser émet dans l'infrarouge et sa bande d'émission principale est centrée autour de 10,6 µm.

La Figure II. 2. a) représente une photographie du laser utilisé dans cette thèse. L'obtention d'un faisceau laser se fait grâce à une décharge électrique dans une cavité contenant du dioxyde de carbone, du diazote et de d'hélium. Le faisceau laser présente, en sortie d'appareil, un profil en double gaussienne. La Figure II. 2. b) représente ces profils pour différentes valeurs de puissance laser. Par exemple, pour une puissance de 2000 W en sortie de cavité on obtient une tache de diamètre 2,6 cm et une profondeur de 0,8 cm.

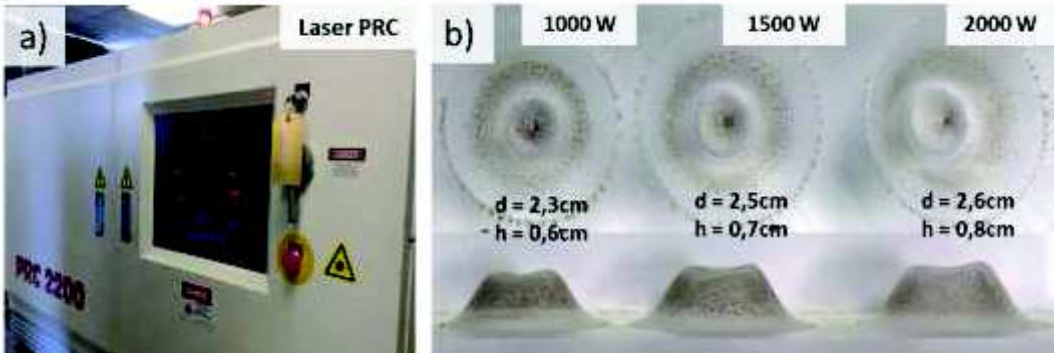


Figure II. 2 : a) Photographie du laser PRC 2200 W b) Profil spatial du laser PRC en sortie direct à 1000, 1500 et 2000 W sur une plaque que de PMMA.

Le laser peut fonctionner selon quatre modes différents ; trois modes où le rayonnement est pulsé et un mode continu. Le détail des modes pulsés n'est pas explicité, car dans ce travail, nous avons utilisé exclusivement le mode continu qui permet de délivrer une puissance constante sur un temps donné. Une armoire de commande externe, permet de régler les paramètres du laser et de choisir le mode temporel et la puissance en sortie de cavité. Elle commande aussi l'allumage du faisceau et l'ouverture d'un obturateur de sécurité en sortie de cavité.

Une lentille cylindrique en séléniure de zinc (ZnSe), d'une distance focale de 500 mm, peut être ajoutée au trajet optique du laser afin de focaliser le faisceau laser dans un plan horizontal et perpendiculaire au flux de précurseurs. Cette lentille permet donc la focalisation du faisceau laser tout en conservant un bon recouvrement de celui-ci avec le flux de précurseur. Pour vérifier le positionnement du laser, un test d'impact est effectué sur une plaque de néphalite. Ce test permet aussi de déterminer la distance séparant la tache laser de la buse d'arrivée des précurseurs. La Figure II. 3 présente schématiquement les taches laser issus du test d'impact d'un faisceau non focalisé à gauche et focalisé à droite pour une puissance laser de 1600 W. La tache laser défocalisée est ronde de diamètre 1,8 cm, sa surface est de 2,5 cm² alors que la tache laser focalisée est en forme d'ellipse avec une largeur de 1,8 cm et une hauteur de 3 mm, sa surface est de 0,4 cm². Ces surfaces sont surestimées surtout dans le cas de la focalisation.

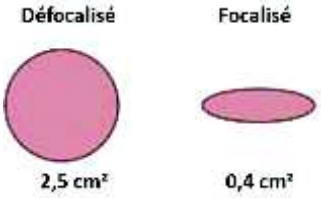


Figure II. 3 : Test d'impact représentant la tache laser non focalisée et à gauche et focalisé à droite.

Théoriquement pour un laser CO_2, la taille minimum du faisceau laser focalisé est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde du laser, donc proche de 10µm [211]. En pratique, la taille de la tache réelle du laser focalisée pour un laser CO_2 mesure au minimum entre 250 à 500 µm de hauteur, ce qui revient à une surface de spot d'environ 0,05 cm². Cette valeur est plus proche de la réalité et environ 10 fois plus faible que celle estimée avec le test d'impact. Pour la défocalisation, on peut considérer que le test d'impact surestime aussi la mesure de la surface d'un facteur 10 au maximum, ce qui revient à une surface d'environ 0,25 cm². Connaissant la puissance laser, il est possible de calculer une densité de puissance en W/cm². Par exemple pour une puissance laser de 1600 W, la densité de puissance sera de l'ordre de 6000 W/cm² en défocalisation alors qu'elle sera de l'ordre de 30000 W/cm² en focalisation soit près de 5 fois plus. Ainsi, la focalisation du faisceau laser induit une augmentation significative de la densité de puissance. Il est important de noter aussi que la focalisation, qui induit une diminution de la surface couverte par le laser, va obligatoirement impliquer une diminution du temps de résidence du flux de précurseur dans le laser. Ce dernier paramètre sera explicité par la suite.

Pour assurer l'étanchéité du réacteur mais aussi l'arrivée du rayonnement laser au centre du réacteur, des fenêtres en chlorure de potassium (KCl) sont placées sur le trajet optique, à l'entrée et la sortie du réacteur. Le KCl sous forme cristalline est idéal car il permet une transmission moyenne de 90 % des rayons infrarouge entre 0,3 et 18 µm. Ces fenêtres sont balayées par un flux d'argon pour éviter la surchauffe et l'éventuelle fixation de poudre qui viendrait créer un point chaud et casser les fenêtres.

Un mesureur de puissance est disposé à la sortie du réacteur sur le trajet laser. Il permet d'enregistrer la puissance de sortie et de pouvoir **estimer la puissance absorbée dans la zone de réaction**.

II.1.1.2 / Le réacteur de synthèse et la collecte des matériaux

L'interaction entre le faisceau laser et les précurseurs de synthèse se déroule en atmosphère confinée dans un réacteur cylindrique en acier inoxydable. Ce dernier est étanche et maintenu en légère dépression atmosphérique d'argon. La Figure II. 4 présente une photographie du réacteur de synthèse.

Figure II. 4 : Réacteur de synthèse de pyrolyse laser.

Une buse de diamètre interne de 5,9 mm est placée à la base du réacteur. Elle entraine le flux de précurseur dans la zone de réaction. Une cheminée concentrique à cette buse, de diamètre 24 mm, maintient le flux de précurseur dans une enveloppe d'argon. Ce système d'insertion buse/cheminée permet de confiner les précurseurs, de maintenir un écoulement laminaire et d'amener les nanoparticules formées vers le haut du réacteur. La distance entre le haut de la cheminée et le haut de la buse d'insertion est réglée à 1 cm et la distance entre la buse et la zone de réaction est réglée à 0,6 cm. La Figure II. 5 schématise le système buse - cheminée.

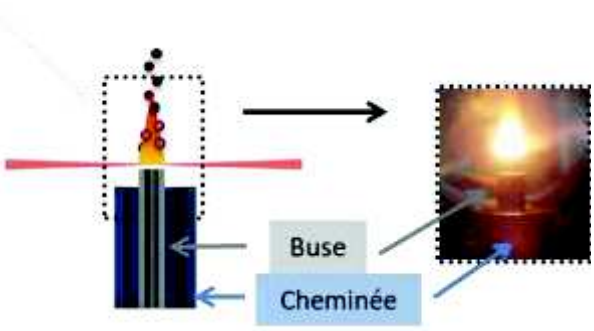


Figure II. 5 : Schématisation du système buse – cheminée pour l'introduction et le confinement du flux de précurseur dans le réacteur.

Des fenêtres en verre sont incorporées à l'avant et à l'arrière du réacteur afin de visualiser la flamme de réaction et de s'assurer du bon déroulement de l'expérience. Elles sont balayées par un flux d'argon pour limiter leur détérioration.

Au-dessus de la zone de réaction, une pièce en acier inoxydable de forme conique est ajoutée au montage sur laquelle est fixé le couvercle « tulipe » du réacteur. Le cône a pour but de faciliter l'extraction des nanoparticules synthétisées et de les guider en dehors du réacteur. Le couvercle tulipe permet quant à lui de raccorder le réacteur à trois sorties différentes. Chaque sortie, munie d'une vanne, est reliée à un système de filtration. Ce système associe un collecteur et une barrière filtrante. Pendant une expérience de pyrolyse laser, il sera donc possible de recueillir facilement plusieurs types matériaux, issus de conditions de synthèses différentes, en passant d'un collecteur à l'autre. La Figure II. 6 représente une photographie d'une barrière filtrante avec son collecteur.

Figure II. 6 : Photographie d'une barrière filtrante avec son collecteur en verre.

La barrière filtrante microporeuse est constituée d'un alliage de nickel et d'aluminium, elle est placée à l'intérieur du collecteur. Il existe des collecteurs en inox mais, il est préférable d'utiliser des collecteurs en verre afin de visualiser la quantité de la poudre produite.

Les nanomatériaux synthétisés se déposent à la surface de la barrière alors que les gaz sont évacués par un système de pompage. Le système de pompage associe deux pompes ; une pompe à palette permettant d'atteindre des pressions très basses afin de faire le vide dans le réacteur pour évacuer l'oxygène et une pompe à lobes rotatifs (Bush) permettant de fonctionner avec d'importants débits de gaz. Au début de chaque expérience le réacteur est d'abord soumis à un test sous vide puis rempli d'argon. La pompe à palette permet de déterminer le vide limite et d'effectuer un test d'étanchéité du dispositif expérimental complet. Le réacteur est ensuite purgé plusieurs fois à l'argon puis sa pression est régulée sous flux continu d'argon à l'aide de la pompe Busch. En fin de synthèse, le réacteur et le collecteur sont pompés sous vide pour éliminer les éventuelles molécules adsorbées à leur surface.

Il est indispensable que la pression dans le réacteur soit bien stable afin d'avoir des conditions de synthèse reproductibles. En effet, on peut assister à des variations ponctuelles de pression qui sont principalement dues à la flamme de pyrolyse laser. L'instabilité de la flamme peut provoquer des variations de température et donc de la pression. Pour pallier ces fluctuations, on associe une jauge de pression, située dans le réacteur à une vanne de régulation, placée juste en aval des collecteurs de poudre. Ce système permet de réguler la pression dans le réacteur à 98500 Pa (740 Torr) légèrement en dessous de la pression atmosphérique afin d'éviter les fuites de gaz éventuellement toxiques vers l'extérieur de l'installation.

II.1.2/ Choix des paramètres expérimentaux pour la synthèse de matériaux à base de Fe/C/N

Dans le but de synthétiser des matériaux à base de fer, d'azote et de carbone il est indispensable d'utiliser des précurseurs de synthèses contenant ces éléments chimiques.

II.1.2.1 / Absorbant de la radiation laser et introduction dans le réacteur

Pour amorcer la réaction de pyrolyse, il faut tout d'abord choisir un absorbant de la radiation laser. Le choix de l'absorbant s'est porté sur l'ammoniac qui pourrait permettre également d'introduire de l'azote dans les matériaux, même si *a priori* on se ne sait pas dans quelle mesure l'ammoniac conduirait à l'insertion d'azote dans une structure de carbone. L'ammoniac pourra être utilisé comme seul absorbant sans nécessité d'y adjoindre de photosensibilisateur car il absorbe la radiation laser (cf Figure I.38 du chapitre 1).

Ce gaz, peut être introduit à différents endroit dans le réacteur. Dans notre cas, l'utilisation d'une croix, située en amont de la buse, sera choisi pour insérer l'ammoniac dans le réacteur comme le schématise la Figure II. 7 ci-dessous.

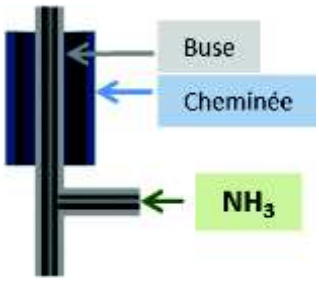


Figure II. 7 : Croix d'insertion de l'ammoniac.

Le contrôle du débit des gaz s'effectue grâce à des régulateurs de débit massique (RDM) incorporés sur une armoire de gestion des gaz et étalonnés en début de chaque expérience. Le gaz circule dans la vanne de régulation par différence de pression, le débitmètre module son ouverture électromécaniquement afin d'adapter la quantité massique de gaz qui la traverse suivant la consigne appliquée. Cette consigne pouvant être réglée à un pourcentage d'ouverture situé entre 10 et 100 %. L'armoire de distribution des gaz, reliée au système de pompage, centralise toutes les entrées et les sorties des gaz neutres et réactifs depuis la bouteille jusqu'au réacteur. Chaque gaz possède sa propre voie afin d'éviter les pollutions ainsi qu'une circulation parallèle pour effectuer des purges à l'argon à la fin de chaque expérience.

II.1.2.2 / Choix des précurseurs de fer d'azote et de carbone

Précurseur de fer

Le précurseur le plus utilisé en pyrolyse laser pour synthétiser des nanomatériaux à base de fer est le pentacarbonyl de fer. Ce composé étant très toxique, il a été préférable d'utiliser d'autres précurseurs de fer. Dans ce travail, deux précurseurs de fer différents représentés dans la Figure II. 8 ci-dessous ont été utilisés. D'une part, nous avons utilisé une dispersion de nano-bâtonnets de goethite dispersés à 20% en masse dans l'éthanol, une image MEB est donnée en Figure II. 24. La goethite est un oxo-hydroxyde de fer de formule brute FeOOH, ce précurseur présente l'avantage d'être disponible commercialement, d'une part, et de contenir des nanoparticules préformées d'autre part. Nous avons également utilisé un complexe de coordination, l'acétylacétonate de fer III, de formule brute $Fe(C_5H_7O_2)_3$ que l'on note également $Fe(acac)_3$. Ce complexe, disponible commercialement, a l'avantage de pouvoir se dissoudre facilement dans des solvants organiques tel que la pyridine que nous avons largement utilisée ou encore le toluène qui nous a servi à synthétiser d'autres matériaux qui seront présentés dans le chapitre 4.

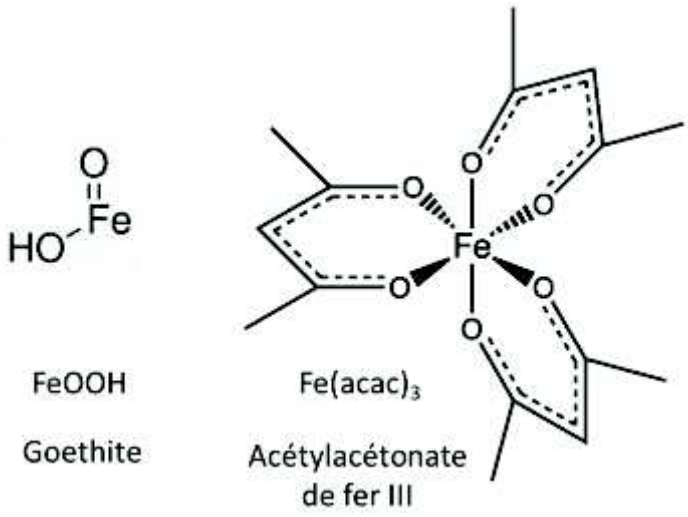


Figure II. 8 : Formule semi développée des deux précurseurs de fer utilisés.

Précurseurs d'azote et de carbone

Dans le but de synthétiser des matériaux Fe/C/N incorporant des sites azotés dans des structures carbonées, nous avons utilisé de la pyridine qui présente l'avantage d'être constituée d'une structure aromatique comprenant des motifs -HC=N- et =N-CH=. Ce composé permet de dissoudre le sel de fer $Fe(acac)_3$. Ainsi, chaque gouttelette d'aérosol sera constituée d'atomes de fer, d'azote et de carbone. Dans certaines synthèses, nous ajouterons à la solution liquide, du méthylimidazole qui est constitué d'une masse élevée d'azote par rapport à sa masse totale (34%). Ce composé est aussi susceptible de contribuer à l'absorption de la radiation laser. Comme nous le verrons dans le chapitre 4, nous avons aussi utilisé du toluène comme précurseur liquide. Il est lui aussi constitué d'une structure aromatique sans contenir d'atomes d'azote et permet lui aussi de dissoudre le $Fe(acac)_3$. La Figure II. 9 représente les précurseurs de carbone et d'azote utilisés dans ce travail de thèse.

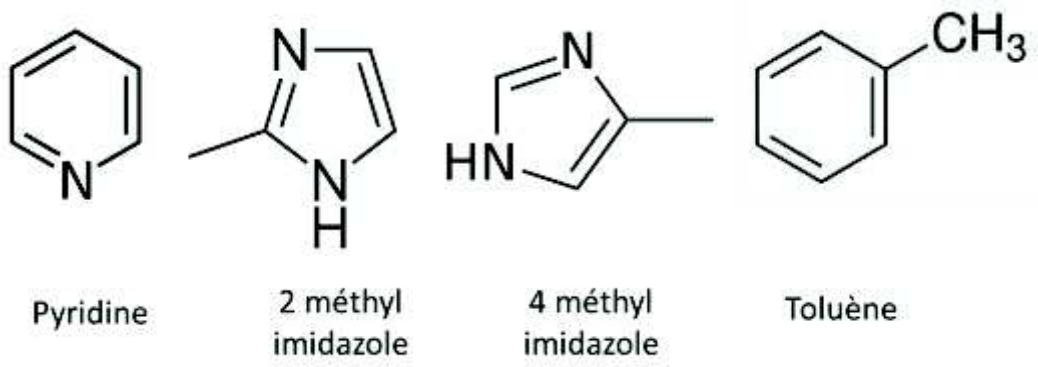


Figure II. 9 : Représentation des différents précurseurs d'azote et de carbone.

Pour introduire ces précurseurs à l'état liquide dans le réacteur de synthèse, on utilise un système de nébulisation qui va former un aérosol composé de fines gouttelettes du mélange liquide précurseur. Dans ce travail, nous avons fait le choix d'utiliser ce type de système qui nous permet d'être plus souple dans le choix des différents précurseurs qui doivent être introduits conjointement dans le réacteur pour synthétiser les matériaux visés.

II.1.2.3 / Introduction de précurseur liquides : le générateur d'aérosol

L'aérosol est formé par un système de nébulisation de type Pyrosol, terme associant les mots pyrolyse et aérosol. Ce système a été mis au point en collaboration avec le CEA dans les années 1970 et provient d'un procédé de dépôt de couche mince [204,205]. La Figure II. 10 représente une photographie d'un Pyrosol.

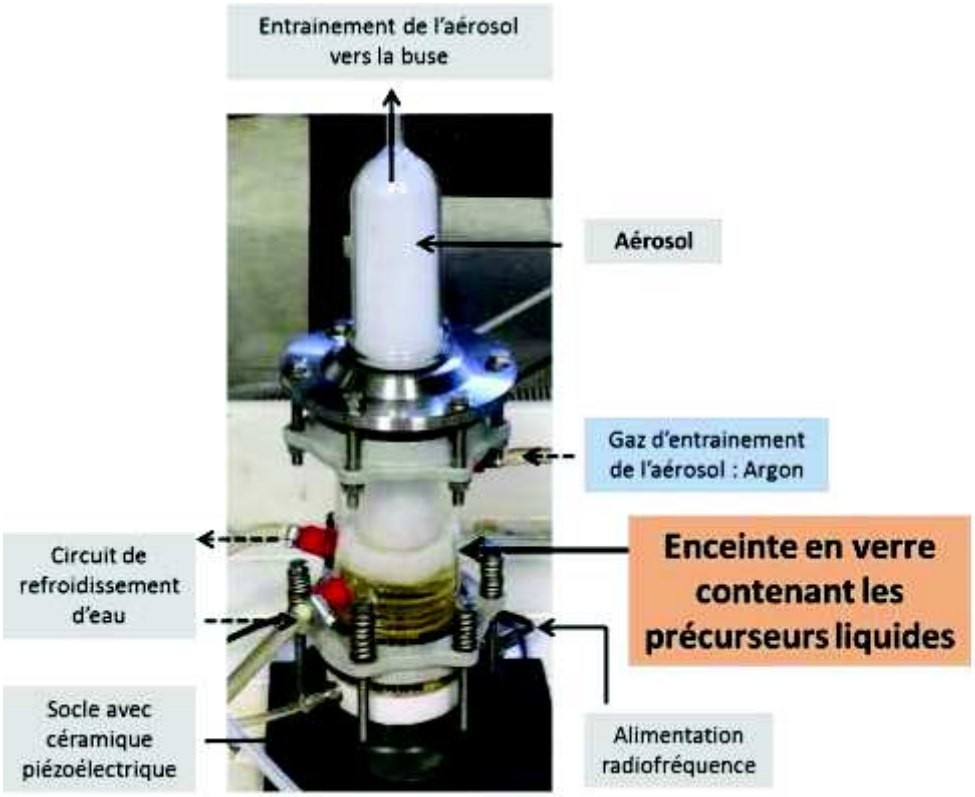


Figure II. 10 : Photographie du système de nébulisation Pyrosol RBI.

Les précurseurs liquides sont contenus dans une enceinte en verre. A la base de l'enceinte, une céramique piézoélectrique, alimentée par un générateur radiofréquence de 150 W, produit des ondes ultrasonores de fréquence 880 kHz. La fréquence et la puissance sont réglables respectivement sur des gammes de 750 à 880 kHz et de 0 à 150 W. Les ultrasons, en traversant le liquide vont former des cavitations à sa surface et ainsi créer un épais nuage de fines gouttelettes d'aérosol. L'aérosol ainsi formé est ensuite amené dans le réacteur grâce à un gaz neutre d'entrainement qui dans notre cas est de l'argon.

Pour récapituler, nous disposons donc de deux types de précurseurs de fer, le FeOOH et le $Fe(acac)_3$ dans la pyridine qui sont les deux milieux à partir desquels l'aérosol va être formé à l'aide du pyrosol. Nous avons la possibilité d'y ajouter du méthylimidazole pour ajouter des atomes d'azote dans le flux de précurseurs. L'absorbant de la réaction que nous avons choisi est l'ammoniac. Les synthèses seront réalisées à une puissance laser élevée de 1600 W.

II.1.3/ Influence du paramètre R_{NH3}

Initialement, beaucoup de synthèses ont été réalisées en choisissant des débits en ammoniac élevés, une puissance laser élevée à 1600 W avec un faisceau focalisé. Ce choix a été fait dans le double objectif d'avoir une teneur élevée d'azote dans le flux de précurseur et de se placer dans des conditions expérimentales où la réaction se déroule avec une absorption élevée. Ces conditions nous ont paru nécessaires afin de pouvoir disposer de suffisamment d'énergie pour évaporer les précurseurs liquides constituant les gouttelettes de l'aérosol tout en gardant *a priori* suffisamment d'énergie pour l'étape de décomposition des précurseurs et de formation des nanoparticules en elles-mêmes.

De nombreuses synthèses, utilisant les différents milieux précurseurs évoqués ci-dessus, ont été conduites dans ces conditions, *a priori*, favorables. Cependant dans de telles conditions, les quantités de matière obtenues en fin de synthèse étaient particulièrement faibles, de l'ordre de la dizaine de milligrammes par heure, ce qui nous a par ailleurs posé des problèmes dans la caractérisation extensive des matériaux obtenus.

Suite à ces premiers résultats, **nous avons choisi de faire varier de manière systématique le débit d'ammoniac** introduit dans les synthèses utilisant les différents précurseurs.
L'ammoniac, mélangé à l'argon (gaz vecteur), est introduit dans le réacteur de manière contrôlée par le biais des débitmètres massiques. Nous pouvons définir le paramètre R_{NH3} qui représente **la fraction de débit volumique d'ammoniac** délivrée pendant la synthèse selon la formule suivante où q_v désigne le débit volumique en l/min.

$$R_{NH_3} = \frac{q_v\ NH_3}{q_v\ NH_3 + q_v\ Ar}$$

La variation de ce paramètre va jouer sur plusieurs aspects de la synthèse et notamment sur deux **éléments** particuliers qui sont d'une part, **la composition chimique** du flux de précurseur et d'autre part, **l'énergie fournie (ou déposée)** dans la zone de réaction qui dépend de **la puissance laser absorbée** et du **temps de résidence** du flux de précurseurs dans la zone de réaction. Ces différents éléments sont explicités dans les paragraphes suivants.

La modification du paramètre R_{NH3} modifie **la composition chimique** du flux de précurseur en y apportant plus ou moins d'azote via l'ammoniac. La variation de la quantité d'ammoniac peut ainsi modifier la nature des phases de fer susceptibles de se former lors de la synthèse.

La Figure II. 11 ci-dessous montre que par exemple, à forte valeur de R_{NH3} la formation des phases de fer plus riche en azote est favorisée.

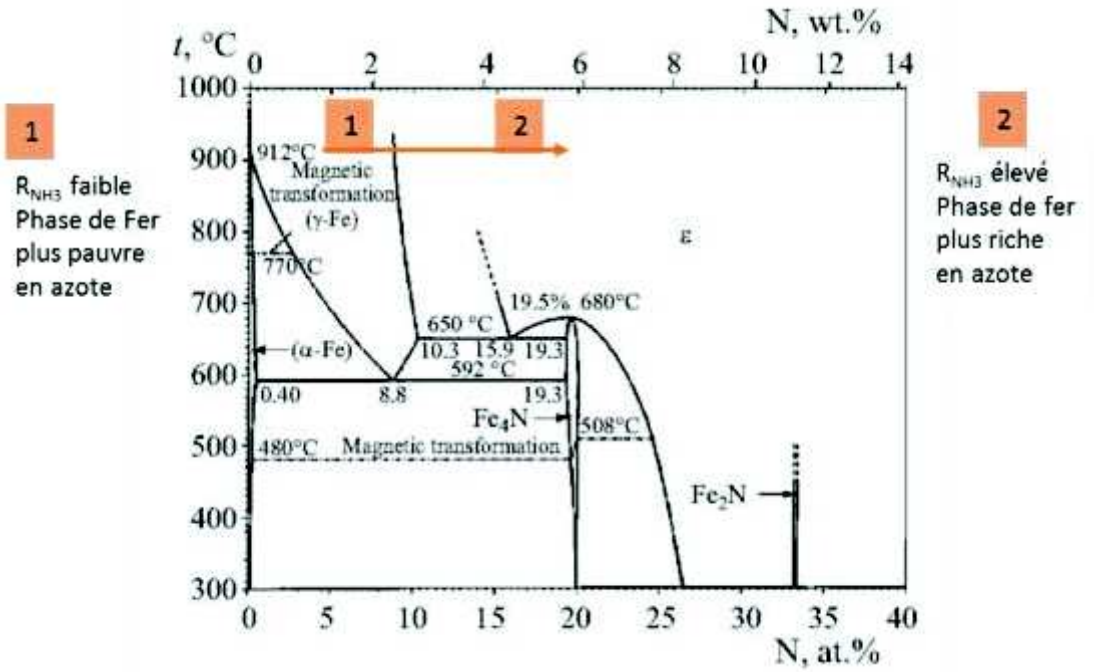


Figure II. 11 : Diagramme binaire de phase Fer-Azote [212].

La modification de R_{NH3} affecte **l'énergie fournie** dans la zone de réaction. Cette valeur peut se déduire de deux autres paramètres de synthèse : **la puissance absorbée** dans la zone de réaction et le **temps de résidence du flux de précurseur dans la zone de réaction.**

L'ammoniac est l'absorbant de la radiation laser, par conséquent la variation du paramètre R_{NH3} va modifier **la puissance absorbée dans la zone de réaction** (Figure II. 12). Pour les deux matériaux (voir détail des conditions de synthèse en partie II.2), lorsque R_{NH3} varie de 0,06 à 0,62 la puissance laser absorbée dans la zone de réaction varie pratiquement de manière linéaire de 50 W à 400 W. La modification de R_{NH3} entre ses valeurs extrêmes induit donc une augmentation d'un facteur proche de huit de la puissance absorbée par le système.

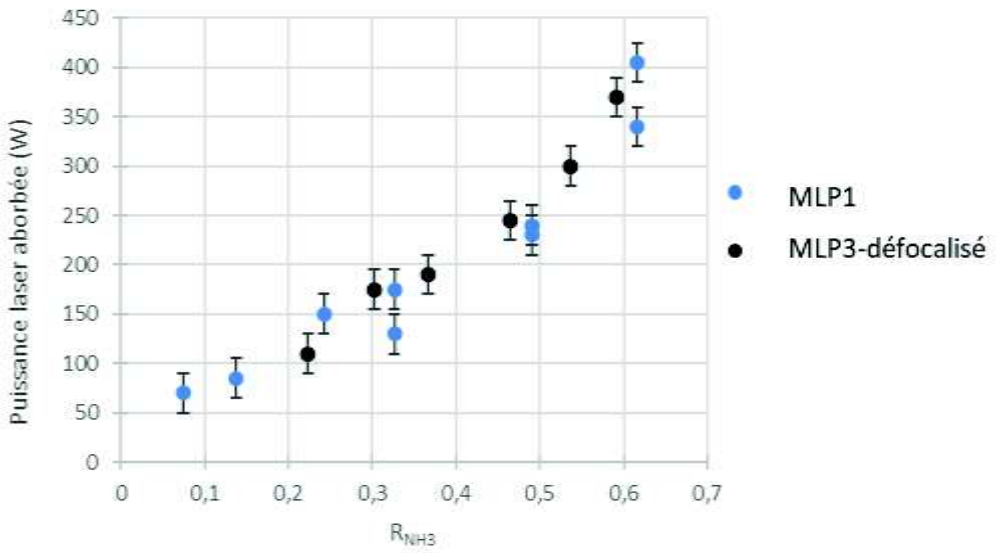


Figure II. 12 : Puissance laser absorbée en fonction de R_{NH3}.

La modification du paramètre R_{NH3} agit sur **le temps de résidence du flux de précurseurs dans la zone de réaction** par le biais de la variation du débit total des gaz en sortie de buse.
La notion de temps de résidence comporte en fait **deux aspects différents**, liés à ce que l'on a nommé la zone de réaction, qui est elle-même en réalité difficile à définir précisément. Pour tenter de clarifier les choses on peut considérer deux temps de résidences distincts qui correspondent à deux « distances parcourues » différentes, dans deux zones distinctes.

Nous pouvons ainsi considérer d'une part, le temps passé par le flux de précurseur dans le faisceau laser soit un **« temps interaction laser »,** t_{laser} et d'autre part le temps passé par le flux de produits/précurseurs dans la zone chaude c'est-à-dire dans toute la flamme générée par l'interaction laser matière soit le **« temps zone chaude flamme »** : t_{flamme}. Les deux zones considérées sont schématisées en Figure II. 13.

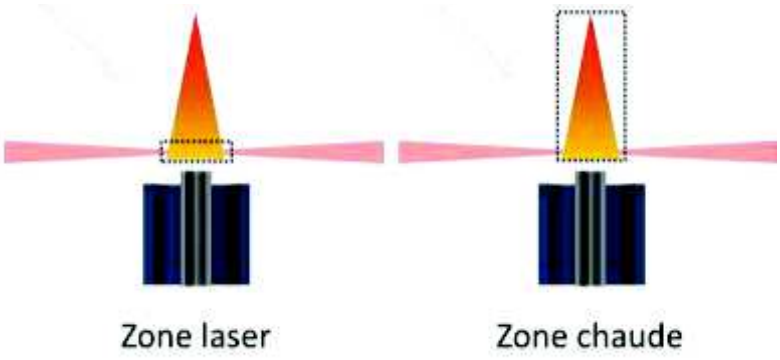


Figure II. 13 : Schéma des deux zones de réaction à gauche, la zone laser et à droite la zone chaude.

Le temps d'interaction laser, $\mathbf{t_{laser}}$, est directement lié à la vitesse de passage des réactifs et il est inversement proportionnel au débit des réactifs introduits. A titre d'exemple, comme le montrent les droites présentées dans la Figure II. 14, le débit total augmente quand le débit en ammoniac augmente pour un même débit d'argon. Quand le débit d'ammoniac passe de 0 à 1,8 l/min le débit total augmente d'un facteur trois et donc le temps de résidence diminue d'un facteur trois.

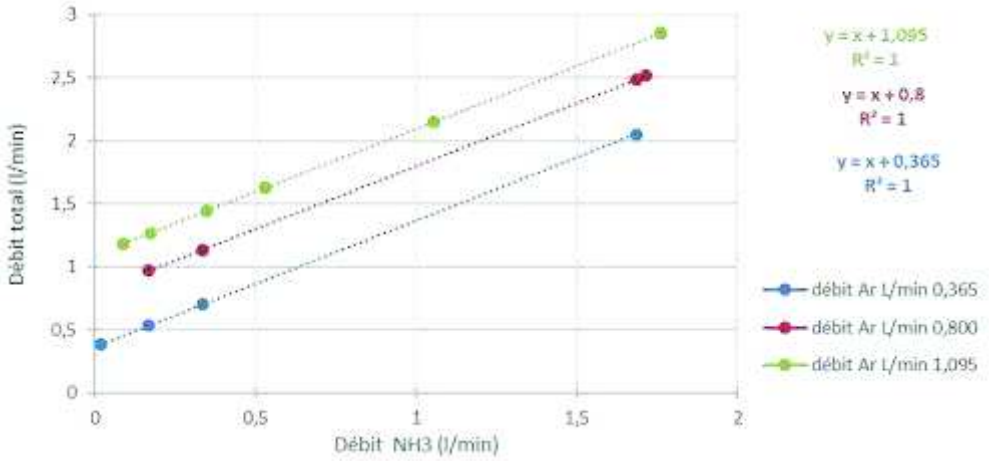


Figure II. 14 : Débit total en fonction du débit en ammoniac.

Le temps d'interaction laser, t $_{laser}$, dépend également de la géométrie du faisceau et sera différent selon que le laser est utilisé en mode focalisé ou défocalisé. Connaissant le débit de gaz, on peut calculer la vitesse V des réactifs dans la buse selon la formule suivante avec Qv le débit volumique ($m^3.s^{-1}$), V (m. s^{-1}) et S la section de passage (m^2) du flux dans la buse.

$$V = Qv/S$$

Connaissant maintenant la vitesse des réactifs et sachant que $V = D/t$ avec D la distance parcourue (m) et t le temps de résidence (s), pour estimer t_{laser} ou $t_{flamme.}$ il nous faut connaitre la distance parcourue par les réactifs dans la tache laser et dans la flamme. Pour cela on utilise la formule suivante avec $t_{(laser\ ou\ flamme)}$ en secondes, $D_{(laser\ ou\ flamme)}$ en mètres et V en $m.s^{-1}$.

$$t_{(laser\ ou flamme)} = \frac{(D_{(laser\ ou\ flamme)})}{V}$$

Il est possible d'estimer approximativement la valeur de t $_{laser}$ connaissant la taille de la tache laser. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe II.1.1.1 la hauteur du faisceau laser focalisé est d'environ 500 µm et celle du laser défocalisé plus de l'ordre du centimètre. Connaissant la gamme de débit de gaz utilisé, on estime t $_{laser}$ de l'ordre de la milliseconde en mode focalisé et de l'ordre de la dizaine de milliseconde en mode défocalisé. Nous retiendrons que **t $_{laser}$ est de l'ordre de la milliseconde.**

Le temps de résidence t $_{laser}$ (en secondes) et la puissance absorbée (en Watt) sont deux paramètres interdépendants permettant d'évaluer l'énergie fournie dans la zone de réaction (en Joules) selon la relation linéaire suivante :

$$Energie = Puissance \times t_{laser}$$

La Figure II. 15 suivante donne l'évolution de l'énergie fournie (ou déposée) dans la zone de réaction en fonction de R_{NH3} pour trois différentes séries de matériaux obtenues en condition de focalisation laser (voir détail des conditions de synthèse en partie II.2). Pour les calculs nous avons utilisé les puissances absorbées données par le mesureur de puissance et t $_{laser}$ a été estimé comme nous l'avons expliqué précédemment uniquement en fonction de la taille de la tache laser et de la variation des débits totaux.

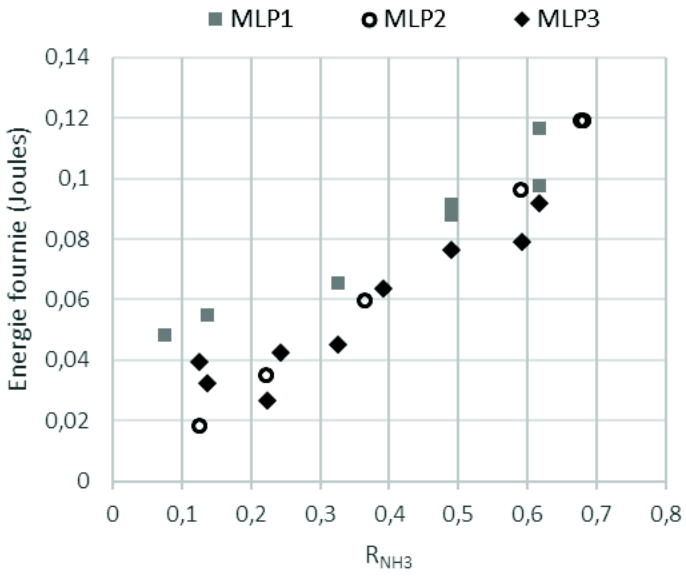


Figure II. 15 : Energie fournie dans la zone de réaction en fonction de R_{NH3} pour les synthèse en condition de focalisation laser.

Ainsi nous constatons que **l'énergie fournie dans la zone de réaction augmente avec R_{NH3}** quelles que soient les conditions de synthèses utilisées. Sa valeur est de l'ordre du dixième de Joules pour les conditions de focalisation montré dans la Figure II. 15 ci-dessus. Pour les expériences en condition de laser défocalisé, dont les résultats ne sont pas montrés ici, l'énergie fournie est au minimum cinq fois plus élevée car la tache laser est au minimum cinq fois plus grande dans ce cas.

Concernant $\mathbf{t_{flamme}}$, le temps de résidence que nous avons nommé « temps zone chaude flamme » les choses sont beaucoup plus compliquées. En effet, d'une part nous ne savons pas quelles sont les espèces présentes dans la flamme, s'il reste de l'ammoniac et/ou des fragments de précurseurs initiaux et si elle contient déjà des nanoparticules. Nous ne savons pas non plus si la flamme est le lieu de transformations chimiques ultérieures. D'autre part, la taille de la flamme et sa forme varient en fonction du débit total, donc du paramètre R_{NH3}. Seule l'observation visuelle de la flamme permet de constater ces modifications.

Les Figure II. 16 et Figure II. 17 montrent ainsi des photographies de flammes prises dans différentes conditions de synthèse, illustrant les modifications observées visuellement.

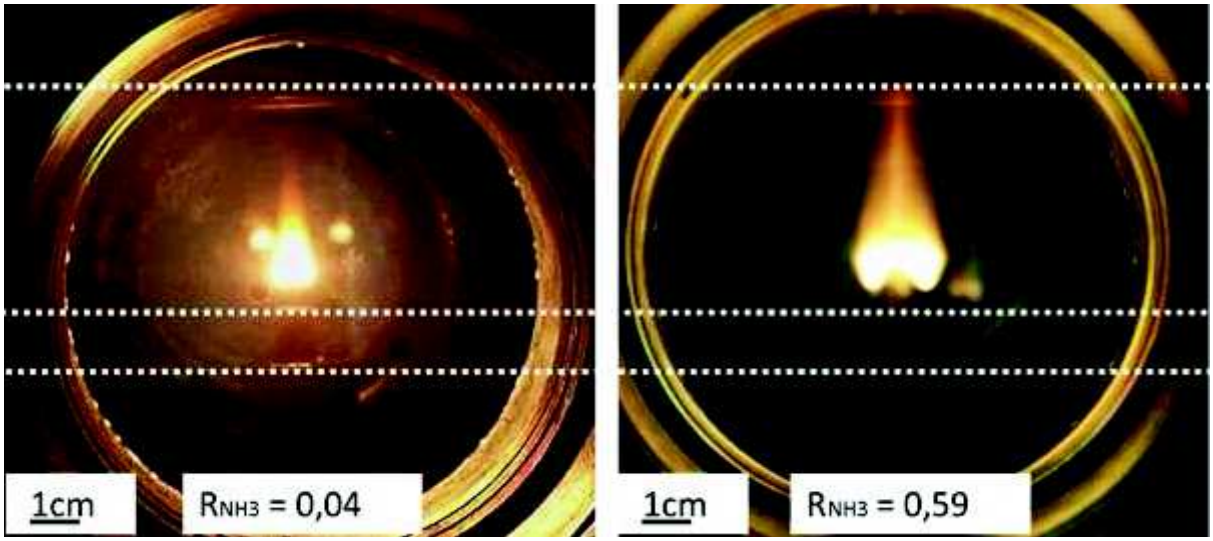


Figure II. 16 : Photographie de flamme de pyrolyse à gauche avec R_{NH3} = 0,04 et à droite avec R_{NH3} = 0,59 pour le mélange MLP3.

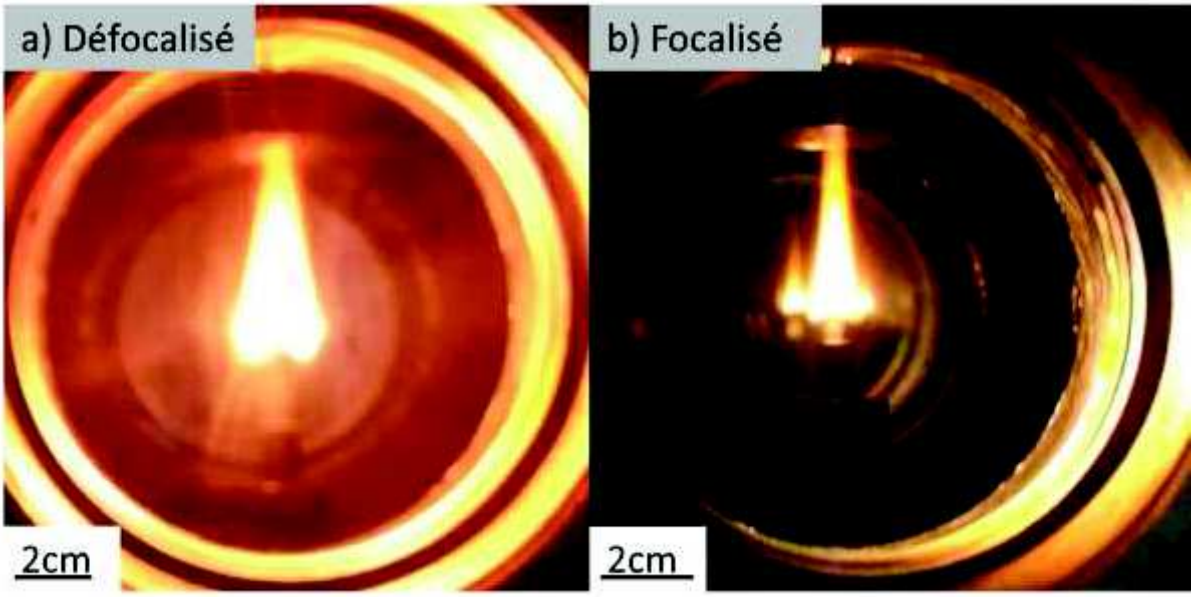


Figure II. 17 : Photographie de la flamme de pyrolyse pour le mélange MLP3-défocalisé a) et MPL3-focalisé b) avec une valeur de R_{NH3} de 0,22.

S'il est difficile de connaître t_{flamme}, on peut en revanche compte tenu des tailles de flammes observées qui sont de l'ordre de quelques centimètres à la dizaine de centimètre, estimer **t_{flamme} de l'ordre de la seconde.** Ce deuxième temps de résidence, **t_{flamme}, est donc *a priori* bien supérieur à t_{laser}.**

Même si le calcul de ces temps de résidence admet beaucoup d'hypothèses, il est important de les différencier car ils influent fortement sur les réactions chimiques au sein du réacteur et ont des ordres de grandeur totalement différent.

Pour terminer ce paragraphe sur la question complexe du temps de résidence dans la zone de réaction on peut préciser que la zone de réaction située dans la flamme correspond elle-même à une région dans laquelle la matière subit un gradient de température décroissant.

De plus, une étude de simulation aérodynamique dans le cas d'un précurseur « simple » de silicium (le silane SiH_4) porté par un flux d'hélium a montré d'une part qu'une recirculation du précurseur dans la zone de réaction est possible et d'autre part que la vitesse des précurseurs diminue considérablement dès leur sortie de buse[213]. De plus, le flux de précurseur n'est pas véritablement laminaire et un gradient de vitesse de circulation peut s'établir dans la zone, lui-même influencé par la température de la flamme de pyrolyse.

Dans la suite de cette thèse, plusieurs séries de poudre ont été synthétisées pour lesquelles nous avons fait varier de manière systématique le débit en ammoniac sur une large gamme et par conséquent le paramètre R_{NH3}. Comme nous allons le voir, ces études systématiques ont révélé des **tendances très marquées, quel que soit le milieu précurseur utilisé.** Ces tendances concernent l'évolution des diverses caractéristiques des matériaux obtenus en fonction de R_{NH3}. La première d'entre elles se rapporte à la quantité de matériaux produite qui est abordée dans le paragraphe suivant.

II.2/ Taux de production et morphologie des matériaux

Les poudres obtenues et décrites dans les paragraphes suivants ont été synthétisées à partir de différents milieux de précurseur liquides. Ces différents milieux sont listés ci-dessous :

Milieu Liquide Précurseur 1 : Dispersion de FeOOH à 0,28 mol/l soit 25g/l dans un mélange éthanol-pyridine à 50/50 en volume
Milieu Liquide Précurseur 2 : Solution de $Fe(acac)_3$ à 0,04 mol/l soit 14 g/l dans la pyridine seule.
Milieu Liquide précurseur 3 : Solution de $Fe(acac)_3$ à 0,04 mol/l soit 14g/l dans la pyridine à laquelle on ajoute du méthylimidazole à 210 g/l.
Pour ce dernier milieu des expériences sans lentille de focalisation ont été réalisées.

A partir de ces différents Milieux Liquides Précurseurs (MLP), que nous noterons MLP1, MLP2, MLP3, nous avons synthétisé 4 familles de matériaux que nous noterons comme indiqué ci-dessous.

Trois familles de matériaux ont été synthétisées en conditions de laser focalisé :

MLP1, famille de matériau obtenue à partir du milieu liquide **FeOOH-EtOH-pyridine**
MLP2, famille de matériau obtenue à partir du milieu liquide **$Fe(acac)_3$-pyridine**
MLP3, famille de matériau obtenue à partir du milieu liquide **$Fe(acac)_3$-pyridine-imidazole**

La 4^{ième} famille de matériaux synthétisée a été obtenue à partir du MLP3 en conditions de laser défocalisé et sera notée

MLP3-défocalisé
Pour chaque famille de matériaux la seule variable est le paramètre R_{NH3} et les résultats sont exposés en fonction de ce dernier.

II.2.1 / Taux de production et rendement massique

A la fin de chaque synthèse, la poudre produite, collectée sur la barrière filtrante, est récupérée sous une hotte aspirante. Cette étape est délicate et nécessite le port d'un équipement de protection adapté pour la manipulation de nanomatériaux. La poudre dite brute est ensuite pesée et son taux de production (brut) exprimé en mg/h est calculé.

II.2.1.1/ Purification du matériau par lavage au Soxhlet

Avant de considérer l'évolution des taux de production en fonction du paramètre R_{NH3}, il nous faut mentionner que les poudres récoltées sont parfois collantes. Cet aspect collant est dû à la présence de produits secondaires formés lors de la synthèse. Ils se dissolvent facilement dans l'acétone, il est donc possible de les éliminer de la poudre en effectuant des lavages avec un Soxhlet. Ce dispositif dont le schéma est donné en Figure II. 18 permet le lavage des poudres brutes avec un volume limité d'acétone qui est continuellement purifié par distillation. Les sous-produits extraits sont ainsi concentrés dans l'acétone au fil du lavage.

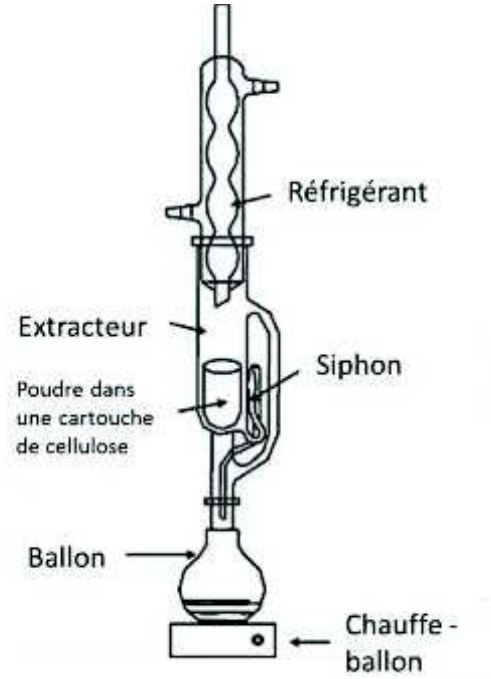


Figure II. 18 : Schéma du montage de l'extraction au Soxhlet.

Ces produits secondaires peuvent ainsi être isolés en évaporant l'acétone à l'aide d'un évaporateur rotatif. L'extrait obtenu, dans la plupart des cas sous forme d'huile brune, est caractérisé par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourrier (FTIR) à l'aide d'un FTIR Bruker alpha. Les spectres sont enregistrés en déposant une goutte de l'extrait sur une lame de fluorine. L'utilisation de la fluorine qui ne permet pas d'enregistrer les spectres en dessous de 1000 cm^{-1} a été préférée la réalisation de pastille de KBr. En effet, le caractère collant des sous-produits gène la dispersion correcte du produit dans la poudre KBr et la formation d'une pastille homogène pour l'enregistrement d'un spectre infrarouge exploitable.

La Figure II. 19 montre un exemple de spectre infrarouge d'un produit secondaire et celui de la poudre dont a été tiré ce sous-produit, après le lavage. La spectroscopie infra-rouge permet d'identifier des groupements fonctionnels dont les fréquences pour un même groupement peuvent varier selon son environnement chimique. Les bandes du produit secondaire observées sur Figure II. 19 sont larges et attestent probablement de la présence d'un mélange complexe de sous-produits. Le seul groupement que nous pouvons identifier de manière claire est le groupement nitrile centré à 2200 cm^{-1} dont la zone est encadrée en gris foncé sur la Figure II. 19 ci-dessous. Les autres zones, encadrées gris clair, peuvent correspondre à différents groupements qui sont indiqués directement sur la Figure II. 19. Sur le spectre de la poudre lavée, on ne détecte pas de groupement fonctionnel particulier ce qui atteste que les produits secondaires ont bien été éliminés par l'étape de lavage au Soxhlet.

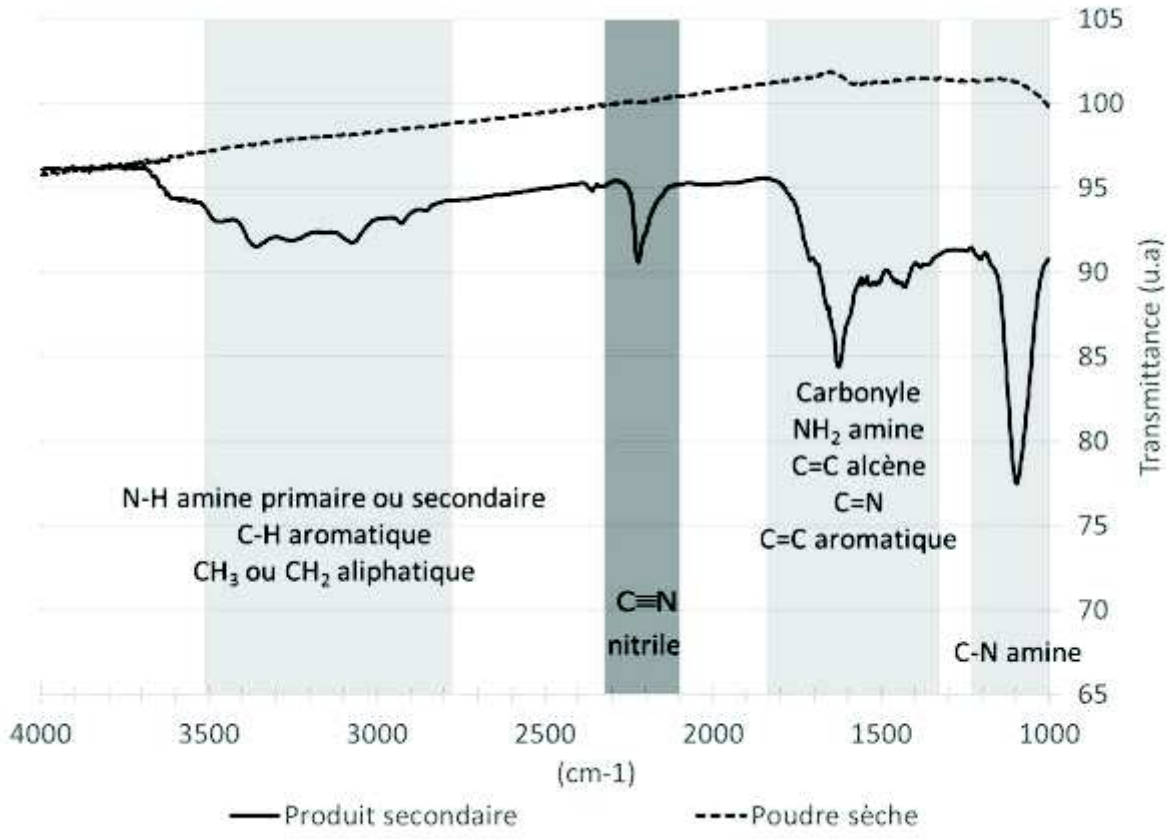


Figure II. 19 : Spectre infra-rouge du produit secondaire et de la poudre sèche correspondante sur des lames de CaF_2 pour la poudre issue du MLP2.

II.2.1.2/ Taux de production et quantité réelle de poudre récupérée

Comparée à la quantité de poudre brute produite, l'étape de lavage induit toujours une perte de matière. Il fallait donc vérifier que les tendances observées concernant l'évolution de la quantité de matière produite en fonction du paramètre R_{NH3} n'étaient pas affectée par la formation de sous-produits.

La Figure II. 20 montre ainsi un exemple de l'évolution du taux de production d'une poudre exprimé en mg/h en fonction de $R_{NH3.}$ Les marqueurs de couleur grise représentent les résultats concernant le taux de production de poudre « brute » i.e, la masse de poudre récupérée à l'issue de la synthèse. En dessous de chacun de ces points, les marqueurs de couleur noire représentent le taux de production de poudre « sèche », correspondant à la masse récupérée après le lavage au soxhlet pour chacune des poudres brutes correspondante.

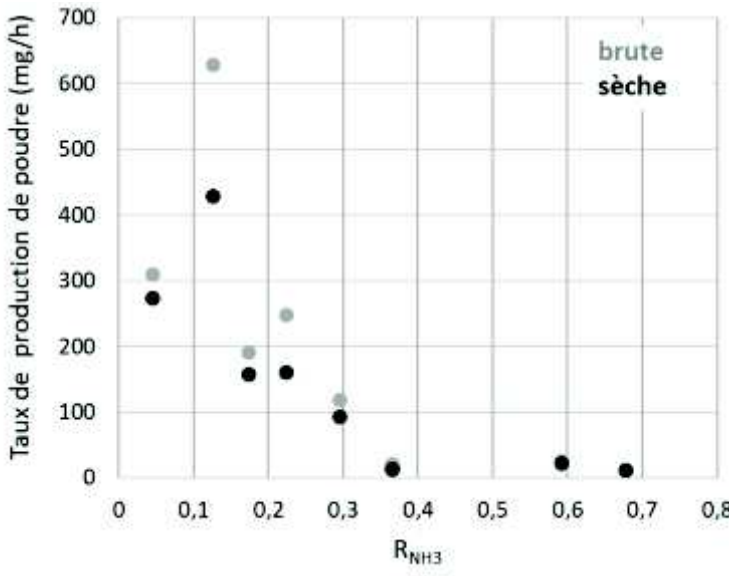


Figure II. 20 : Exemple d'évolution du taux de production des poudres brutes et sèches en fonction de R_{NH3} pour la poudre issue du MLP2.

Cette figure illustre clairement que le taux de production augmente de manière significative quand R_{NH3} diminue pour passer de quelques dizaines de mg/h à plusieurs centaines de mg/h. Cette tendance, observée tant sur les poudres brutes que sur les poudres « sèches », indique que la variation du taux de production en termes de produit sec est liée au paramètre R_{NH3} et non pas à la présence de produits secondaires organiques dans la poudre. Notons qu'il est difficile de tirer une tendance claire quant à l'évolution de l'ampleur de la perte de masse provoquée par l'étape de lavage, en fonction de $R_{NH3.}$

Il est important de noter également que la quantité de matière impliquée dans l'étape de lavage n'est pas systématiquement la même. L'incertitude sur la masse récupérée après la synthèse et après le lavage est d'autant plus grande que la masse initiale est faible. Il n'est pas toujours possible de réaliser des synthèses pendant un temps très long pour récupérer le plus de matière possible car la durée de la synthèse n'est pas toujours contrôlée. Elle est soumise en particulier à la stabilité de la pression dans le réacteur qui dépend fortement des « phénomènes de bouchage » dont on ne connait pas toujours clairement l'origine. A titre d'exemple, une synthèse peut se prolonger sans incident pendant plus de 2 heures et fournir 60 mg de matière brute, tandis qu'une autre aura fourni des conditions stables pendant seulement 20 minutes pour fournir 100 mg de poudre. Ces disparités et les phénomènes de bouchages pourraient être liés au fait que l'on produit conjointement un solide et des huiles. Si la proportion d'huile est trop importante il est possible que celle-ci conduise à un bouchage de la barrière filtrante, tandis que si la teneur en huile est plus faible le solide produit se dépose majoritairement sur la barrière qui se trouve ainsi protégée d'un bouchage dû aux huiles formées.

II.2.1.3/ Rendement massique de synthèse

Le taux de production va directement dépendre de **la quantité de précurseur entrainée** dans la zone de réaction. De plus, la quantité de précurseur entrainée dépend des milieux précurseurs liquides utilisés qui possèdent des aptitudes plus ou moins importantes à la formation d'un aérosol (plus ou moins dense) à l'aide du Pyrosol. Pour prendre en compte ce paramètre, variable d'une synthèse à l'autre, le calcul d'un rendement massique de synthèse est effectué pour tous les matériaux. Ce rendement est le rapport entre la **quantité de poudre sèche récupérée au soxhlet (mg) divisé par la masse de précurseur liquide entrainé (g)**. Comme nous l'avons décrit dans le paragraphe précédent il est facile de déterminer la quantité de poudre sèche. Concernant la détermination de la masse de milieu précurseur liquide entrainée, on procède à la pesée de celui-ci avant et après la synthèse.

La Figure II. 21 représente le rendement massique en fonction du paramètre $R_{NH3,}$ pour les trois différents milieux de précurseur liquide utilisés avec une lentille de focalisation.

En bleue : MPL1, Dispersion de FeOOH à 0,28 mol/l soit 25g/l dans un mélange éthanol-pyridine à 50/50 en volume
En rouge : MLP2, Solution de $Fe(acac)_3$ à 0,04 mol/l soit 14 g/l dans la pyridine seule.
En vert : MLP3 : Solution de $Fe(acac)_3$ à 0,04 mol/l soit 14g/l dans la pyridine à laquelle on ajoute ~~un~~ du méthylimidazole à 210 g/l.

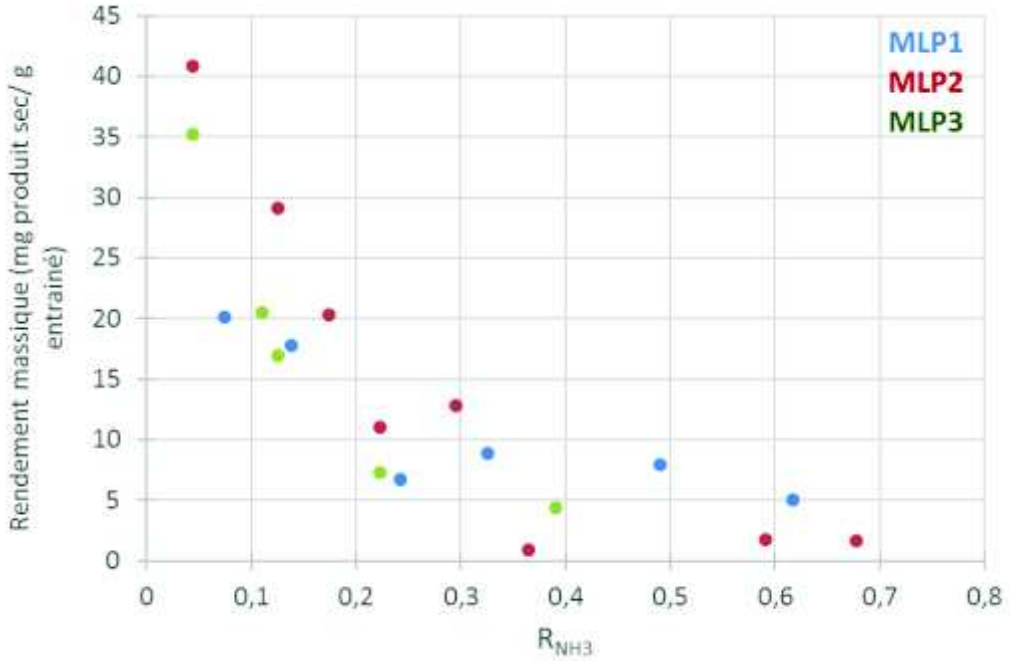


Figure II. 21 : Rendement massique de la poudre sèche en fonction de R_{NH3} pour les poudres issues des trois milieux de précurseur liquide différent.

Quel que soit le milieu liquide considéré, l'évolution du rendement massique et donc du taux de production suit les mêmes tendances quand on fait varier R_{NH3}. Ces grandeurs augmentent quand R_{NH3} diminue. Même si le rendement massique augmente d'un facteur 10 quand R_{NH3} diminue de 0,67 à 0,04, il s'avère rester faible et atteint ici un maximum de 4 % (ce qui correspond à 40 mg/g).

II.2.1.4/ Effet de la défocalisation de la lentille sur le rendement de production

La Figure II. 22 représente le rendement massique en fonction de R_{NH3} des synthèses utilisant le MLP3 ($Fe(acac)_3$-pyridine-imidazole) avec et sans lentille de focalisation.

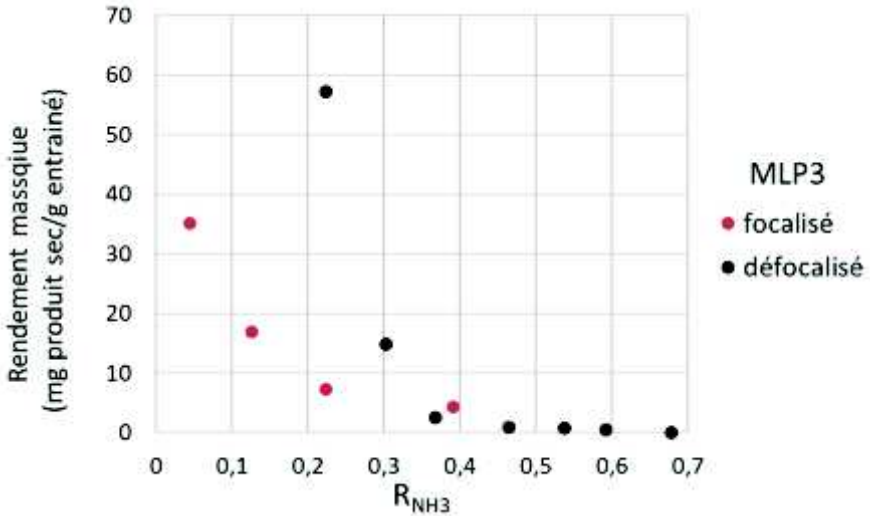


Figure II. 22 : Evolution du rendement massique de synthèse en fonction de R_{NH3} avec et sans lentille de focalisation pour les poudres issues du milieu 3 : $Fe(acac)_3$-pyridine-imidazole.

Les tendances observées pour les matériaux produits en conditions de laser défocalisé en fonction de R_{NH3} sont les même que précédemment, c'est-à-dire que le rendement augmente quand R_{NH3} diminue.

Concernant la comparaison entre les conditions de laser focalisé et défocalisé on note que pour les plus faibles valeurs de R_{NH3} la défocalisation semble conduire à une augmentation du rendement de production.

Par ailleurs, les puissances absorbées en fonction de R_{NH3} sont très proche que ce soit pour les expériences avec le faisceau laser focalisé ou défocalisé comme le montre la Figure II. 23 ci-dessous.

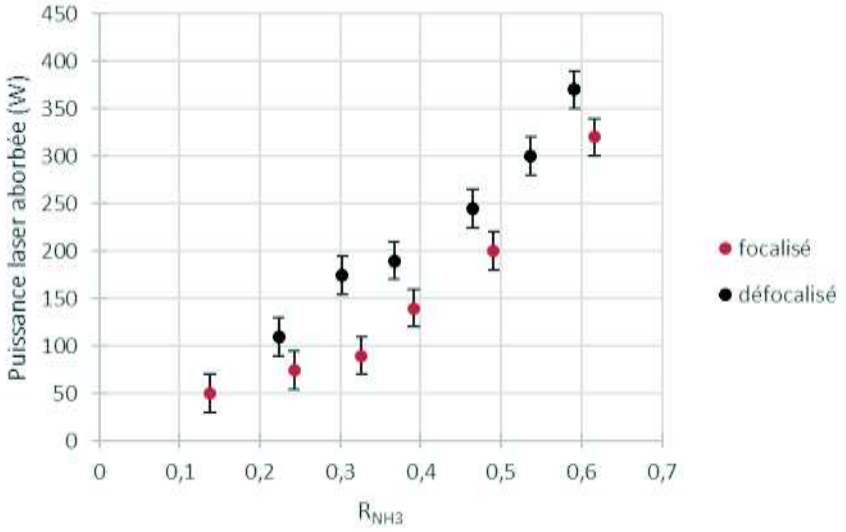


Figure II. 23 : Puissance laser absorbée en fonction de R_{NH3} pour les matériaux issus des MLP3 et MLP3-focalisé.

De plus, comme nous l'avons mentionné précédemment (page 73), la défocalisation du faisceau laser a pour conséquence directe une augmentation de la surface de la tache laser. La densité de puissance et donc la densité d'énergie fournie est beaucoup plus faible en mode laser défocalisé, comparé au mode de laser focalisé. Dans ce dernier cas, quel que soit le système considéré, la diminution de R_{NH3} conduit à une augmentation du rendement de production (Figure II. 21). Or la diminution de R_{NH3} correspond dans ces cas à une diminution de la puissance absorbée, donc de la densité de puissance puisque la géométrie du faisceau est toujours la même (mode focalisé). Ainsi on peut supposer que l'augmentation de la production en mode défocalisé est en partie due à une densité de puissance plus faible dans la zone de recouvrement du flux de précurseur avec le faisceau laser. Cependant on ne peut pas exclure que la surface de recouvrement entre le flux de précurseurs et le faisceau laser, plus importante dans les expériences de défocalisation, ne contribue pas, elle aussi, à l'augmentation du rendement de synthèse aux basses valeurs de R_{NH3}.

A ce stade on retiendra que l'évolution du taux de production suit exactement les mêmes tendances en fonction de R_{NH3} et ce, quelles que soient les conditions de synthèse utilisées. Le taux de production augmente systématiquement et de manière significative, d'un facteur compris entre 5 et 10, quand R_{NH3} diminue. Enfin, dans toutes les expériences réalisées, il semble que l'on observe un effet de seuil concernant l'augmentation du rendement et du taux de production pour une valeur de R_{NH3} voisine de 0,30.

Dans le paragraphe suivant, la morphologie et la taille des particules constituants les différents matériaux synthétisés sont présentées.

II.2.2/ Morphologie, taille et surface spécifique

Les différentes poudres présentées précédemment ont été observées par microscopie électronique à balayage (MEB Karl Zeiss Ultra 55) et pour certaines par microscopie électronique en transmission (MET Phillips CM12). Ces observations sont présentées en fonction du paramètre R_{NH3} de manière séparée pour les matériaux synthétisés à partir du sel de fer et de la goethite. C'est en effet pour cette dernière que les différences de tailles et de morphologies sont les plus marquées en fonction du paramètre R_{NH3}.

II.2.2.1/ Morphologie des matériaux formés à partir de la goethite par microscopie électronique à balayage

La Figure II. 24 est une image MEB du précurseur de goethite utilisé dans ces travaux de thèse, il s'agit de bâtonnets nanométriques de longueur de 110 nm et de largeur 20 nm.

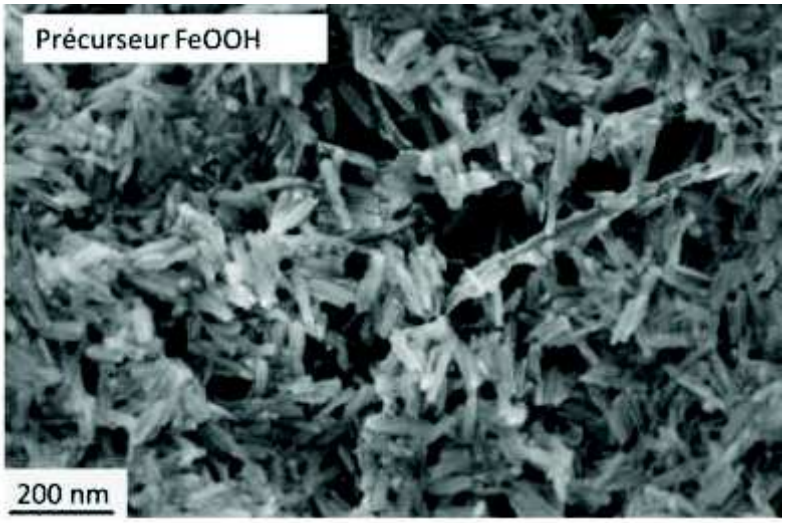


Figure II. 24 : Image MEB du précurseur de Goethite.

Les clichés MEB des matériaux obtenus par pyrolyse laser avec le précurseur de goethite (MLP1) sont donnés en Figure II. 25 pour les valeurs de R_{NH3} = 0,14 en a) de 0,33 en b) de 0,49 en c) et de 0,62 en d). Ils indiquent d'une part que le précurseur de fer a été transformé au cours des synthèses. D'autre part, ces clichés montrent clairement une évolution de la taille des particules lorsque la valeur de R_{NH3} diminue. A plus haute valeur de R_{NH3} on observe la présence de grosses particules de quelques micromètres de diamètre dont la quantité diminue quand R_{NH3} diminue.

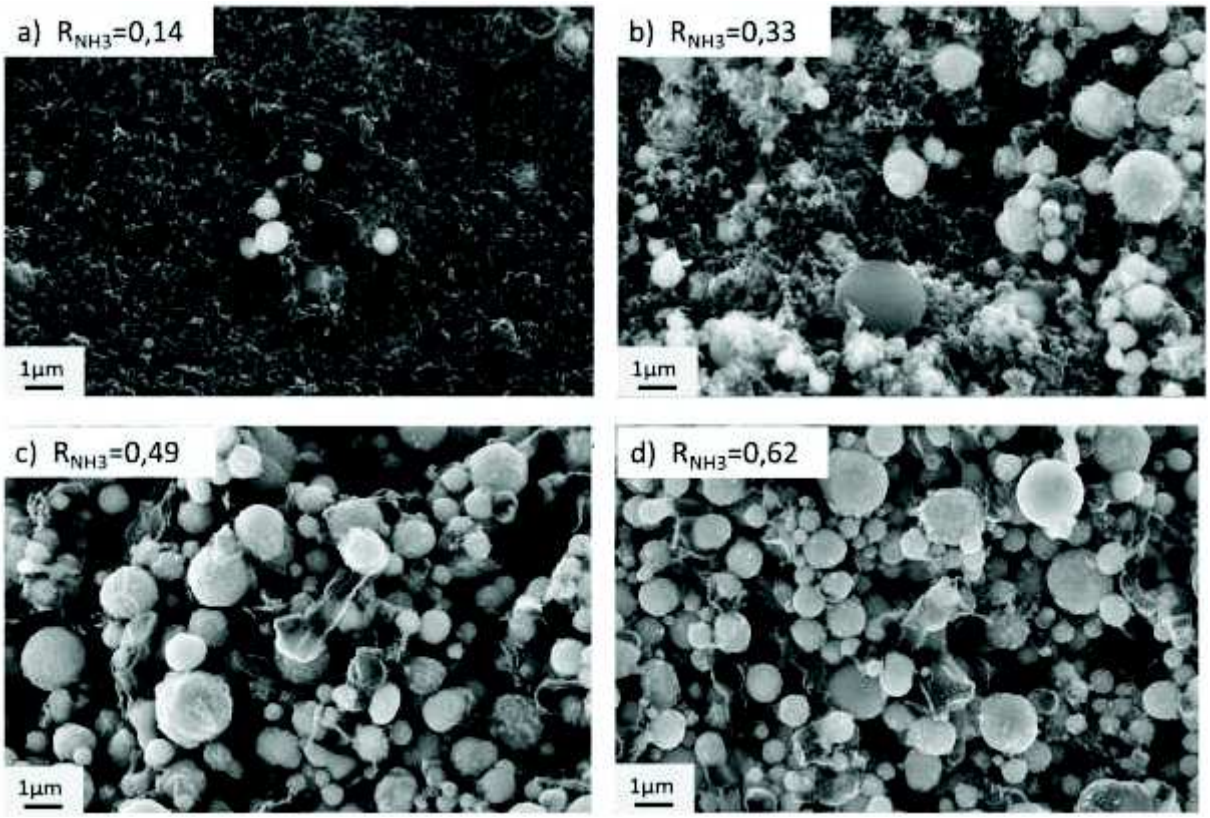


Figure II. 25 : Clichés MEB en fonction de R_{NH3} pour les poudres issues du MLP1: FeOOH-EtOH-pyrdine focalisé.

Un cliché enregistré à plus fort grossissement sur la poudre produite à R_{NH3} = 0,62 (Figure II. 26), témoigne en fait d'une grande hétérogénéité dans la taille de particules.

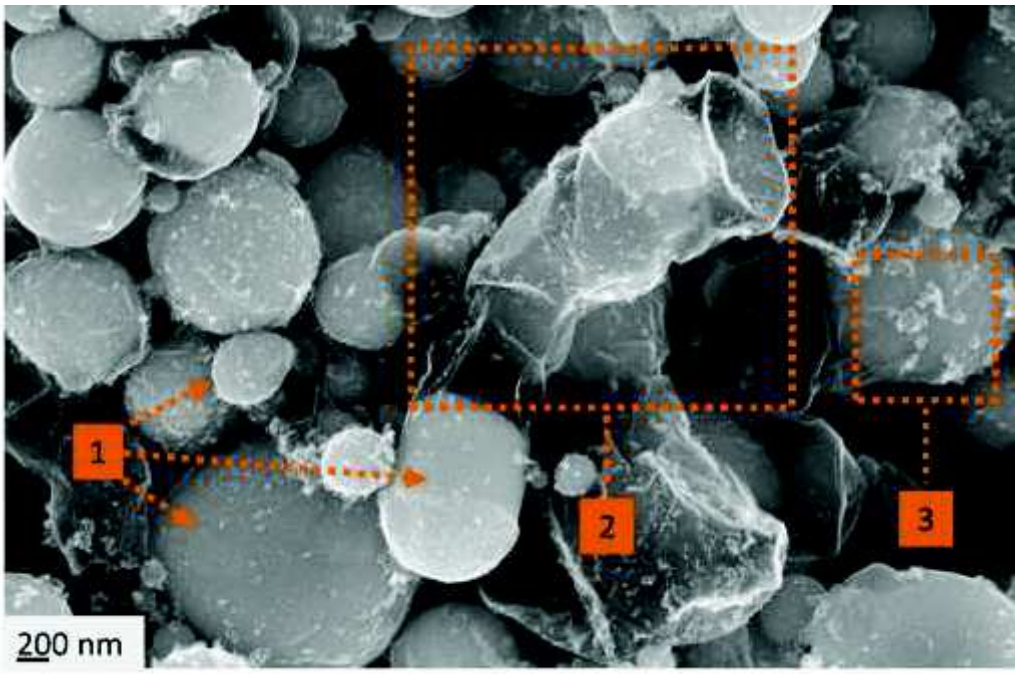


Figure II. 26 : Grossissement du cliché MEB de la poudre produite à R_{NH3} = 0,62 avec le MLP1.

Les flèches notées en 1 pointent les microparticules et fait ressortir la variabilité de leur taille (de 0,2 à plus de 1 µm). La zone numéro 2 mets en évidence la présence d'un film en forme de « tube » qui parait avoir poussé à partir de la microparticule présente à sa base. De telles structures sont également visibles par endroit sur les clichés c) et d) de la Figure II. 25. La présence de film est également visible par endroits autour de certaines microparticules. Ces films sont *a priori* essentiellement constitués de carbone, élément présent en grande quantité dans les milieux liquides précurseur utilisés pour les synthèses.

L'analyse par microanalyse X (EDX-Energy Dispersive X-Ray) disponible sur le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des informations sur la composition chimique des objets présents sur les clichés. La Figure II. 27, montre ainsi la cartographie EDX enregistrée sur la poudre produite pour une valeur de R_{NH3}=0,33. Elle montre clairement que les grosses particules contiennent du fer (qui ressort en bleu clair sur la cartographie). Le signal fournit pour le carbone (en rouge) apparaît également et semble globalement réparti de manière plus homogène dans l'échantillon.

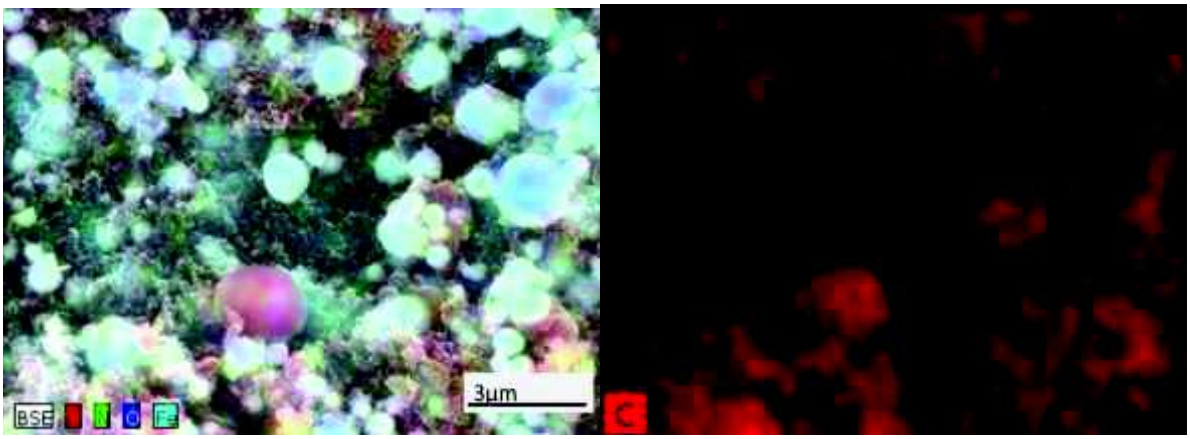


Figure II. 27 : Cartographie EDX des éléments Fe, N, O et C de la poudre produite à R_{NH3} = 0,33 à gauche et uniquement le signal du carbone à droite.

Enfin, de manière générale, les matériaux dans lesquels apparaissent des particules de dimension micrométriques comportent également des particules très petites tailles (zone 3 Figure II. 26 par exemple). Des images enregistrées à plus fort grossissement montrent ces petites particules sur les poudres produites à R_{NH3} = 0,14 et à R_{NH3} = 0,49 (Figure II. 28) qui sont elles aussi de tailles variables. Des mesures de taille réalisées directement sur les clichés MEB nous permettent d'estimer leur taille respective entre 15 et 30 nm pour les particules à R_{NH3} = 0,14 et entre 30 et 60 nm pour les particules à R_{NH3} = 0,49. Les petites nanoparticules semblent donc plus petites pour les faibles valeurs de R_{NH3}.

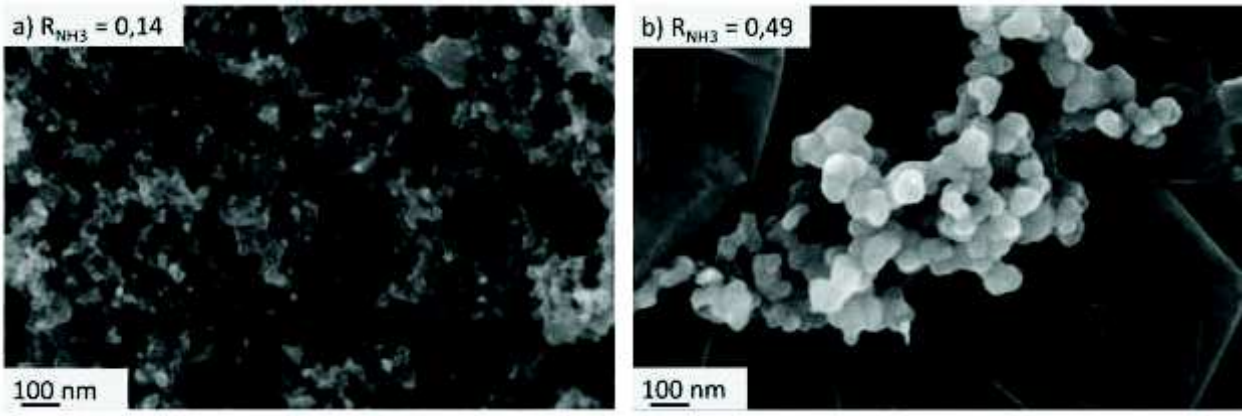


Figure II. 28 : Image MEB des nanoparticules produites à R_{NH3} = 0,14 à gauche et à R_{NH3} = 0,49 à droite.

Finalement de cette série d'observations, on retiendra que l'utilisation de la goethite en tant que précurseur de fer conduit à une forte évolution de la morphologie de la poudre en fonction de R_{NH3}.

II.2.2.2/ Morphologie des matériaux formés à partir de sel de fer par microscopie électronique à balayage

Nous nous intéressons maintenant à la morphologie des trois séries de poudres obtenues en utilisant le précurseur de sel de fer. La Figure II. 29 illustre la morphologie des poudres obtenues pour deux valeurs extrêmes de R_{NH3} . Les deux milieux de précurseur utilisés sont rappelés ci-dessous :

MLP2 : Solution de $Fe(acac)_3$ à 0,04 mol/l soit 14 g/l dans la pyridine seule (condition de laser focalisé)
MLP3 : Solution de $Fe(acac)_3$ à 0,04 mol/l soit 14g/l dans la pyridine à laquelle on ajoute un du méthylimidazole à 210 g/l (condition de faisceau laser focalisé et défocalisé)

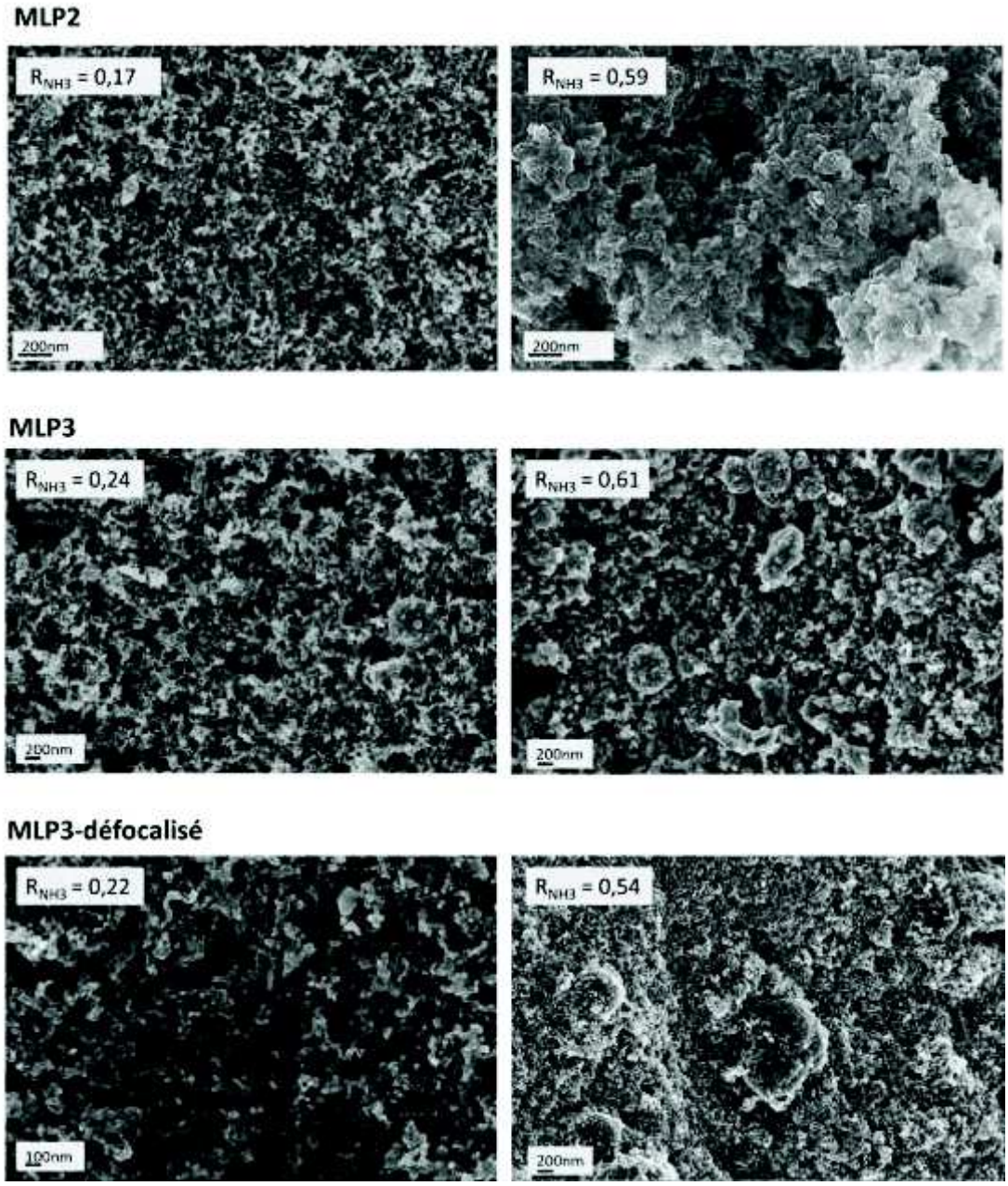


Figure II. 29 : Clichés MEB des trois différentes séries de poudre obtenues avec l'acétylacétonate de fer pour deux valeurs extrêmes de R_{NH3} à gauche une faible valeur et à droite une valeur élevée.

L'utilisation de l'acétylacétonate permet d'obtenir des poudres assez homogènes d'un point de vue morphologique, qui sont constituées très majoritairement de particules de taille nanométrique et ce, quelles que soient les conditions de synthèse utilisées. Toutefois les clichés enregistrés à forte valeur de R_{NH3} (Figure II. 29, clichés de droite) semblent attester de la présence de quelques grosses particules. Malgré la différence flagrante de morphologie entre les poudres obtenues à base de goethite et celle obtenues à base de sel de fer, on retrouve tout de même dans ce dernier cas plus de grosses particules pour les fortes valeurs de R_{NH3}. Ainsi, concernant l'évolution de la morphologie des poudres en fonction du paramètre R_{NH3}, les mêmes tendances sont observées pour les matériaux synthétisés à partir de la goethite et du sel de fer, même si pour ce dernier les évolutions sont de bien moindre ampleur.

Dans le paragraphe suivant nous présentons des analyses concernant les caractéristiques des particules de petites tailles présentes dans les poudres qui ne peuvent être observées par imagerie MEB.

II.2.2.3/ Taille et surface spécifique des nanoparticules par MET et analyse BET

Détermination de la taille par MET

Dans le but d'observer de manière plus précise les nanoparticules, des analyses en microscopie électronique en transmission (MET) ont été réalisées sur certaines poudres.

Les caractérisations MET ont été faites au CEA de Saclay sur un Phillips CM12. Les échantillons sont préparés en mélangeant une petite quantité de poudre à de l'éthanol absolu, la solution est ensuite dispersée aux ultrasons. Une goutte de cette dispersion est ensuite déposée sur une grille métallique recouverte d'un film de carbone. La Figure II. 30 montre pour chacune des trois conditions de synthèse utilisant de l'acétylacétonate de fer, deux clichés MET pour deux valeurs extrêmes de R_{NH3}, à gauche pour une faible valeur et à droite pour une valeur moyenne à élevée.

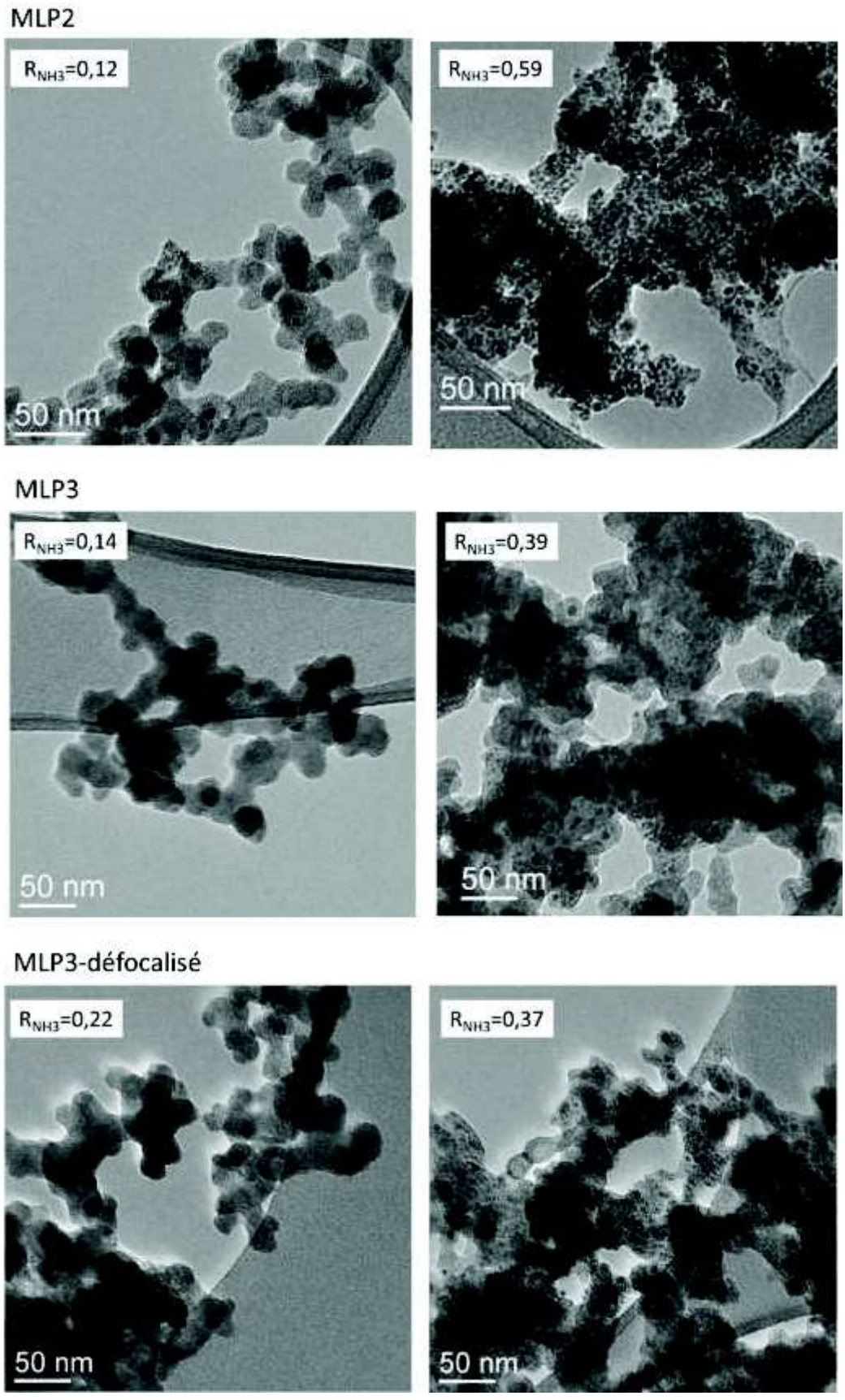


Figure II. 30 : Cliché MET pour les trois systèmes pour une faible valeur de R_{NH3} à gauche et une haute valeur de R_{NH3} à droite.

Les trois matériaux étudiés sont très similaires et on ne distingue pas de différence significative quant à la taille des particules pour les faibles valeurs de R_{NH3}. Les clichés obtenus pour les plus fortes valeurs de R_{NH3} témoignent, pour chacun des trois matériaux, de la présence d'objets plus gros et agglomérés dans lesquels de toutes petites nanoparticules se distinguent clairement et ressortent sur les clichés en noir. Au final il semblerait que pour les **faibles valeurs de R_{NH3}** on ait **une seule population de nanoparticules dont la taille est centrée à 20 nm** alors que pour les plus **hautes valeurs de R_{NH3}**, les matériaux sont constitués d'une **double population d'objets**.

Surface spécifique par analyse BET :

Face à la difficulté d'évaluation de l'impact du facteur R_{NH3} sur la taille des petites particules par les techniques de microscopie, des mesures de surface spécifique par BET ont été réalisées sur certains matériaux. La valeur de la surface spécifique peut donner une indication sur la différence de taille qui pourrait exister entre les différents matériaux (en supposant les effets de porosité négligeables), des tailles de particules plus petites conduisant en principe à une surface spécifique plus élevée.

L'appareil utilisé pour mesurer ce paramètre est un Micromeritics modèle Flowsorb 2300 alimenté par un mélange azote/hélium 1:3. La Figure II. 31 présente l'évolution de la surface spécifique en m²/g pour deux types de matériaux en fonction du paramètre R_{NH3}.

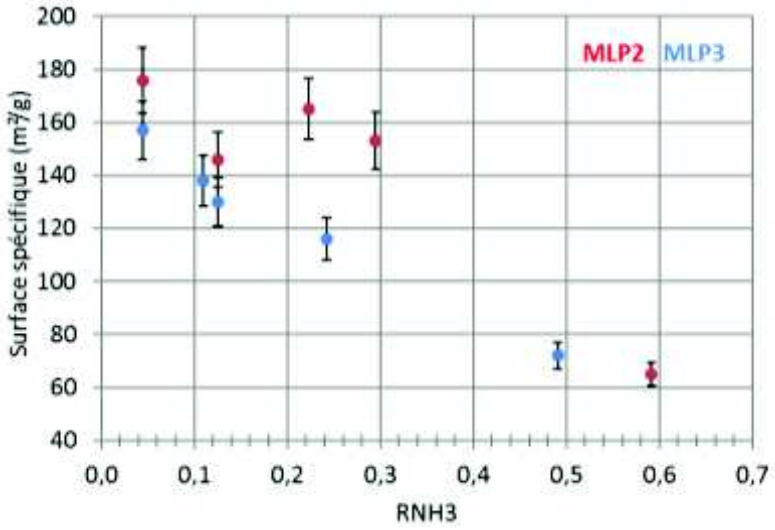


Figure II. 31 : Evolution de la surface spécifique en fonction du paramètre R_{NH3}.

Dans les deux cas, on observe une tendance indiquant que **la surface spécifique des matériaux diminue quand R_{NH3} augmente**. Ces résultats semblent confirmer les tendances observées sur les matériaux formés à partir de goethite (MLP1). Les particules seraient donc plus petites pour les faibles valeurs de R_{NH3} même pour les matériaux formés à partir de sel de fer. Néanmoins, il faut mentionner que pour les fortes valeurs de R_{NH3}, **la présence de grosses nanoparticules pourrait également contribuer à la diminution** de la surface spécifique, qui constitue une valeur moyenne.

Nous nous intéressons maintenant à la composition des matériaux formés. Comme nous l'avons évoqué, pour certains matériaux, la quantité produite est très faible et toutes les analyses n'ont pas pu être menées systématiquement. Ceci nous a conduits à déterminer en premier lieu la teneur massique en carbone et en fer.

II.3/ Composition des matériaux bruts

II.3.1 / Teneur en carbone et en fer

II.3.1.1 / Détermination de la teneur en carbone par analyseur chimique

La teneur massique en carbone a été déterminée à l'aide d'un analyseur Horiba EMIA-V2 carbone. L'échantillon introduit sous forme de poudre est soumis à une rapide montée en température. Les gaz issus de la décomposition de l'échantillon sont analysés et permettent de déterminer la teneur en carbone dans la poudre. La Figure II. 32 donne la teneur massique en carbone en fonction de R_{NH3} pour les quatre conditions de synthèse utilisées.

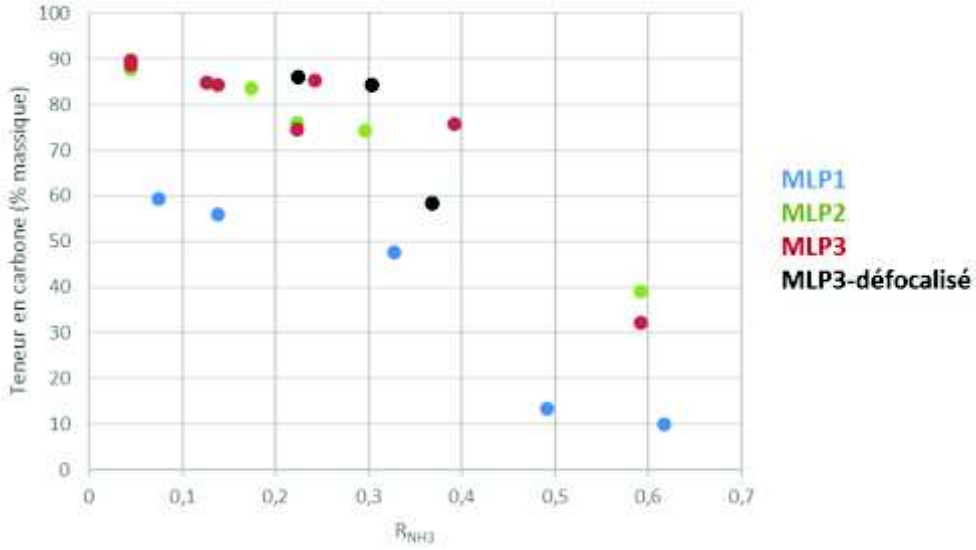


Figure II. 32 : Teneur massique en carbone en fonction de R_{NH3} pour les quatre famille de matériaux.

Il apparait clairement que la quantité de carbone diminue quand R_{NH3} augmente pour les quatre séries de poudre présentée ci-dessus. Pour les synthèses à base de sel de fer, les résultats obtenus sont très proches les uns des autres. Quand R_{NH3} passe de 0,04 à 0,60 le taux de carbone décroit de 90% à environs 35%. Pour les poudres synthétisées avec la goethite, bien que les résultats suivent les mêmes tendances, le taux de carbone est beaucoup plus faible et passe de 60% à 10% quand R_{NH3} croit de 0,07 à 0,62. Dans tous les cas on a une perte d'environ 50% de carbone dans la poudre quand R_{NH3} passe de sa valeur minimale à sa valeur maximale.

En plus de la teneur, en carbone, il est intéressant de déterminer la teneur en fer dans les matériaux car le fer fait partie de nos précurseurs de synthèse et qu'il est incorporé dans la poudre comme le confirme la microanalyse X (Figure II. 27).

II.3.1.2 / Détermination de la teneur en fer dans les poudre par Fluorescence X

Avant de présenter les résultats obtenus sur la détermination de la teneur en fer dans les matériaux synthétisés, il est nécessaire de préciser la méthodologie utilisée qui repose sur une mesure de fluorescence X mise au point et décrite en détail au cours de travaux antérieurs à cette thèse[171]. En effet, la teneur en fer dans les matériaux Fe/C/N comme par exemple les nanotubes de carbone azotés est habituellement déterminée par analyse thermogravimétrique (ATG). La poudre est introduite dans un creuset en alumine chauffé sous air à 10°C/min jusqu'à une température de 1300°C, de manière à obtenir un résidu d'oxyde de fer. La poudre ainsi obtenue après ATG est de couleur rouge et sa composition peut être vérifiée par diffraction des rayons X. L'identification de la phase Fe_2O_3 permet de calculer ensuite la teneur massique initiale en fer dans l'échantillon. Cette analyse par ATG est destructive et requiert au moins 10 mg de poudre, c'est pour cette raison que nous avons préféré utiliser de manière systématique la fluorescence X qui permet de travailler avec de très faibles quantités de matière.

Les mesures de fluorescence X sont réalisées à l'aide d'un montage disponible au Laboratoire de Physique du Solide à Orsay (LPS) en collaboration avec Pierre-Antoine Albouy. La méthode est mise en œuvre directement sur des électrodes poreuses qui seront éventuellement utilisées par la suite pour les mesures électrochimiques. Elles sont fabriquées à partir des poudres déposées sur un feutre de carbone dont le principe de fabrication sera expliqué dans le chapitre 3. La Figure II. 33 regroupe les informations résumant la méthodologie utilisée pour la mesure de la teneur en fer dans nos matériaux.

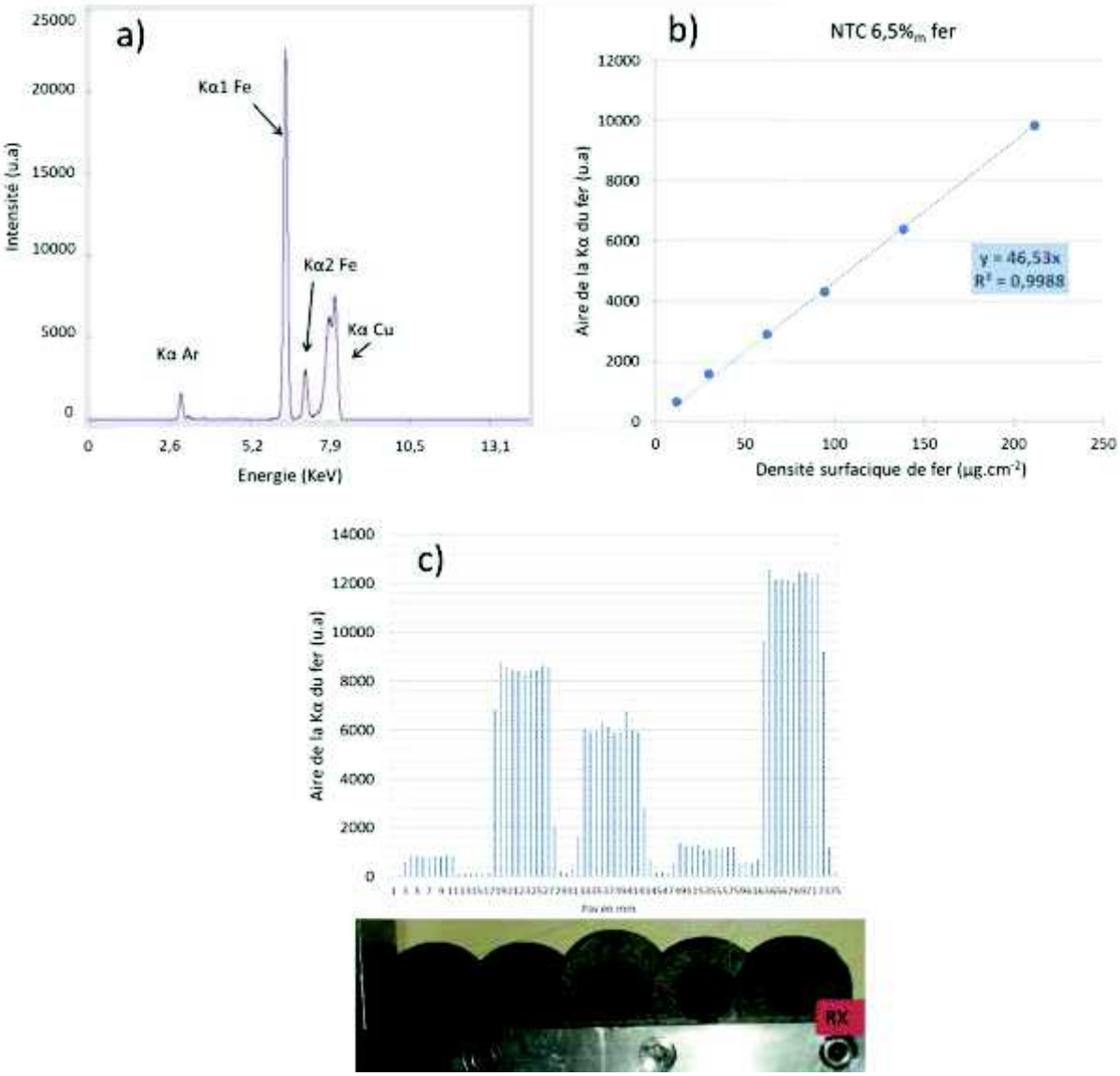


Figure II. 33 : a) Spectre de fluorescence X d'une électrode b) Courbe de calibration obtenue pour des électrodes à base de nanotube de carbone à 6,5% massique en fer et c) Aire de la raie Kα du fer en fonction du pas choisi.

La source de rayon X utilisée est une cible en Cuivre qui permet d'obtenir des photons d'énergie de 8,03 keV. La Figure II. 33. a) représente le spectre de fluorescence X d'un de nos matériaux contenant du fer. On peut détecter de gauche à droite le signal résiduel de l'argon présent dans l'air à 2,9 keV, les raies Kα1 et Kα2 du fer à 6,3 et 6,4 keV et enfin le signal du cuivre de la cible entre 7,80 et 8,05 keV. L'exploitation du pic de fluorescence du fer permet de déterminer la quantité en fer dans nos matériaux. Cette exploitation est possible grâce à la réalisation d'une courbe de calibration (Figure II. 33. b) établie à partir d'électrodes de chargement variables et contrôlés en nanotubes de carbone, comportant une teneur massique en fer connue déterminée par ATG. Il est parfois nécessaire, quand il y a beaucoup de fer dans la poudre, de faire des électrodes peu chargées afin d'éviter le phénomène de saturation du signal de fluorescence du fer. Quand l'électrode est peu chargée, la surface du dépôt est parfois moins bien définie et l'imprécision sur la détermination de la teneur en fer peut augmenter. Afin de limiter au mieux ce phénomène plusieurs mesures sont effectuées sur la même électrode à

l'aide d'un porte échantillon commandé par un moteur. Ce montage permet de caractériser plusieurs électrodes en même temps et surtout d'effectuer une mesure tous les millimètres sur chacune d'entre elles. L'homogénéité de chaque échantillon peut ainsi être vérifiée et la mesure est rendue plus fiable en ne conservant que les intensités de fluorescence qui par leurs nombres et leurs valeurs sont les plus représentatives de l'échantillon (Figure II. 33. c).

Enfin, pour s'assurer de la fiabilité de la mesure par fluorescence nous avons comparé (Figure II. 34), pour quelques poudres disponibles en quantité suffisante, la détermination de la teneur en fer par l'analyse ATG (en rouge) à celle obtenue par fluorescence X (en bleu).

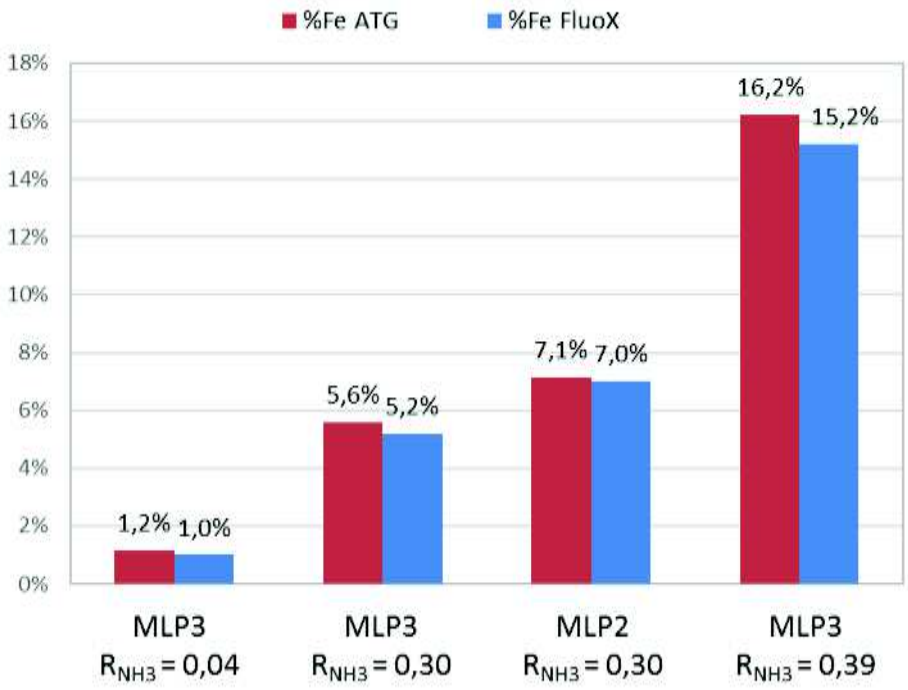


Figure II. 34 : Comparaison de la teneur en fer déterminée par ATG ou fluorescence X.

Les valeurs obtenues sont assez proches et confortent la fiabilité des mesures de la teneur en fer par fluorescence X. La variation de la teneur en fer en fonction du paramètre R_{NH3} est rapportée pour les différents milieux précurseurs utilisés sur la Figure II. 35 ci-dessous.

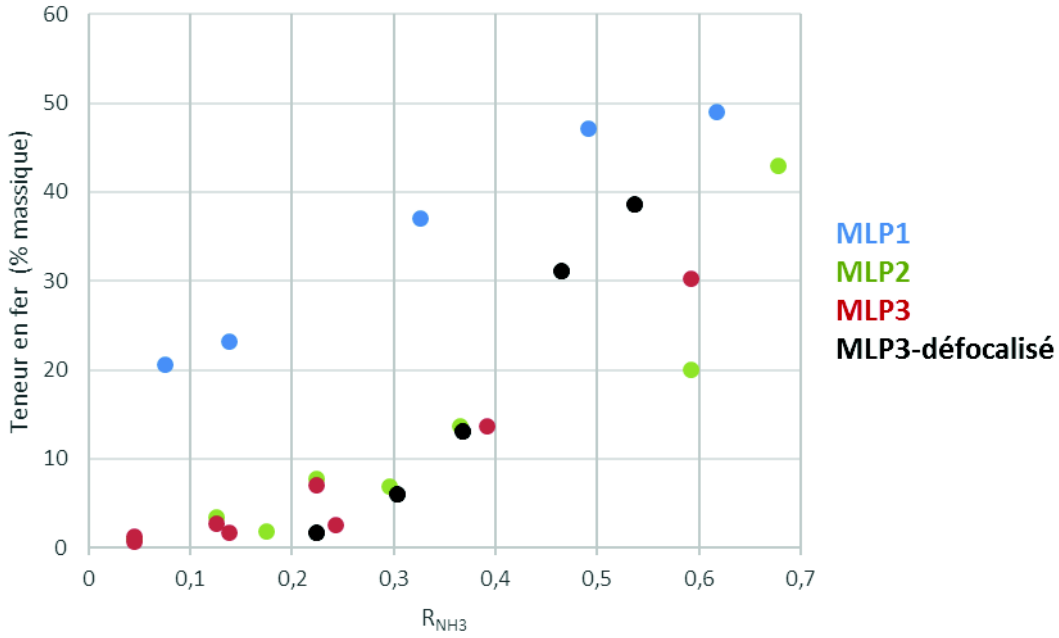


Figure II. 35 : Teneur en fer et fluorescence X en fonction de R_{NH3} pour les différentes conditions de synthèse en bleu : MLP1 , FeOOH-EtOH-pyrdine focalisé, en vert : MLP2, $Fe(acac)_3$-pyridine focalisé, en rouge : MLP3, $Fe(acac)_3$-pyridine-imidazole focalisé, en noir : MLP 3 défocalisé $Fe(acac)_3$ + pyridine+ imidazole défocalisé.

Les résultats montrent clairement à nouveau une même tendance générale pour tous les matériaux à savoir que la teneur en fer augmente dans les matériaux quand le paramètre R_{NH3} augmente. Il est intéressant de noter que celle-ci est en général plus élevée dans les poudres synthétisées à partir de FeOOH (MLP1). Ceci peut s'expliquer par le fait que la concentration en fer dans le milieu de précurseur liquide initial est beaucoup plus élevée dans le cas de la goethite (15,6 g/l) que dans le cas du sel de fer (2,2 g/l pour le MLP2 ou encore de 1,8 g/l pour le MLP3).

La Figure II. 36 ci-dessous représente la somme des teneurs massiques en carbone et en fer en fonction de R_{NH3} pour les quatre type de matériaux obtenus à partir des différents milieux précurseurs. Logiquement la somme est inférieure à 100 %. En effet, la différence à 100% correspond à la somme des pourcentages d'azote et d'oxygène qui sont les deux autres éléments chimiques contenus dans les précurseurs. La somme du fer et du carbone est comprise entre 80 et 90% pour les faibles valeurs de R_{NH3} (inférieures à R_{NH3} = 0,3) puis chute jusqu'à 60% pour les plus fortes valeurs de R_{NH3}. Ceci suggère que la quantité d'oxygène et/ou d'azote incorporée dans le matériau, augmente avec R_{NH3}.

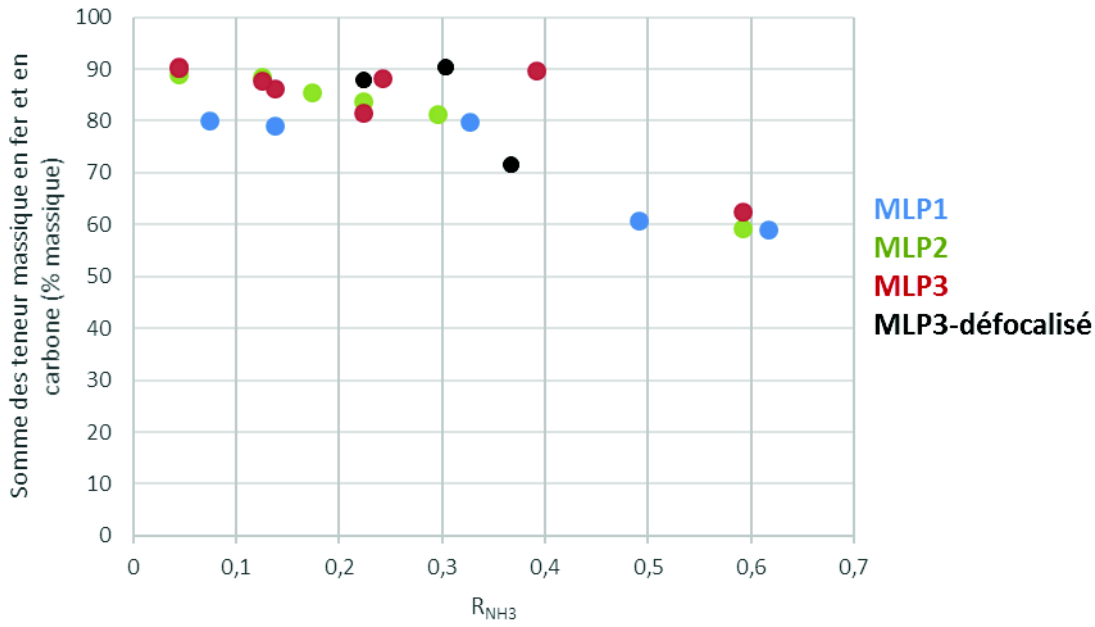


Figure II. 36 : Somme des teneurs massiques en fer et en carbone en fonction de R_{NH3}.

Dans le paragraphe suivant nous présentons les résultats de mesures de spectroscopie RAMAN, méthode qui permet d'obtenir des informations sur la phase carbonée présente dans les différents matériaux synthétisés.

II.3.1.3 / Evaluation de la graphitisation du carbone par spectroscopie Raman

La spectroscopie RAMAN est utilisée dans cette thèse afin d'observer l'état de graphitisation du carbone dans nos poudres. Dans ce but, nous exploiteront uniquement la zone correspondant aux liaisons carbone-carbone qui est comprise entre 1100 cm^{-1} et 1700 cm^{-1}. Les mesures ont été effectuées sur un spectromètre Raman Renishaw Invia Reflex avec un laser de longueur d'onde $\lambda = 532$ nm disponible au Laboratoire Archéomatériaux et Prévision de l'Altération (LAPA) au CEA de Saclay. L'analyse, non destructive, peut s'effectuer directement sur les électrodes poreuses constituées du matériau à analyser.

Dans la littérature, les spectres Raman du carbone sont habituellement déconvolués en 4 sous bandes Lorentziennes : une bande graphitique G1 vers 1585 cm^{-1} et 3 bandes dites de désordre D1 vers 1350 cm^{-1}, D2 vers 1615 cm^{-1} et D4 vers 1200 cm^{-1}. La plupart des déconvolutions incluent une cinquième bande de désordre appelé dans la littérature D3 vers 1500 cm^{-1} qui est une gaussienne[214]. La Figure II. 37 donne un exemple de spectre RAMAN typique obtenu pour nos matériaux ainsi que sa déconvolution suivant les bandes énoncées ci-dessus.

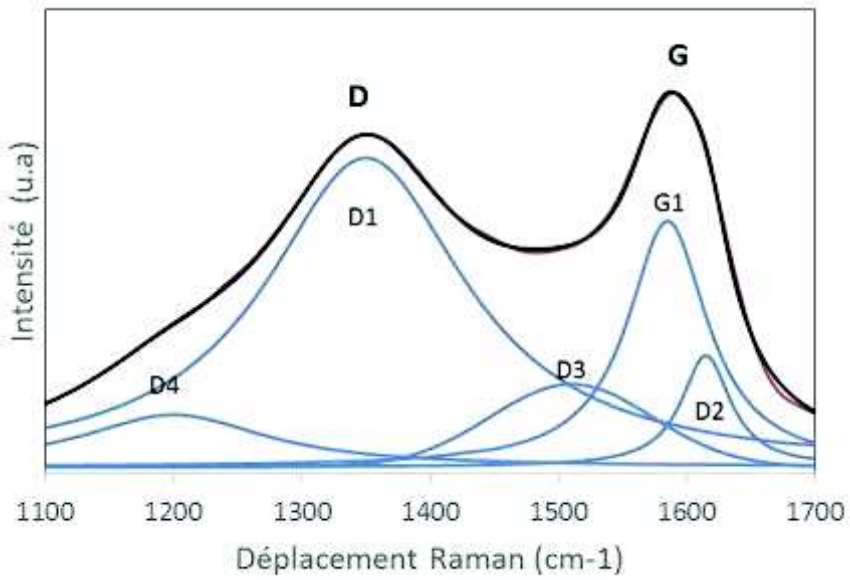


Figure II. 37 : Exemple d'un spectre RAMAN dans la zone des liaisons carbone-carbone pour une poudre obtenue à partir du MLP2 : Fe(acac)3-pyridine focalisé à R_{NH3} = 0,17.

La présence de deux maximums d'intensités situés à 1355 et 1585 cm^{-1} se distingue clairement. Ce sont ces maximums qui sont généralement exploités. Ils sont nommés respectivement « bande D » pour la bande de Désordre et « bande G » pour la bande Graphitique et sont caractéristiques de la présence respective de carbone non ordonné et de carbone organisé. Plus précisément la bande G est associée au mode de vibration E_{2g} dans les plans de graphite cristallins [215] et la bande D1 est attribuée au mode de vibration A_{1g} des plans graphitiques idéaux en contact avec des défauts [216]. L'état de graphitisation de la phase carbonée est alors mesuré en calculant le rapport des intensités des bandes D1 et G et il est noté I_{D1}/I_G. Plus la valeur de I_{D1}/I_G est basse et plus le matériau tend vers une structure graphitique.

La Figure II. 38 montre les spectres Raman de trois matériaux obtenus à partir du MLP1, MLP2 et MLP3 pour trois valeurs de $R_{NH3.}$

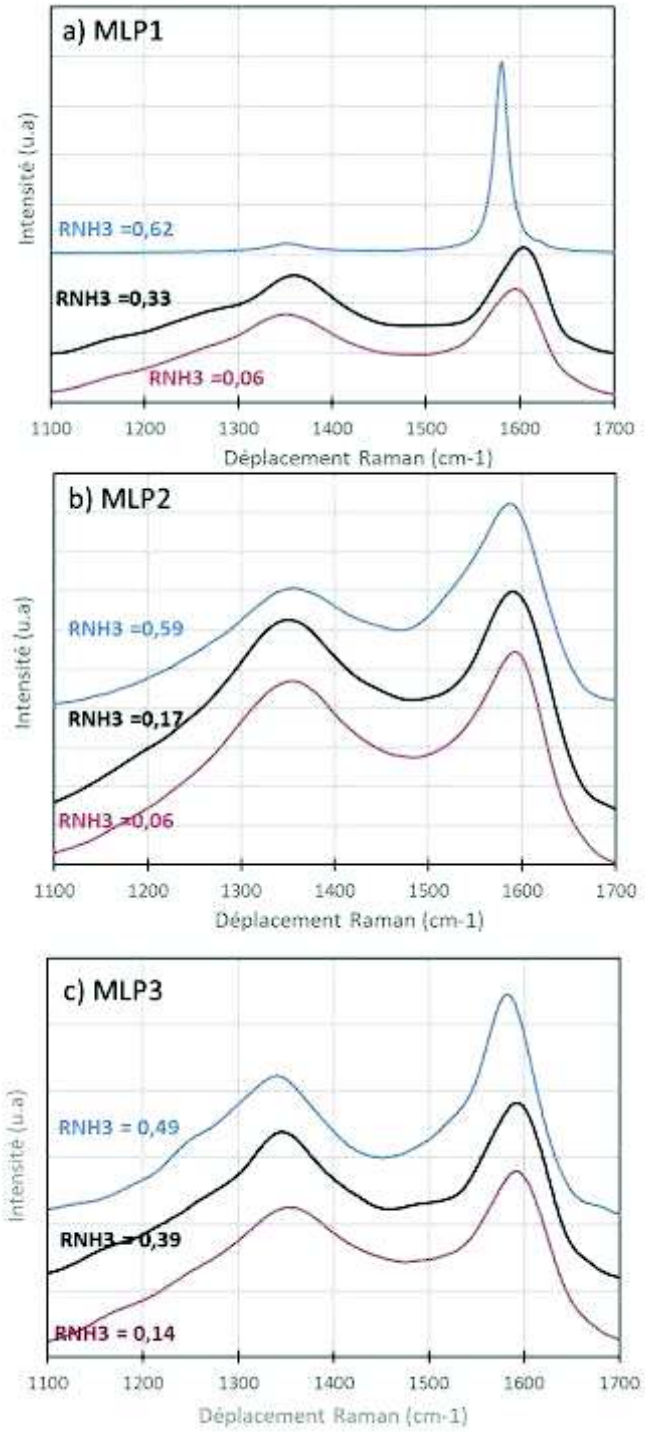


Figure II. 38 : Spectres RAMAN de la zone carbone pour trois valeurs de R_{NH3} pour des matériaux issus des conditions de laser focalisé a) MLP1, FeOOH-EtOH-pyridine , b) MLP2, Fe(acac)3-pyridine et c) MLP3, Fe(acac)3-pyridine-imidazole.

A partir de ces spectres, qui ont tous été déconvolués comme dans l'exemple donné en Figure II. 37, les rapports I_{D1}/I_G ont été calculés et sont reportés en Figure II. 39 en fonction de R_{NH3}.

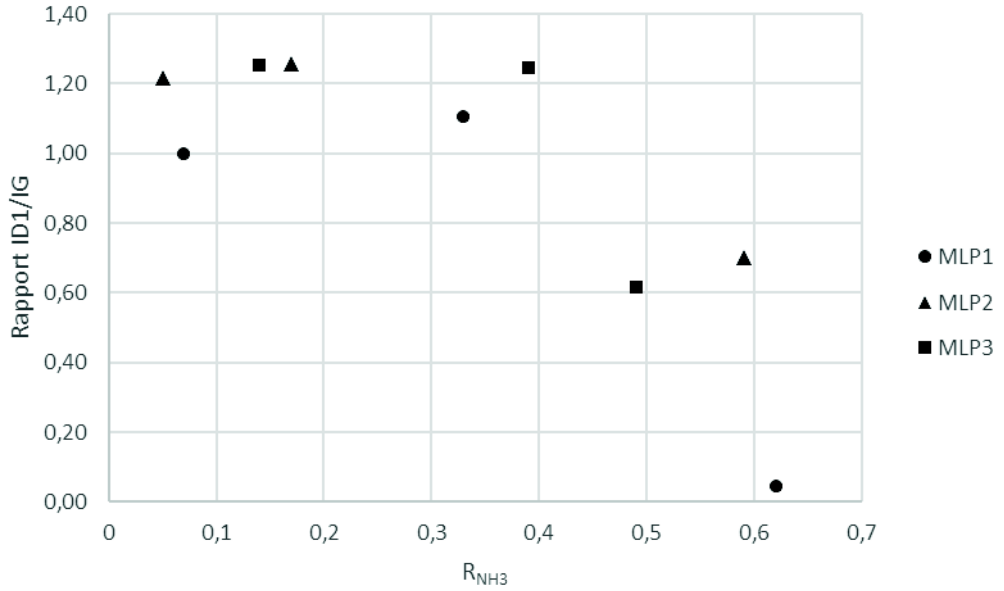


Figure II. 39 : Rapport d'intensité I_{D1}/I_G en fonction de R_{NH3}.

Le rapport I_{D1}/I_G diminue quand R_{NH3} augmente pour les trois séries de matériaux. Ceci indique un phénomène de graphitisation quand R_{NH3} augmente. Ce résultat n'est pas surprenant étant donné que la température dans la zone de réaction augmente *a priori* avec R_{NH3} du fait de l'augmentation de la puissance laser absorbée, ce qui favorise la graphitisation du carbone. Nous avons aussi constaté que plus R_{NH3} augmente et plus la quantité de fer incorporée dans le matériau est élevée. Il est par ailleurs connu que l'utilisation de métaux de transition comme le fer permet de catalyser la graphitisation du carbone [217]. Il est donc probable, dans le cas des matériaux contenant plus de fer (à R_{NH3} élevé mais aussi pour les poudre à base de goethite (MLP1)) la phase carbonée obtenue soit plus graphitique. Pour vérifier cette hypothèse, les spectres Raman de deux poudres obtenues dans les mêmes conditions pour R_{NH3} = 0,33 avec et sans fer sont comparés ci-dessous en Figure II. 40.

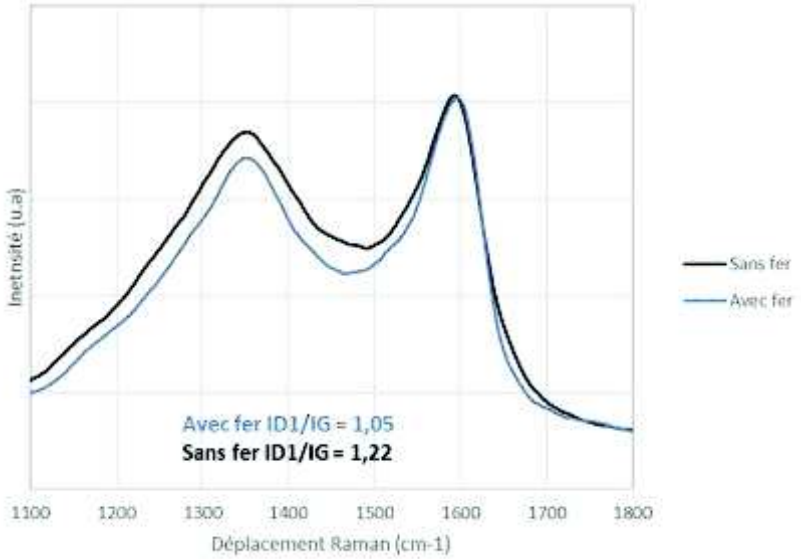


Figure II. 40 : Comparaison de deux spectres RAMAN de poudre obtenues en mode de laser focalisé à R_{NH3} = 0,33 avec le MLP3 avec et sans fer.

L'utilisation de fer permet effectivement d'obtenir des matériaux constitués de carbone légèrement plus graphitique. En effet, le rapport I_{D1}/I_G est plus bas dans la poudre contenant du fer. Cependant cet écart reste faible et n'explique pas à lui seul la graphitisation du carbone pour les fortes valeurs de R_{NH3}. Finalement il est plus probable que la principale raison de la graphitisation du carbone soit la température de la flamme de réaction, qui, même si nous ne l'avons pas déterminée, change probablement beaucoup avec R_{NH3} (Figure II. 16).

II.3.2 / Identification des phases de fer et de carbone dans les matériaux bruts : Diffraction des rayons X et spectroscopie Mössbauer

Comme nous l'avons vu, toutes les poudres synthétisées comportent du fer dont une part significative semble exister sous forme de particules de différentes tailles. La question, d'emblée complexe, se pose quant à la nature de la ou des phase(s) de fer formée(s). En effet, les éléments introduits dans la synthèse par le biais des précurseurs : le fer, l'oxygène, l'azote et le carbone peuvent potentiellement conduire à la formation d'un grand nombre de phases différentes. Parmi celles-ci on trouve des phases de fer pur, des oxydes de fer, des carbures de fer, des nitrures de fer, des carbonitrures de fer et des oxycarbonitrures de fer. L'exercice d'identification des phases de fer est d'autant plus complexe que plusieurs de ces phases peuvent se former avec différentes stœchiométries en particulier pour les carbure et nitrures de fer. Les techniques de spectroscopie Mössbauer et de diffraction des rayons X (DRX) ont été utilisées pour tenter d'obtenir des informations sur la, ou les phase(s) de fer formés dans nos matériaux. La plupart des analyses ont été faites sur les matériaux à base de goethite (MLP1) car elles contiennent une teneur en fer élevée ce que favorise l'analyse Mössbauer et sont constituées de particules plus grosses ce qui *a priori* favorise la possibilité d'identification des phases par DRX.

II.3.2.1 / La spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer est une méthode de résonnance nucléaire non destructive qui permet d'étudier les états de valence des atomes, les liaisons qu'ils forment avec leurs voisins et leur position dans un réseau cristallin. Elle repose sur l'absorption et la réémission résonnante, sans recul, de photons gamma par le noyau de l'élément cible. Ce phénomène ; l'effet Mössbauer, s'observe uniquement dans les solides où les atomes sont fortement liés entre eux. Il faut que l'énergie de transition de l'émetteur et du récepteur soit identique. Il faut donc utiliser des noyaux présentant des transitions d'énergie suffisamment faible (<30 keV). Seulement une cinquantaine d'isotopes répondent à ce critère et parmi eux le fer 57 (Fe 57) est le plus largement utilisé.

En pratique, l'échantillon solide est exposé à un faisceau de rayons gamma et un détecteur mesure l'intensité diffusée ou transmisse à travers l'échantillon. La source de rayon gamma, doit être constituée d'un élément radioactif parent de l'isotope à étudier, par exemple pour le fer 57 on utilise alors une source cobalt 57. La mesure en diffusion permet d'étudier uniquement une couche superficielle de l'échantillon alors que la mesure en transmission, permet d'obtenir une information moyenne sur tout l'échantillon. En géométrie de transmission à température ambiante, que nous avons utilisé dans ces travaux de thèse, il est impératif d'utiliser des absorbants minces et uniformes tout en ayant une quantité suffisante de Fe57 dont l'abondance naturelle est d'environ 2,1 %

atomique. Dans le cas du Fe57 l'épaisseur optimale de l'échantillon doit satisfaire à une masse surfacique de 5mg/cm² de fer naturel. Il faudra donc utiliser des matériaux contenant suffisamment de fer.

Les mesures ont été conduites par Pierre Bonville à l'aide d'un montage expérimental disponible au Laboratoire Nanomagnétisme et Oxydes (LNO) du CEA de Saclay.

Les analyses en Mössbauer ont été conduites exclusivement sur les poudres synthétisées à partir de la goethite qui contiennent suffisamment de fer et qui sont disponibles en quantités suffisantes. Un spectre Mössbauer typique d'une de ces poudres est donné en Figure II. 41.

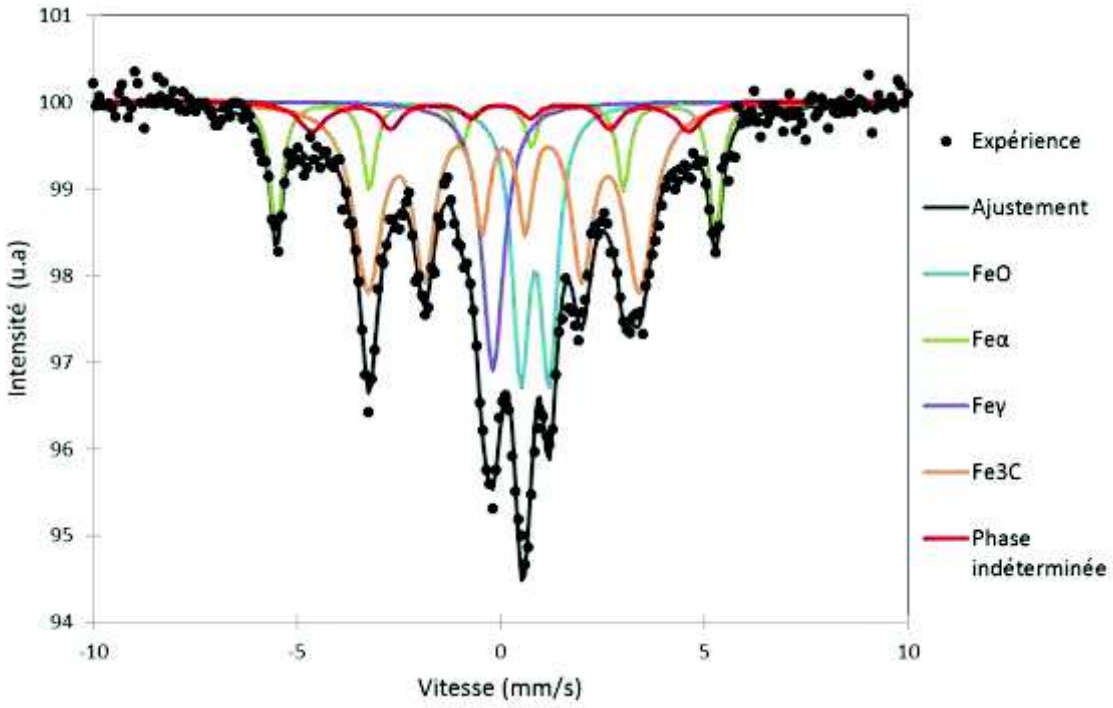


Figure II. 41 : Spectre Mössbauer typique d'une poudre à base de goethite issue du MLP1 à RNH3 = 0,14 et ses sous spectres de déconvolution.

La déconvolution du spectre Mössbauer permet d'identifier clairement quatre phases de fer [218–221]:

- une phase d'oxyde de fer, la wustite (FeO).
- une phase de Fe α
- une phase de Fe γ
- une phase de carbure de fer, la cémentite (Fe_3C)

Afin d'ajuster au mieux le spectre expérimental, il est nécessaire d'ajouter une composante supplémentaire, représentée en rouge sur la Figure II. 41, qu'on appellera ici la *« phase indéterminée »*.

Le pourcentage relatif de chaque phase est ensuite déterminé à partir des déconvolutions des spectres. Des analyses Mössbauer ont été conduites sur trois poudres à base de goethite obtenues avec des valeurs de R_{NH3} différentes. La Figure II. 42, donne les pourcentages relatifs de chaque phase de fer pour ces trois poudres.

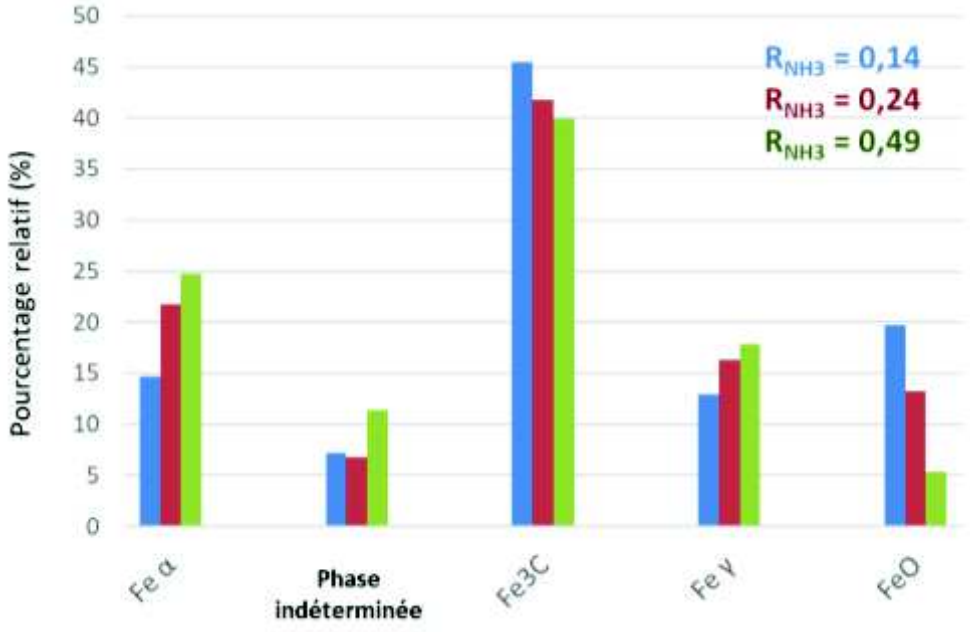


Figure II. 42 : Histogramme des pourcentages relatif de chaque phase de fer pour trois valeurs de R_{NH3} des poudres à base de FeOOH.

La proportion relative de Fe α, de Fe γ et de la phase indéterminée augmente avec R_{NH3} alors que les proportions de cémentite Fe_3C et de wustite FeO diminuent avec R_{NH3}. Même si la phase indéterminée n'a pas pu être identifiée, elle pourrait correspondre à une phase de carbure ou de nitrure de fer étant donné que l'azote et le carbone sont les éléments, en plus du fer, majoritairement présents dans les précurseurs de synthèses. Les résultats suggèrent une augmentation de la proportion de phase indéterminée quand le paramètre R_{NH3} augmente, donc quand la teneur en ammoniac dans le milieu précurseur augmente. Cette phase pourrait de ce fait, et de manière hypothétique à ce stade, correspondre à une phase de fer contenant de l'azote.

Les informations obtenues à l'aide de la spectroscopie Mössbauer nous permettent d'affirmer la présence de quatre phases de fer qui sont : le fer alpha, le fer gamma, le carbure de fer Fe_3C et un oxyde de fer probablement FeO. Pour tenter d'obtenir plus d'informations sur les phases à base de fer présentes dans nos matériaux, des analyses complémentaires par diffraction des rayons X ont été réalisées.

II.3.2.2 / La diffraction de rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation qui permet la détermination des phases minérales et cristallines d'un matériau. Un faisceau de rayon X monochromatique et parallèle vient bombarder l'échantillon solide, ces rayons sont difractés suivant les différents plans réticulaires, caractéristique du cristal. Il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, dans ce cas, l'angle de déviation des rayons X est égal à l'angle d'incidence et est caractéristique de la distance interréticulaire (loi de Bragg). Les analyses ont été réalisée à l'Institut National des Sciences et Techniques nucléaires (INSTN) sur un diffractomètre X à poudre Siemens D5000 avec des tensions et des intensités de travail de 40kV et de 40mA en utilisant une anode au cuivre. Grâce à l'utilisation de la base de données EVA l'analyse de la position des pics dans le spectre de diffraction permet de remonter à la phase cristalline présente dans l'échantillon.

Cependant, pour obtenir des spectres d'une bonne résolution, il faut que les cristallites soient suffisamment grosses pour que la succession de plans cristallins forme des rayons diffractés en phase, *i.e.*, dont l'intensité est de plus en plus importante lorsque les plans cristallins s'accumulent. Lorsque les cristallites diminuent en taille, les rayons diffractés présentent de légers décalages de phase, dont les intensités ne s'additionnent plus à la même valeur angulaire. Ce phénomène conduit alors à des intensités de diffraction plus faibles et à des pics élargis dans le spectre de diffraction. Pour ces raisons, les analyses de DRX ont été conduites principalement sur les poudres à base de goethite car, comme nous l'avons vu précédemment, les objets qui les constituent sont plus gros.

II.3.2.2.1 / Diffraction des rayons X des poudres à base de goethite

La Figure II. 43 reporte les spectres de diffraction des poudres obtenues à partir de goethite (MLP1) pour différentes valeurs de R_{NH3}.

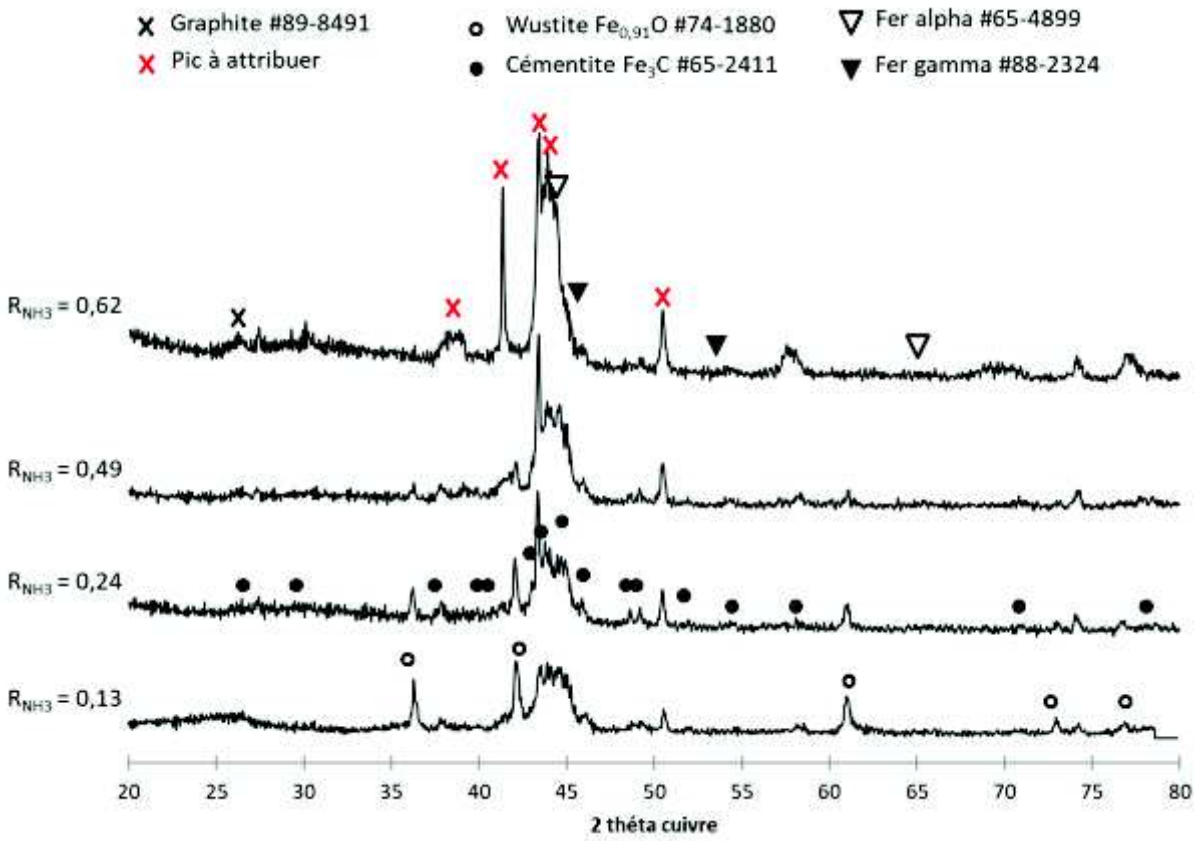


Figure II. 43 : Spectre DRX des poudres synthétisée avec la goethite pour différentes valeurs de R_{NH3}.

Les phases de fer déterminées de manière certaine par la spectroscopie Mössbauer ont été reportées sur la Figure II. 43. Les phases de Fe α, de Fe γ et de cémentite Fe_3C ne se distinguent pas clairement sur les spectres de diffraction contrairement à la phase de Wustite (FeO) qui apparait de plus un plus intense quand R_{NH3} diminue. Ce résultat tend à confirmer les tendances suggérées par les analyses Mössbauer, c'est à dire, que la poudre est constituée de plus en plus d'oxyde de fer quand R_{NH3} diminue.

Certains pics de diffraction ne correspondent à aucune de ces quatre phases et sont pointés par des croix rouges sur la Figure II. 43. Afin d'attribuer ces pics à des phases cristallines et ainsi tenter de

déterminer éventuellement la phase inconnue suggérée par l'analyse par spectroscopie Mössbauer, le spectre de diffraction obtenu à haute valeur de R_{NH3} (0,62), a été analysé plus en détail (Figure II. 44).

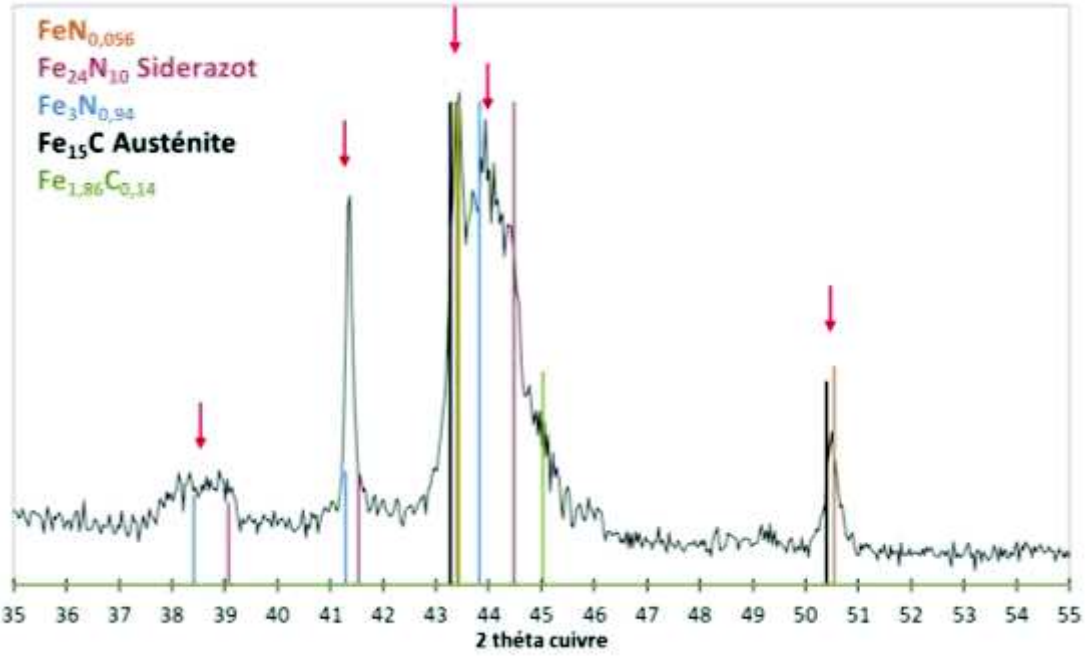


Figure II. 44 : Spectre DRX de la poudre obtenue à R_{NH3} = 0,61

Une multitude de phase de nitrure et de carbure de fer pourraient correspondre aux pics non attribués mis en évidence par les flèches rouges. Il semble que seule des phases de nitrures de fer : $Fe_3N_{0,94}$ #77-9851 et $Fe_{24}N_{10}$ #73-2103, puissent expliquer le deuxième pic situé à 41,5 degrés. La présence de ces deux phases semble se confirmer par les contributions de plus faible intensité à 38,5 et 39 degrés ainsi qu'avec le pic qui semble apparaitre à 43,8 degrés. A nouveau, la formation de nitrure de fer semblerait *a priori* logique pour les fortes valeurs de R_{NH3} car dans ces conditions, il y a beaucoup plus d'azote dans la zone de réaction.

Le dernier pic, situé à 50,5 degrés peut correspondre à l'austénite ($Fe_{15}C$) ou à un nitrure de fer ($FeN_{0,056}$). La formation de ces phases résulte de l'inclusion d'atomes de carbone ou d'azote dans la maille cristalline du fer gamma dans des conditions de températures supérieures à 912°C et avec de très faible teneur en carbone ou en azote [222,223]. Ces deux phases très proches l'une de l'autre d'un point de vue structural ne sont pas différentiables en DRX. Elles ne sont pas non plus différentiables du fer gamma en spectroscopie Mössbauer car ces composés présentent des caractéristiques atomiques similaires [224].

Finalement il semble que la phase inconnue suggérée par la spectroscopie Mössbauer puisse être une phase de nitrure de fer mais nous ne pouvons pas l'affirmer de manière certaine.

II.3.2.2.2 / Diffraction des rayons X des poudres à base de sel de fer

A titre d'exemple, la Figure II. 45 reporte des spectres de poudres obtenues à partir des conditions MLP3- défocalisé pour trois valeurs de R_{NH3}. Les spectres présentent des pics de diffraction très larges et un rapport signal sur bruit assez faible, il est donc très difficile de déterminer les phases cristallines présentes ici.

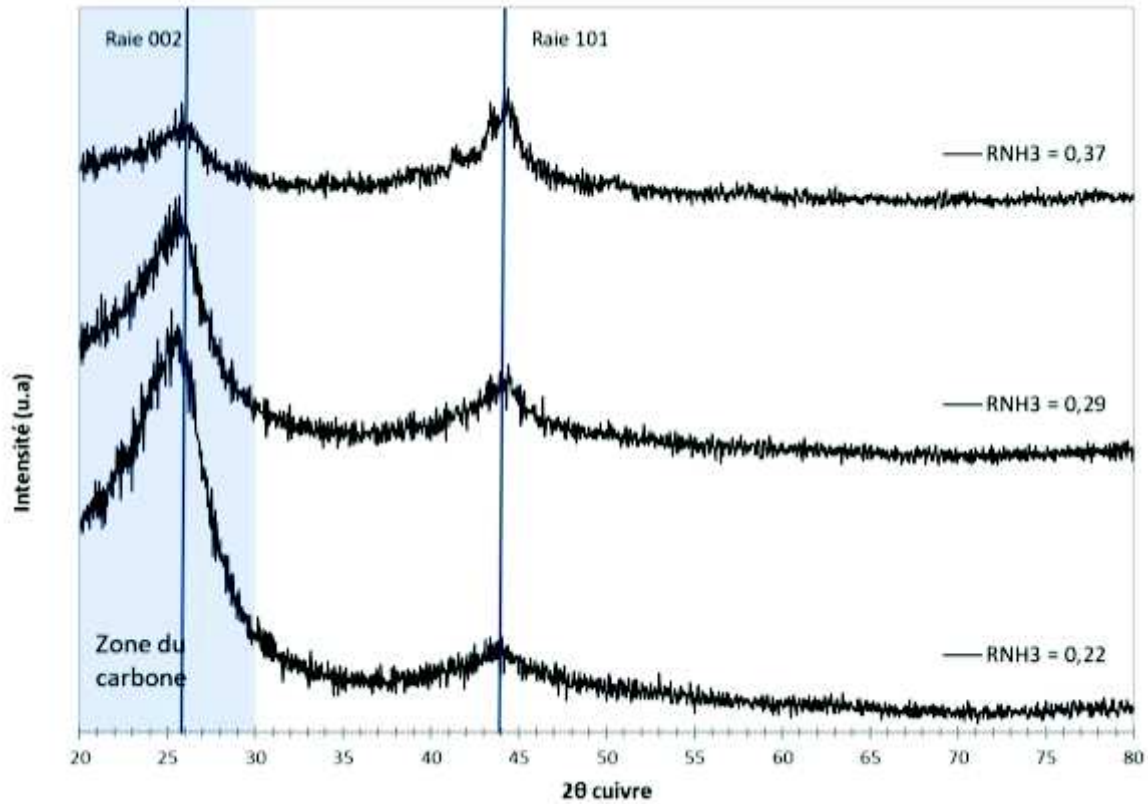


Figure II. 45 : Spectre de diffraction de poudres obtenues avec le MLP3-défocalisé pour différentes valeurs de R_{NH3}.

La zone mise en évidence en bleu, comprise entre 20 et 30° correspond à la raie du plan 002 du graphite. Le graphite comporte deux raies principales de diffraction. La première, la plus intense, est la raie 002 qui apparait entre 25,9 et 26,6 degrés, la seconde est la raie 101 qui apparait à environ 44 degrés. Cette dernière est 10 fois moins intense que la raie 002. L'intensité relative dans la zone située entre 20 et 30° augmente beaucoup quand R_{NH3} diminue. Ceci peut indiquer qu'il y aurait plus de carbone dans la poudre quand R_{NH3} diminue. De plus le signal dans cette zone donne un pic de plus en plus large quand R_{NH3} diminue ce qui pourrait indiquer aussi que le carbone est de plus en plus désorganisé quand R_{NH3} diminue[217,225]. Ces observations sont les même sur les matériaux issus du MLP2 et du MLP3 et ne sont pas montrés ici. Il est difficile de tirer plus d'informations avec cette technique sur les poudres obtenues avec le précurseur de sel de fer car les cristallites sont trop petites pour avoir une bonne résolution ou encore les phases ne sont pas suffisamment cristallisées.

Afin d'avoir des informations complémentaires sur la constitution de nos matériaux, des analyses de surface par spectroscopie des photoélectrons X (XPS) ont été menées de manière intensive sur l'ensemble de nos matériaux.

II.3.3 / Analyse de surface : spectroscopie des photoélectrons X et quantification atomique des matériaux bruts

La spectroscopie des photoélectrons X est une technique de caractérisation de surface largement utilisée dans le domaine des matériaux. Au-delà des informations qualitatives et semi quantitatives précieuses qu'elle fournit, la mise en œuvre de cette technique va revêtir par la suite un intérêt supplémentaire, puisque le but ultime est de tester électrochimiquement nos matériaux vis-à-vis de la réduction de l'oxygène, dont la réaction se fait à la surface des catalyseurs. Le spectre XPS est obtenu par la mesure de l'énergie cinétique et du nombre de photoélectrons qui s'échappent de la surface du matériau quand il est irradié par un faisceau de rayon X monochromatique. L'énergie de liaison des électrons de cœur des atomes est déduite de l'analyse de l'énergie cinétique des photoélectrons collectés.

Ainsi, l'analyse de ces spectres permet d'obtenir des informations :

- Qualitatives concernant la nature des atomes constituant la surface des matériaux et également leur l'environnement chimique par analyse de la position des pics
- Semi-quantitatives sur la composition chimique de la surface en pourcentage atomique par l'analyse de l'aire des pics.

Les mesures XPS ont été conduites à l'Institut Lavoisier de l'Université de Versailles Saint-Quentin en Yvelines, avec qui le laboratoire poursuit une collaboration de longue date, à l'aide d'un spectromètre Thermo-VG K-Alpha, en collaboration avec A. Etcheberry, J. Vigneron et M. Frégnaux. Cet appareil possède une source monochromatique de rayons X correspondant à la raie Kα de l'aluminium (hv = 1486,6 eV). La profondeur d'analyse de l'XPS dépend du libre parcours moyen inélastique effectif des photoélectrons, de l'énergie du rayonnement X incident, de l'énergie des photoélectrons considérés. Elle concerne les quelques premiers nanomètres en surface de l'échantillon et ne peut dépasser 10 nm. Dans ce travail les mesures XPS ont été conduites directement sur des électrodes poreuses préparées par filtration d'une dispersion de matériaux dans l'isopropanol sur un feutre de carbone (voir chapitre 3). Afin de s'affranchir des signaux de l'azote et de carbone présent dans le feutre de carbone, ceux-ci sont recouverts préalablement d'une couche d'or de 300nm avant le dépôt du matériau à analyser. L'appareil dispose d'un passeur permettant d'introduire simultanément jusqu'à neuf électrodes dans la chambre d'analyse. Celles-ci sont ensuite analysées de manière successive au cours d'une même expérience (Figure II. 46)

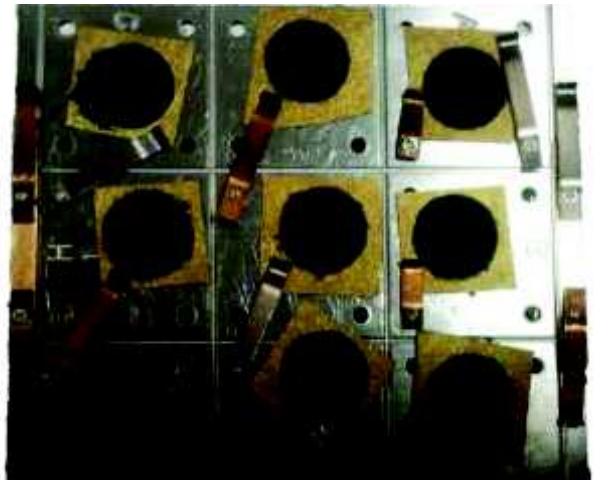


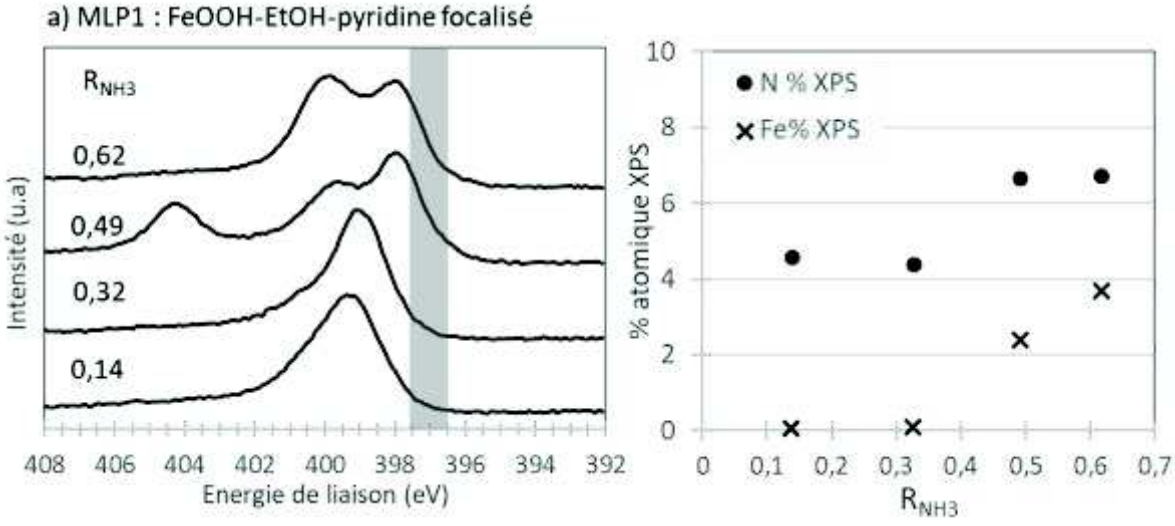
Figure II. 46 : Photographie du passeur d'échantillon et des électrodes d'or recouvertes du matériau à analyser.

Les analyses XPS ont été conduites de manière systématique sur des électrodes préparées à partir des matériaux synthétisés par pyrolyse laser à partir des différents milieux précurseurs. Elles ont permis d'obtenir les spectres de l'azote N1s, du fer Fe2p, du carbone C1s et de l'oxygène O1s ainsi que la composition chimique semi quantitative. Dans ce travail, les spectres de l'azote N1s sont essentiellement analysés.

II.3.3.1 / Spectres de l'azote N1s et évolution de la composition en azote et en fer en fonction de R_{NH3}

Les spectres sont enregistrés sur les produits après éliminations des sous-produits par lavage au Soxhlet. Il est important de préciser que les données présentées dans ce paragraphe sont ici analysées dans le double contexte de l'analyse semi-quantitative et la tentative d'identification de la phase de fer qui se forment à haute valeur de R_{NH3}.

Les figures ci-dessous montrent pour chaque type de matériau, d'une part l'évolution de l'allure du signal de l'azote N1s et d'autre part l'analyse semi-quantitative en azote et en fer en fonction R_{NH3} (Figure II.47).



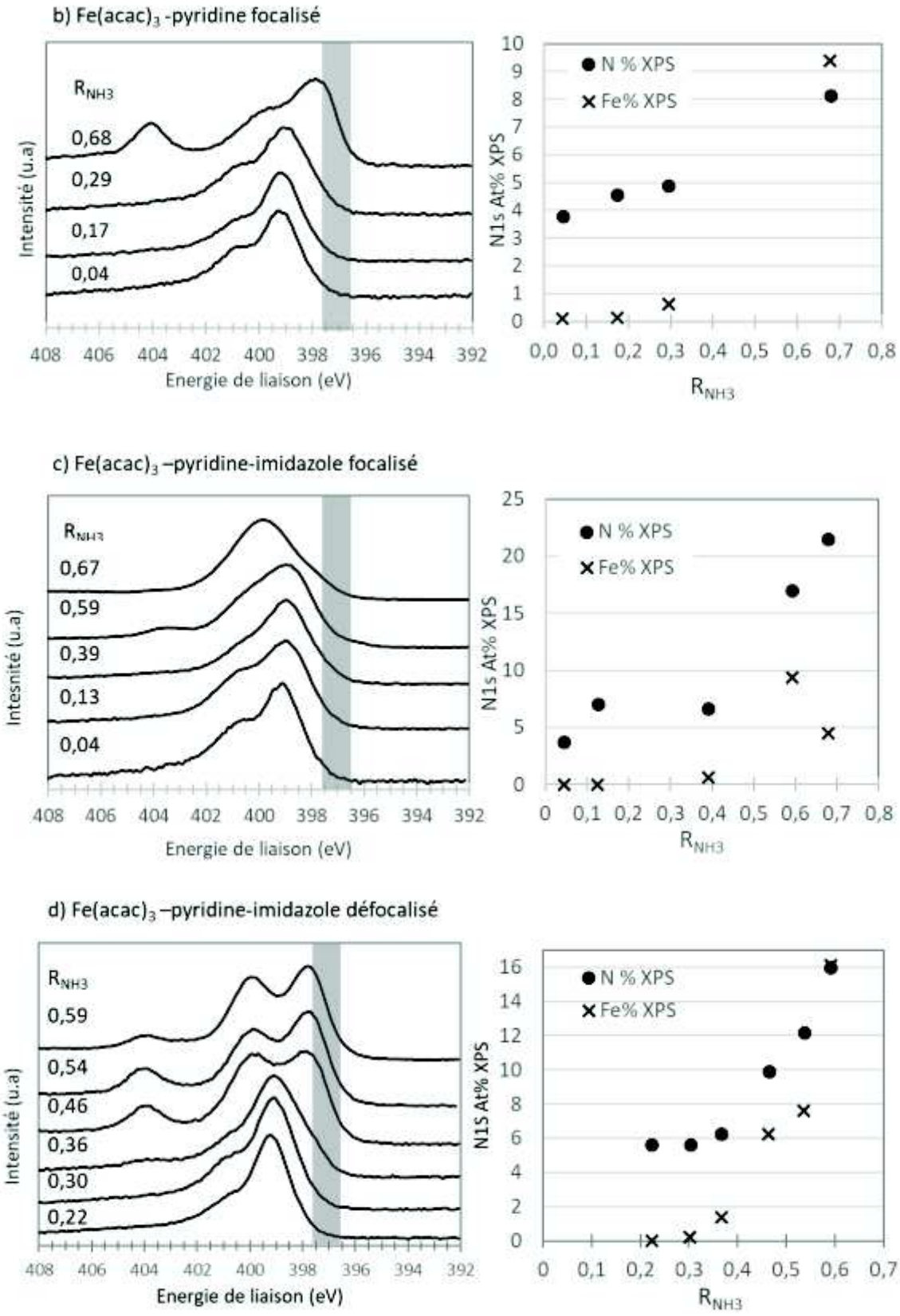


Figure II. 47 : Spectre N1s (à gauche) et quantification atomique de l'azote et du fer en fonction de R_{NH3} (à droite) pour les matériaux issus des mélanges : a) MLP1, b) MLP2, c) MLP3 et d) MLP3-défocalisé.

Sur les spectres N1s de la Figure II.47, la région grisée comprise entre 396,5 et 397,5 eV, représente la zone d'énergie de liaison de l'azote N1s des nitrures de fer[152–154]. L'observation des spectres N1s sur chacune des figures révèle une première caractéristique remarquable : on constate en effet que quel que soit le milieu précurseur utilisé pour la synthèse et les conditions de focalisation/défocalisation du laser, l'évolution des spectres N1s en fonction du paramètre R_{NH3} montre une caractéristique identique, à savoir une augmentation de l'intensité du signal dans la zone d'énergie correspondant à l'azote N1s dans les nitrures quand R_{NH3} augmente. Une deuxième caractéristique remarquable des données présentées ci-dessus concerne l'évolution de la teneur surfacique en fer et en azote en fonction du paramètre R_{NH3}. Les analyses semi quantitatives indiquent en effet clairement une augmentation concomitante des pourcentages atomiques d'azote et de fer quand le paramètre R_{NH3} augmente. Ces résultats suggèrent fortement que dans les différents matériaux synthétisés, une quantité croissante de fer est incorporée sous la forme d'une phase assimilable à un nitrure de fer lorsque le paramètre RNH3 augmente.

Enfin, on peut noter que les évolutions constatées sur les spectres N1s ne concernent pas uniquement la région des nitrures mais également la partie des spectres à plus hautes énergies (398-402 eV) qui peut correspondre à des types d'azotes environnés de carbone. Comme nous l'avons évoqué au chapitre 1, c'est dans cette région d'énergie de liaison qu'apparaissent des sites azotés actifs en réduction de O_2. L'analyse des évolutions des spectres N1s dans la région 398-402 eV sera donc considérée dans le chapitre 3 qui aborde les propriétés des matériaux synthétisés par pyrolyse laser du point de vue de la réduction de O_2.

Concernant l'analyse du fer, le signal des électrons Fe2p est détecté uniquement pour les valeurs suffisamment élevées du paramètre R_{NH3}. La Figure II. 48 rapporte à titre d'exemples les signaux du fer 2p pour quelques matériaux. Pour le fer $2p^{3/2}$ le signal des photoélectrons apparait à environ 706 eV et comporte plusieurs contributions qui dans certains cas peuvent être différenciées à environ 707,2eV, 708,8 eV et 710,6 eV. D'après la littérature [226,227] ces énergies de liaison peuvent être attribuées respectivement au fer métal ou à un nitrure de fer, au carbure de fer et à une forme oxydée du fer. Contrairement aux spectres N1s, les spectres des électrons Fe2p du fer ne permettent pas de différencier le fer métal présent dans nos matériaux, du fer sous forme de nitrure. Enfin, concernant l'évolution de la teneur de fer en surface en fonction de R_{NH3} on peut souligner que la tendance est rigoureusement identique à celle caractérisée dans la masse des matériaux par fluorescence X (paragraphe II.3.1.2).

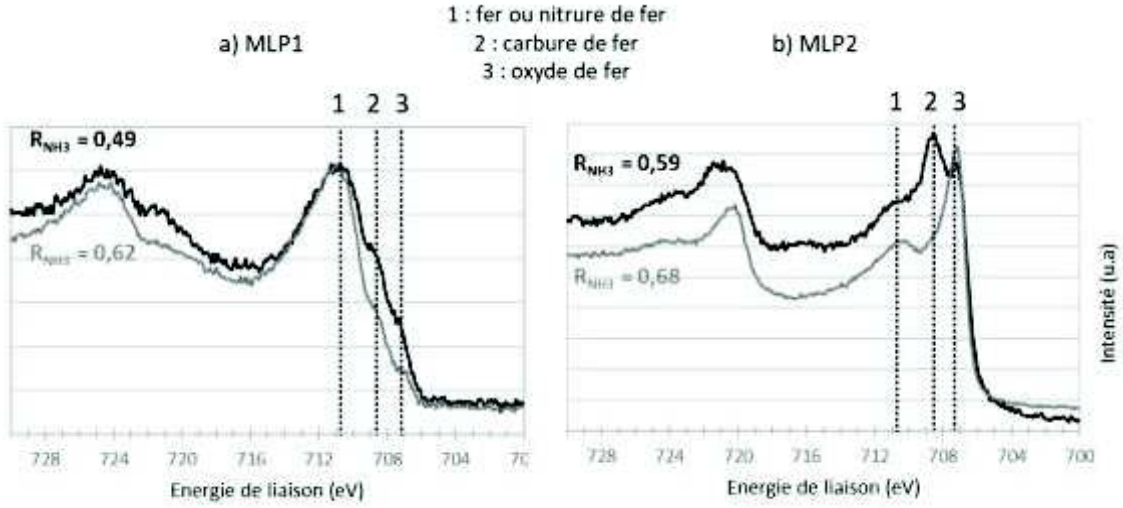


Figure II. 48 : Spectre Fe2p pour deux hautes valeurs de R_{NH3} des poudres issues de : a) MLP1 et b) MLP2.

Dans le paragraphe suivant nous considérons essentiellement les résultats d'analyses quantitatives enregistrés pour l'oxygène et le carbone dans nos matériaux.

II.3.3.2 / Evolution de la composition en oxygène et en carbone en fonction de R_{NH3}

La Figure II. 49 donne l'évolution des pourcentages atomique d'oxygène et de carbone en fonction de R_{NH3} pour les quatre types de matériaux présentés dans le paragraphe précédent.

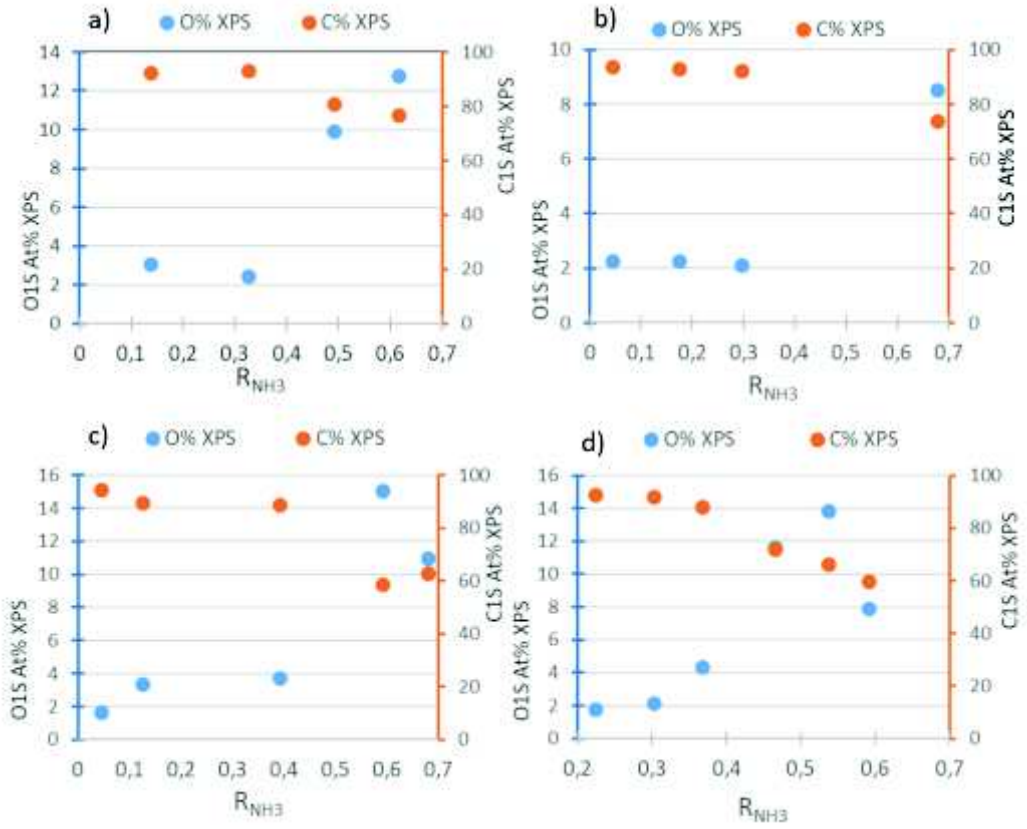


Figure II. 49 : Quantification atomique du carbone et de l'oxygène en fonction de R_{NH3} pour les matériaux issus des conditions suivantes : a) MLP1, b) MLP2 c) MLP3 d) MLP3-défocalisé en fonction de de R_{NH3}.

Comme pour toutes les caractéristiques physico-chimiques rapportées jusqu'à présent on constate à nouveau des tendances identiques pour tous les matériaux en fonction du paramètre R_{NH3}. Ainsi, les graphiques de la Figure II. 49 montrent clairement que la quantité d'oxygène en surface augmente avec R_{NH3} alors que la quantité de carbone diminue avec ce paramètre. Les poudres sont, quelques soient les conditions utilisées, très majoritairement constituées en surface de carbone. On notera, comme pour les analyses relatives au fer, que l'évolution de la teneur en carbone de surface en fonction de R_{NH3} est identique à celle enregistrée sur les matériaux massifs (voir paragraphe II.3.1.1).

L'augmentation du pourcentage d'oxygène peut s'expliquer par la formation de sites d'azotes oxydés, comme le suggèrent les signaux entre 403 et 405 eV apparaissant sur les spectres N1s à haute valeur de R_{NH3}. Toutefois, ce n'est pas la seule explication étant donné que ce signal n'est pas systématiquement présent (exemple Figure II.47 a) R_{NH3} = 0,62) alors que le pourcentage en oxygène augmente. Un phénomène d'oxydation à la surface des particules de fer peu ou partiellement couvertes de carbone peut expliquer l'augmentation du pourcentage d'oxygène. Les spectres Fe2p et O1s tendent à confirmer cette hypothèse. Dans le cas du fer, comme nous l'avons vu, des signaux intenses sont observés dans des zones d'énergies correspondantes aux oxydes de fer (Figure II. 48). Pour l'oxygène, le spectre O1s montre une contribution importante entre 529 et 530eV [228,229] attribuable à un oxyde de fer (Figure II. 50.a). Enfin, le spectre O1s, comporte une intensité non négligeable dans les zones d'énergies correspondant au groupe hydroxyle (-OH) et carboxyles (-C=O)[156].

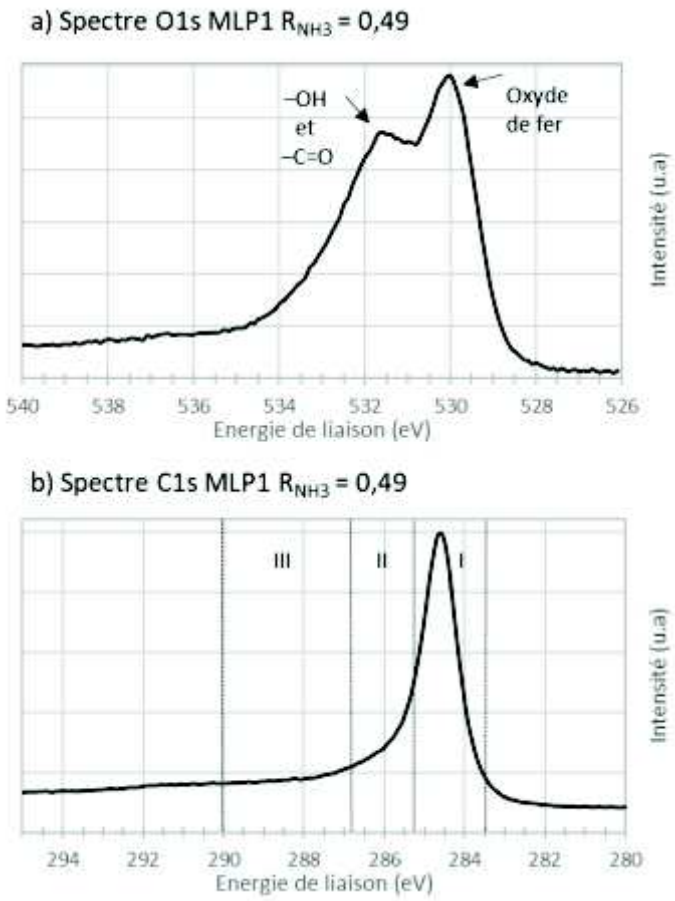


Figure II. 50 : Spectre O1S a) et C1S b) spectre C1s la région I : carbone sp2/sp3, région II carbone environné d'atomes d'azotes, région III carbone environné d'atomes d'oxygène

Enfin, précisons que le signal de l'oxygène peut également correspondre pour une faible part à celui d'atomes combinés à du carbone puisque le spectre du carbone C1s montre une faible intensité dans la région allant de 287 à 290 eV (zone III) attribuable à du carbone environné d'oxygène (Figure II. 50. b).

Les informations tirées des analyses XPS nous permettent donc de renforcer l'hypothèse de **la formation d'une phase de fer de type nitrure dans les matériaux formés à hautes valeur de R_{NH3}**. Les indices soutenant ce point important concerne à la fois l'évolution des spectres N1s et l'évolution concomitante de la teneur en fer et en azote qui augmente toutes les deux quand R_{NH3} augmente.

Dans les matériaux pour lesquels l'azote est supposé être combiné de manière significative avec le fer, l'élimination de la phase de fer dans ces poudres devrait avoir un impact aussi bien sur le fer que sur l'azote. En effet, le fer métal, les phases d'oxyde, de carbure et de nitrure de fer ne sont pas stables en milieu acide et se dissolvent dans ce dernier. Ainsi, des traitements à l'acide sulfurique ont été réalisés sur certains matériaux qui ont ensuite été caractérisés. D'une part, les matériaux massifs ont été caractérisés afin de déterminer quelles sont les phases de fer restantes après le traitement acide. D'autre part, des caractérisations de surface par XPS ont aussi été menées sur ces matériaux. Si notre hypothèse s'avère juste, après le traitement acide, la phase de nitrure de fer formée à haute valeur de R_{NH3} devrait être éliminée ce qui devrait se traduire par une diminution de l'intensité de l'azote N1s dans la zone 396,5-397,5 eV ainsi que sur la quantification atomique du fer et de l'azote.

II.4 / Effet du traitement acide sur la composition du matériau

Les poudres brutes sont traitées par une solution d'acide sulfurique à 1M pendant 24h à température ambiante. La quantité d'acide sulfurique est ajoutée en large excès à la poudre de façon à éliminer la totalité du fer. Dès que la solution d'acide est versée sur la poudre, un dégagement gazeux s'observe instantanément. Il est dû à la production d'hydrogène qui se dégage pendant la réaction suivante :

$$Fe(solide) + H_2SO_4(aqueux) \rightarrow H_2\ (gazeux) + FeSO_4(aqueux)$$

A la fin du traitement, la poudre est lavée à l'eau jusqu'à pH neutre, isolée par centrifugation puis séchée à l'étuve.

II.4.1 / Teneur en fer et morphologie des poudres traitées à l'acide sulfurique

II.4.1.1 / Détermination de la teneur en fer après le traitement à l'acide sulfurique

Les mesures de fluorescence X effectuées sur les matériaux issus des quatre conditions de synthèse confirment l'élimination partielle de fer après le traitement à l'acide sulfurique tant pour les poudres formées à partir de goethites (MLP1) (Figure II. 51. a) que de pour celles formées à partir de sel de fer du MLP2, MLP3 et MLP3-défocalisé (Figure II. 51. b).

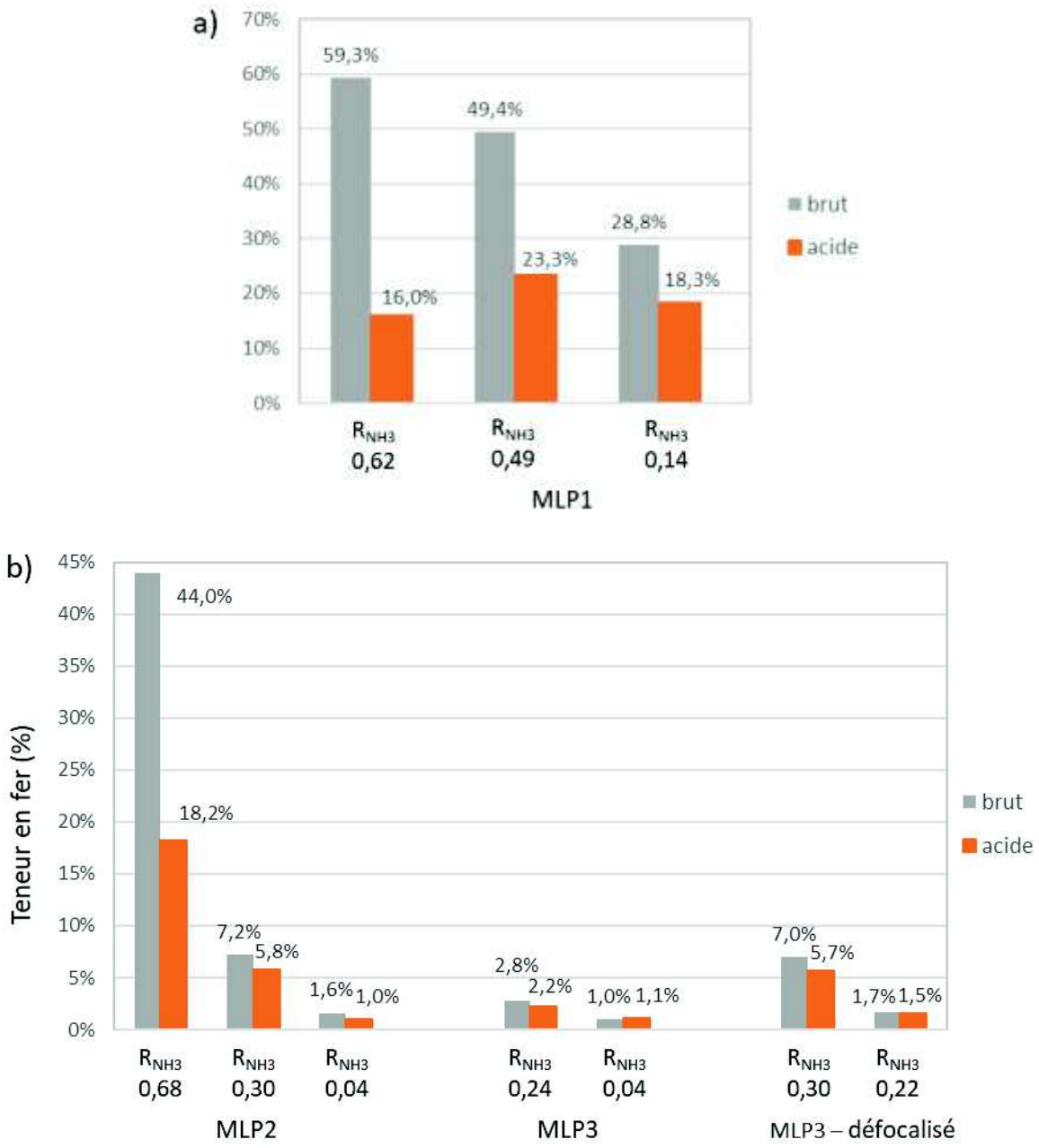


Figure II. 51 : Histogramme des teneurs en fer déterminée par fluorescence X sur les poudres à base de a) MLP1, FeOOH et b) MLP2, MLP3, MLP3 défocalisé Fe(acac)3 avant et après le traitement à l'acide sulfurique.

Quelle que soit la poudre considérée, le traitement acide induit une perte de fer systématique plus ou moins conséquente. La perte de fer est beaucoup plus élevée pour les poudres formées avec de fortes valeurs de R_{NH3}, poudres pour lesquelles la teneur en fer est plus élevée. Ceci suggère que les particules de fer contenues ces poudres sont accessibles à l'acide. La teneur en fer reste pratiquement inchangée pour les matériaux formés à faible valeur de R_{NH3}.

II.4.1.2 / Morphologie des poudres formées à partir de goethite après traitement acide

La Figure II. 52 représente deux clichés MEB de poudres obtenues à partir du MLP1 (goethite) et traitées à l'acide sulfurique, pour de fortes valeurs de R_{NH3}. Les clichés montrent clairement la présence de coquilles rondes et creuses, qui ne sont pas observées sur les clichés des poudres brutes correspondantes (Figure II. 25 c) et d)). Ces coquilles devaient contenir des particules à base de de fer partiellement recouverte d'un film de carbone. Après le traitement acide il ne reste que le film de carbone repéré par les carrés bleus noté « 1 ». Les particules de fer enrobées d'une couche suffisamment épaisse et homogène de carbone ne sont pas affectées par le traitement acide et restent incorporées dans le matériau (carrés orange notés « 2 »).

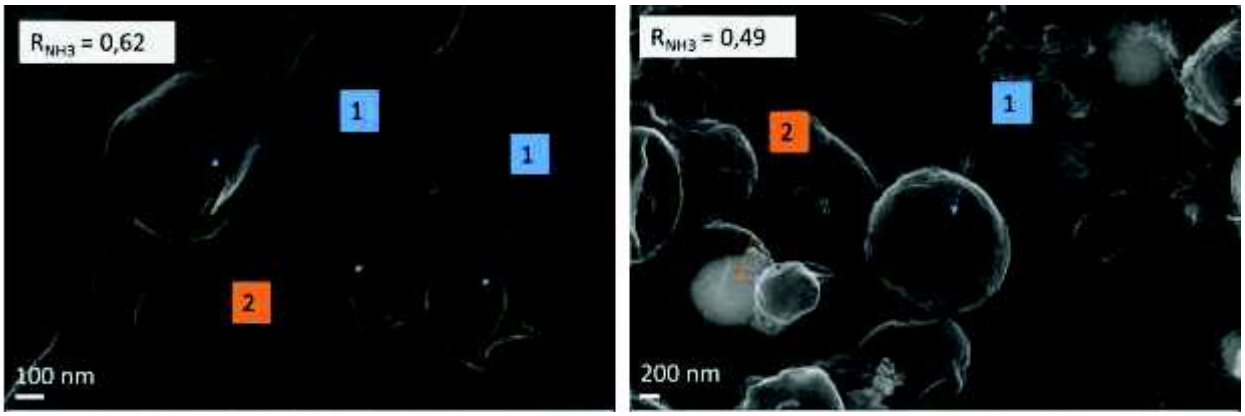


Figure II. 52: Clichés MEB de poudres traitées à H_2SO_4 pour R_{NH3} = 0,62 à gauche et 0,49 à droite des poudres à base du MLP1

Ce paragraphe permet de tirer deux informations importantes. D'une part, le traitement acide induit l'élimination d'une quantité de fer non négligeable confirmé par les mesures de fluorescence X. D'autre part, les clichés MEB suggèrent et confirme que la croissance de la phase carbone se fait autour des particules à base de fer.

II.4.2 / Analyse en diffraction des rayons X et par spectroscopie Mössbauer des poudres formées à partir de la goethite et traitées à l'acide

Les poudres issues du MLP1 ont été analysées par les techniques de spectroscopie Mössbauer et de diffraction des rayons pour tenter d'obtenir des informations, sur la phase de fer perdue lors du traitement à l'acide sulfurique.

II.4.2.1 / Analyse des poudres traitées à l'acide par spectroscopie Mössbauer

La Figure II. 53 montre les ajustements des spectres Mössbauer avant et après le traitement acide pour deux poudres issues du MLP1 à deux valeurs suffisamment éloignées de R_{NH3}. Une valeur faible de 0,14 (à gauche) et une valeur plus élevée de 0,32 (à droite). Pour la poudre synthétisée à faible valeur de R_{NH3} le spectres Mössbauer évolue après le traitement à l'acide alors que pour la poudre à R_{NH3} = 0,32 ils sont pratiquement superposables.

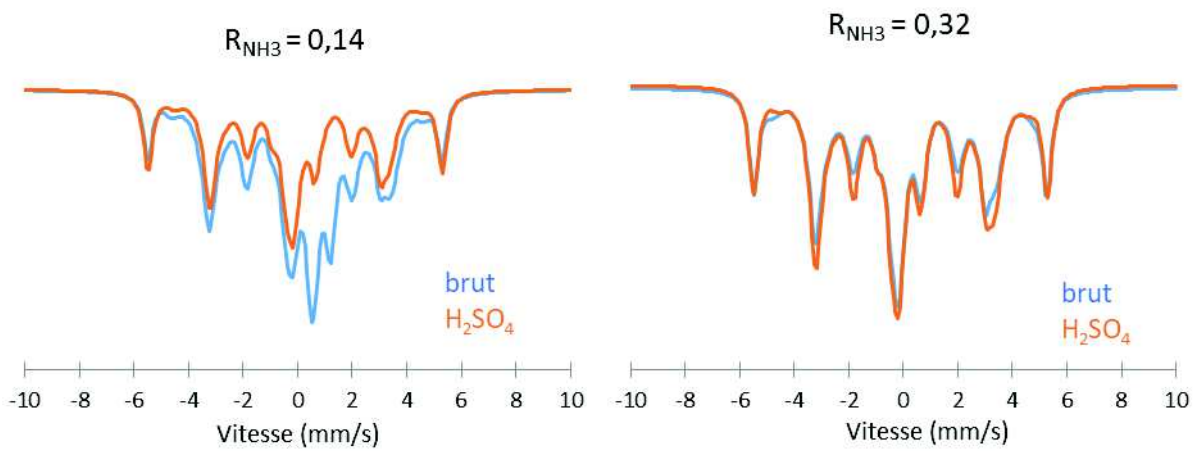


Figure II. 53 : Spectre Mössbauer avant et après traitement acide pour des poudres à base du MLP1 à R_{NH3} = 0,14 à gauche et R_{NH3} = 0,32 à droite

Pour chacune des poudres les pourcentages relatifs de chaque phase avant et après le traitement à l'acide sont répertoriés dans l'histogramme en Figure II. 54. Cette figure atteste que la phase majoritairement perdue pour la poudre à R_{NH3} = 0,14 est la phase d'oxyde de Fer, FeO, alors que pour R_{NH3} = 0,32 c'est la phase indéterminée qui semble diminuer. La phase très majoritairement restante est celle du carbure de fer Fe_3C.

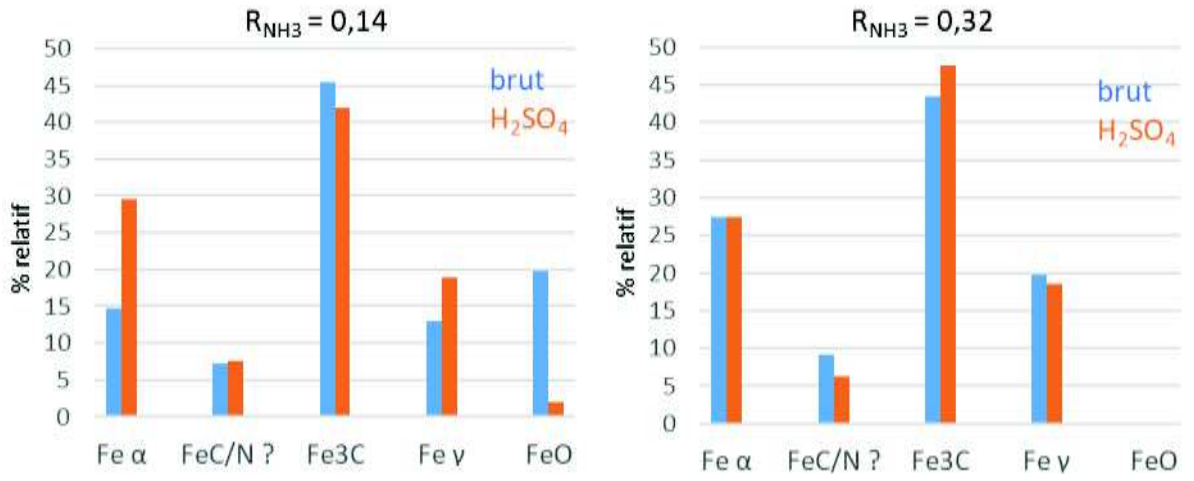


Figure II. 54 : Histogramme des % relatifs des phases présentent dans les poudre issues du MLP1 à R_{NH3} = 0,14 et R_{NH3} = 0,33 avant et après le traitement à l'acide sulfurique.

II.4.2.2 / Analyse des poudres traitées à l'acide par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X menées sur deux poudres issues du MLP1 à R_{NH3} = 0,14 et 0,62 avant et après le lavage à l'acide est reportée sur la Figure II. 55 a) et b) respectivement. Les évolutions montrent d'une part que la phase d'oxyde de fer (Wustite FeO) est éliminée suite au traitement acide pour la poudre à faible valeur de R_{NH3}. D'autre part, la phase de nitrure de fer ($Fe_3N_{1,3}$), présente dans la poudre à R_{NH3} = 0,62, ne semble pas être éliminée par le traitement acide. L'analyse par diffraction des rayons X semble confirmer les résultats issus de la spectroscopie Mössbauer.

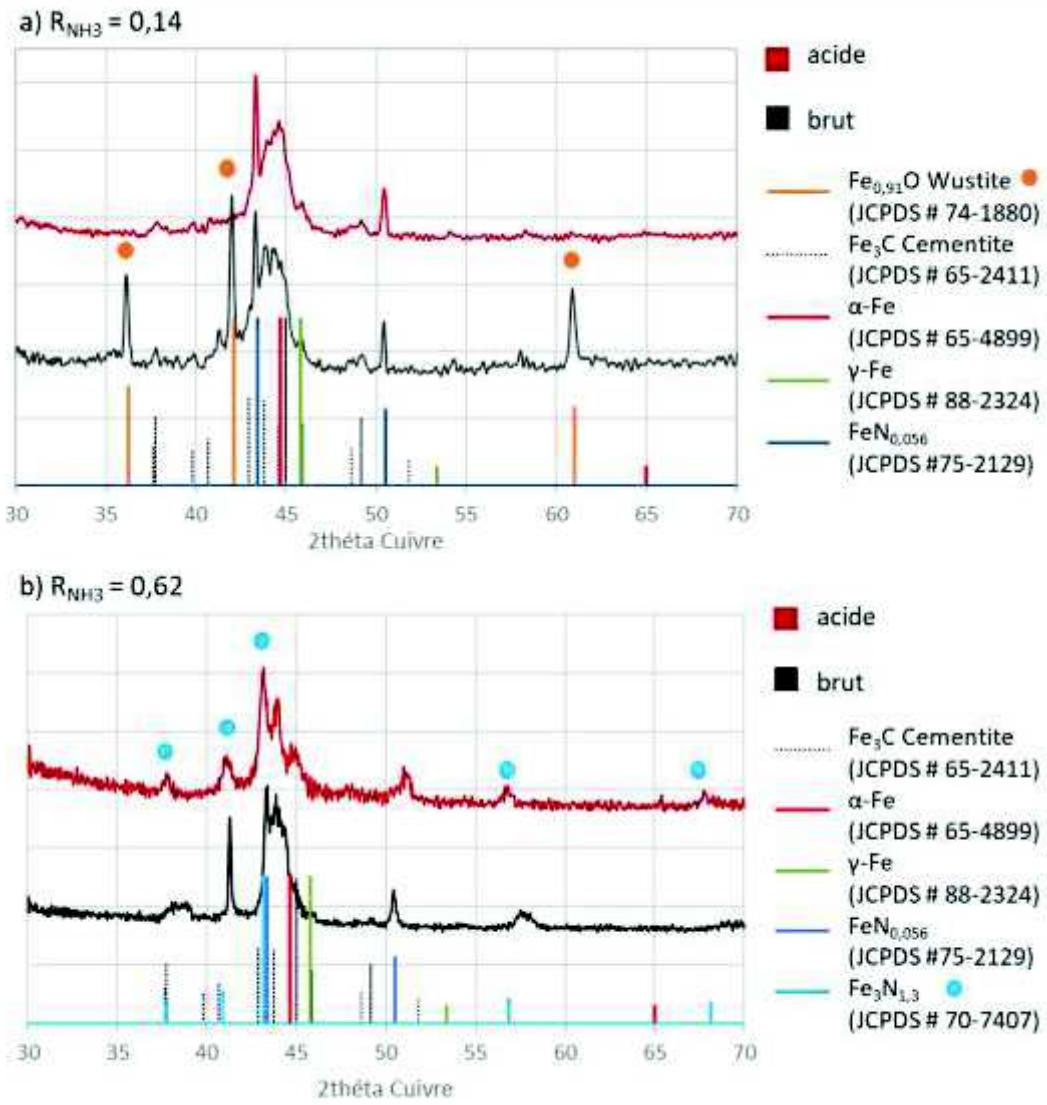


Figure II. 55 : Spectre DRX avant et après traitement acide des poudres issues du MLP1 a) R_{NH3} = 0,14 et b) R_{NH3} = 0,62

La Figure II. 56 ci-dessous regroupe les spectres de diffraction des rayons X de poudres traitées à l'acide formée à partir du MLP1 (goethite) pour quatre valeurs de R_{NH3} différentes. Elle a pour but de déterminer les phases restantes après le lavage à l'acide et donc la phase de fer *a priori* enrobées dans la matrice de carbone.

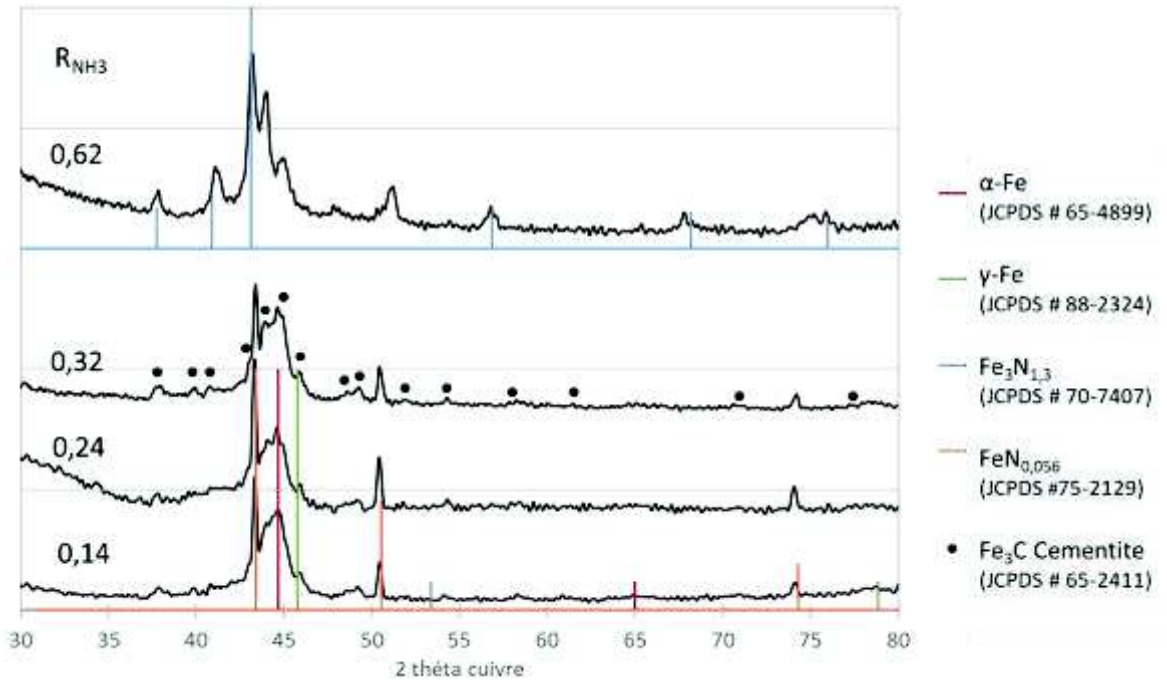


Figure II. 56 : Spectres DRX des poudres à base de goethite traitées à l'acide pour différentes valeurs de R_{NH3}.

Pour les trois poudres obtenues avec les plus faibles valeurs de R_{NH3}, la DRX indique la présence de fer alpha, du fer gamma et une phase de nitrure de fer $FeN_{0,056}$ et éventuellement de carbure de fer (Fe_3C). La poudre à plus haute valeur de R_{NH3}, contient, en plus de ces quatre phases, une phase de nitrure de fer avec une stœchiométrie différente de formule $Fe_3N_{1,3}$. Dans tous les cas, les phases de nitrures de fer, qui ressortent majoritairement, ne semblent pas affectées par le traitement acide. Ces phases pourraient être celles à l'origine de la croissance des films de carbone.

Ces analyses par diffraction des rayons X confirment elles aussi l'hypothèse selon laquelle les poudres à haute valeur de R_{NH3} contiennent une phase de nitrure de fer plus riche en azote que celle formée à faible valeur de R_{NH3}. Comme nous l'avons déjà mentionné, ces caractérisations ont pu être menées uniquement sur le matériau formé à partir de la goethite. Afin d'étayer ces résultats et d'avoir des éléments permettant également d'analyser l'effet du traitement acide sur les matériaux formés à partir des sels de fer, des analyses en XPS ont été effectuées sur quelques matériaux après traitement acide.

II.4.3 / Analyse de surface : spectroscopie des photoélectrons X et quantification atomique des matériaux traités à l'acide sulfurique

Les Figure II. 57 et Figure II. 58 présentent d'une part les spectres N1s des matériaux obtenus à partir du MLP1 et du MLP2 avant et après le traitement à l'acide, enregistrés pour différentes valeurs de $R_{NH3,}$ et d'autre part la quantification atomique du fer et de l'azote avant et après le traitement acide. Pour le MLP2, le rapport N/C (pourcentage atomique de l'azote divisé par le pourcentage atomique du carbone) est reporté sur la Figure II. 58.

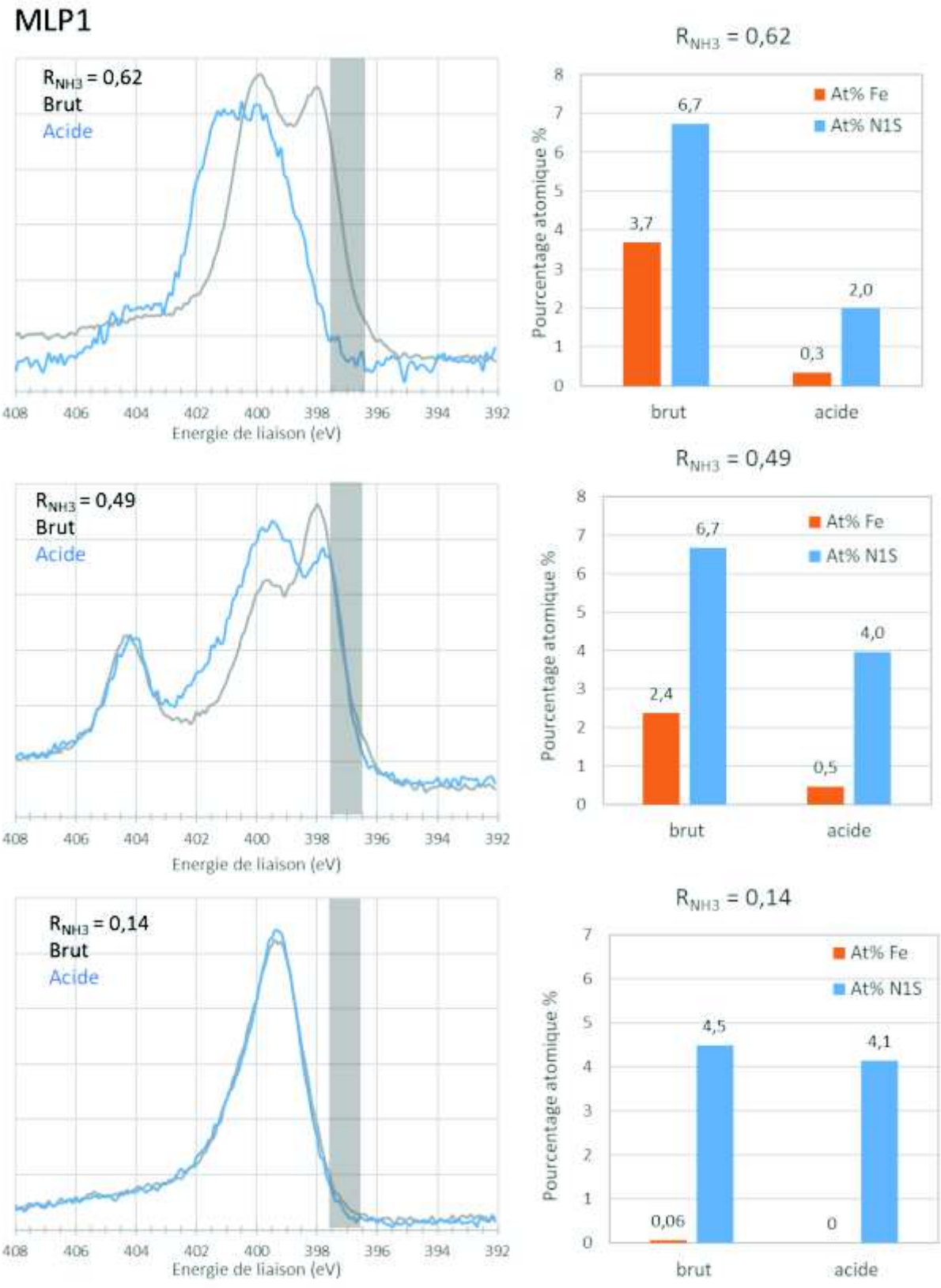


Figure II. 57 : Spectres N1s (gauche) et quantification atomique (droite) avant et après traitement acide pour les matériaux obtenus par le MLP1 pour trois valeurs de R_{NH3}.

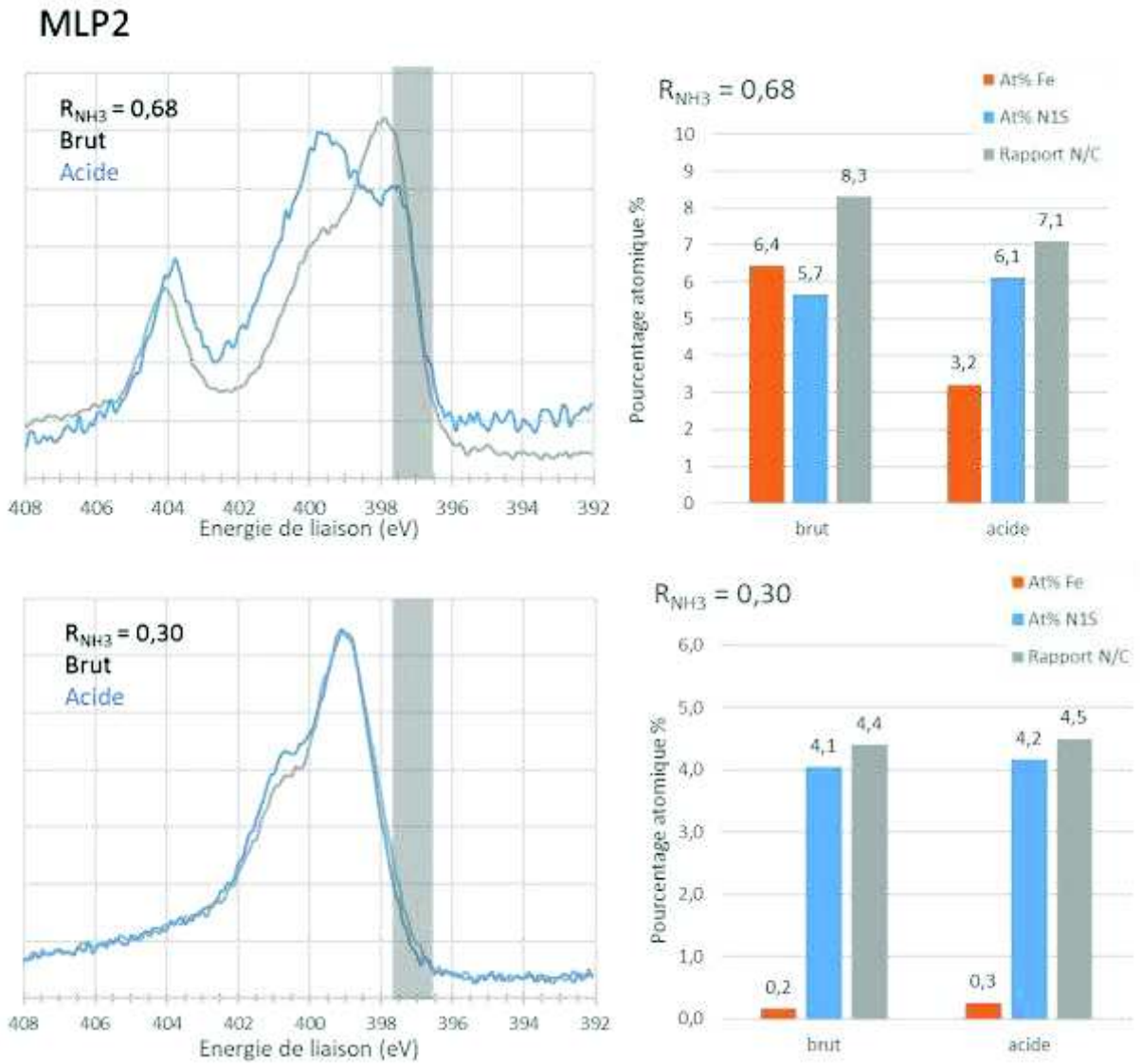


Figure II. 58 : Spectres N1s (gauche) et quantification atomique (droite) avant et après traitement acide pour les matériaux obtenus avec MLP2 : Fe(acac)3-pyridine focalisé pour deux valeur de R_{NH3}.

Quel que soit le matériau étudié, les spectres N1s pour les hautes valeurs de R_{NH3} sont fortement modifiés par le traitement acide alors qu'ils restent pratiquement inchangés à faible valeur de R_{NH3}. Pour les hautes valeurs de R_{NH3}, les spectres N1s voient leur intensité diminuer après le traitement acide dans la zone correspondant aux nitrures de fer (zone grisée entre 396,5 eV et 397,5 eV). Le traitement acide induit donc de fortes modifications de la composition moyenne de la surface.

Les analyses semi quantitatives indiquent quant à elles une perte conséquente et simultanée de fer et d'azote après le traitement acide pour le cas du MLP1 dans les poudres à haute valeur de R_{NH3}. Pour le MLP2 à haute valeur de R_{NH3}, on observe de la même façon une perte de fer, mais la quantité d'azote reste constante après le traitement acide. La quantité d'azote peut être estimée par le rapport N/C qui diminue suite au traitement acide. Ces résultats nous confirment donc que dans ces dernières le fer existe en quantité significative sous la forme d'un nitrure.

Concernant les poudres à faible valeur de $R_{NH3,}$ la perte d'azote et de fer, quand ce dernier est détecté, est très faible. Ceci est corrélé aux spectres N1s qui ne changent pas beaucoup d'aspect avant et après le traitement acide. Il faut toutefois noter que dans ce dernier cas, la quantité de fer dans le matériau brut étant faible, la précision des données et des évolutions constatée est moindre, étant donné qu'on est proche des limites de détection.

II.5 / Discussion-Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réalisé la synthèse par pyrolyse laser et la caractérisation de matériaux à base de carbone, d'azote et de fer. L'utilisation de deux précurseurs de fer différents ; la goethite et l'acétylacétonate de fer III, ainsi que différents précurseurs d'azote et de carbone, nous a permis d'obtenir quatre types de matériaux issus de trois milieux liquides précurseurs. Les synthèses ont été menées en condition de laser focalisé excepté pour un des milieux, pour lequel une série d'expérience a été également conduite en condition de laser défocalisé. Pour chacun des matériaux synthétisés, nous avons fait varier le paramètre R_{NH3} qui représente la fraction volumique d'ammoniac introduit dans la synthèse. De nombreuses caractérisations physico-chimiques ainsi que des analyses de surface ont été conduites sur les différents matériaux obtenus. Le résultat remarquable de ces analyses réside dans le fait que **l'évolution des caractéristiques physico-chimiques est identique en fonction du paramètre R_{NH3} quelles que soient les conditions de synthèses.**

Les **tendances systématiques** observées en fonction du paramètre R_{NH3} sont rappelées ci-dessous :

1/ Le **taux de production** ainsi que le **rendement massique diminuent quand R_{NH3} augmente.**

2/ **La proportion de grosses particules augmente quand R_{NH3} augmente.**

3/ La **surface spécifique des matériaux synthétisés** à partir de sel de fer **diminue quand R_{NH3} augmente**.

4/ L**a quantité de fer augmente et la quantité de carbone diminue quand R_{NH3} augmente** à la fois pour la composition de surface des matériaux que pour leur composition dans la masse.

5/ **Une phase de type nitrure de fer est en partie formée pour les valeurs de R_{NH3} intermédiaires à élevées.**

Comme nous l'avons mentionné précédemment (paragraphe II.1.3) la modification du paramètre R_{NH3} affecte trois principaux paramètres de la synthèse qui sont les suivants :

- **La composition chimique** du milieu réactionnel.
- **L'énergie fournie dans la zone de réaction** qui dépend de la puissance absorbée et de t_{laser}
- **Le temps de résidence dans la zone chaude : t_{flamme}**

Dans la suite de cette discussion nous allons voir comment ces trois paramètres pourraient expliquer les tendances systématiques observées.

- **Effet de la modification de la composition chimique du milieu réactionnel**

La formation partielle d'une phase de nitrure de fer pour des valeurs de R_{NH3} intermédiaire à élevées **(point 5)** peut s'expliquer par la modification de la composition chimique du milieu réactionnel. En effet, plus R_{NH3} est élevée et plus la concentration en azote dans la zone de réaction augmente.
Les nitrures de fer sont généralement formés par la réaction entre l'ammoniac (ou d'un mélange H_2/N_2) et un précurseur solide de fer [230]. Le fer métal catalyse la dissociation de l'ammoniac en azote et en hydrogène atomique [212]. Les atomes d'azote diffusent alors dans le métal pour former une phase de nitrure de fer, c'est la nitruration. Le pourcentage d'azote diffusant dans le fer dépend de la température de réaction et surtout de la quantité d'ammoniac [231], plus elle est grande et plus la nitruration est efficace.

La présence de nitrure de fer pourrait expliquer les **point numéro 1 et numéro 4** par des effets catalytiques. La formation plus ou moins importante d'une phase de type nitrure de fer pose la question de son influence sur la production de solide carboné incorporant de l'azote. A ce titre, les travaux de C. Castro [232] sur l'effet de la présence d'ammoniac au cours de la synthèse de nanotubes de carbone doivent être mentionnés. La synthèse de nanotubes implique la présence d'un catalyseur à base de fer et ces travaux rapportent des effets qui peuvent être rapprochés de nos observations. Des synthèses par CVD de nanotubes de carbone à partir de ferrocène et de toluène à 850°C menées dans le cadre de la thèse de C. Castro montrent que la vitesse de croissance des nanotubes de carbone diminue de plus d'un facteur 5 lorsque l'on ajoute de l'ammoniac à la synthèse. La vitesse de croissance des nanotubes passe alors de 14 $\mu m.min^{-1}$ pour les synthèses sans ammoniac à 2 $\mu m.min^{-1}$ dès 10% d'ammoniac [232]. Parallèlement, pour les nanotubes synthétisés avec 40% d'ammoniac, on constate la formation d'une phase de nitrure de fer, qui n'est pas présente dans les matériaux obtenus sans ammoniac et qui s'ajoute aux phases de α-Fe, γ-Fe, de Fe_3C et d'oxyde de fer habituellement détectées dans les nanotubes de carbones non azotés[233].

On peut donc émettre l'hypothèse que, la nitruration partielle du fer observée dans nos matériaux Fe/C/N, défavorise la décomposition catalytique des précurseurs carbonés et la croissance d'une phase solide à base de carbone, comparativement aux phases de carbure de fer ou de fer métal. Cela expliquerait la diminution globale du rendement (point 1) ainsi que la diminution du taux de carbone dans la poudre et par là même, une augmentation de la teneur en fer dans les matériaux (point 4). La formation de fer nitruré au-delà d'une certaine proportion pourrait ainsi expliquer l'effet de seuil observé sur la quantité de matériau produite pour des valeurs de R_{NH3} de 0,3 à 0,4, valeurs à partir desquelles le rendement de la synthèse devient très faible.

- **Effet de l'énergie fournie (ou déposée) dans la zone de réaction**.

La diminution du taux de production concomitante à la diminution de la teneur en carbone quand R_{NH3} augmente **(points 1 et 4)**, peut aussi s'expliquer par l'augmentation de l'énergie fournie dans la zone de réaction. L'énergie augmente considérablement avec R_{NH3} et elle varie avec le temps de résidence t_{laser} (Figure II. 15).

La décomposition des composants organiques présentes dans les précurseurs contribue à la formation de la phase solide carbonée. Outre le rôle catalytique de la phase de fer, il est difficile d'identifier les différentes étapes qui conduisent à la formation de cette phase de carbone. D'autre part, plus l'énergie fournie à l'ensemble des précurseurs est élevée, plus les précurseurs sont susceptibles de se décomposer en molécules éventuellement gazeuses. Ces molécules peuvent facilement être évacuées par le système de pompage et ne contribuent donc pas à la formation des nanoparticules.

La littérature rapporte par exemple que les produits finaux issus de la décomposition de l'acétylacétonate de fer (III) peut donner une multitude de gaz comme : du dioxyde de carbone (CO_2), du monoxyde de carbone (CO) et du méthane (CH_4) [234,235]. La décomposition de l'éthanol donne quant à elle, de l'éthylène (C_2H_4) ou du méthane (CH_4) [236].

Si nous nous intéressons plus particulièrement à la pyridine, présente en grande proportion dans nos milieux liquides précurseurs, sa décomposition peut conduire à la formation de composé gazeux. Parmi eux on retrouve l'acétylène (C_2H_2), le diacétylène(C_4H_2) ou encore le vinylacétylène (C_4H_4) contenant uniquement du carbone et de l'hydrogène ou encore de l'acide cyanhydrique (HCN) [237]. Sa décomposition peut aussi mener à la formation d'autres molécules qui sont liquides à température ambiante comme le cyanoacétylène (C_3HN) ou de l'acrylonitrile (C_3H_3N)[238]. Ces deux composés formés à basse température semblent provenir du radical 4-pyridyl et semblent se former dans le cas de nos matériaux. Ils expliqueraient la présence de l'huile brune contenant une fonction nitrile présente dans les produits bruts en sortie de synthèse.

- **Effet du temps de résidence dans la flamme de pyrolyse t_{flamme}**

Au paragraphe II.1.3 nous avons considéré deux temps de résidence. D'une part le temps de résidence dans la tache laser qui pour la même géométrie de faisceau laser (focalisation ou défocalisation) diminue quand R_{NH3} augmente. Et d'autre part, le temps de résidence dans la zone chaude de la flamme qui augmente avec R_{NH3} car la flamme est bien plus longue quand R_{NH3} augmente. C'est l'influence de ce dernier paramètre qui est discuté dans le paragraphe suivant.

Une étude sur le diamètre des particules primaires et celui des nanoparticules formées en fonction du temps de résidence pour la formation de nanoparticules de SiO_2 à partir de $SiCl_4$ par spray pyrolyse[239] montre que **le diamètre des nanoparticules formées augmente avec le temps de résidence** des précurseurs dans la flamme. Bien que les mécanismes de formation et de croissances des particules dans nos travaux soient probablement différents, tout comme la nature des précurseurs utilisés, on peut penser que la croissance des particules de fer suit les mêmes tendances. Ceci pourrait expliquer d'une part, l'observation de plus grosses particules pour les fortes valeurs de R_{NH3}, **(point 2)** et de fait, la diminution de la surface spécifique avec R_{NH3} **(point 3)** qui sont deux résultats liés.

Aussi, les point numéro 2 et 3 pourraient expliquer les points numéro 1 et 4. En effet, plus la particule de fer est grosse, plus la surface développée est faible. Si on considère que la formation de la phase carbonée est catalysée par les particules de fer comme c'est le cas avec les nanotubes de carbone azotés ou non azotés, plus les particules de fer sont grosses et plus leur effet catalytique est faible.

La formation partielle d'une phase de nitrure de fer (point 5) peut s'expliquer par l'augmentation de la température quand R_{NH3} augmente. La température de la flamme de pyrolyse n'a pas été mesurée, mais la présence de γ-Fe dans les matériaux, nous donne une indication sur la température de réaction. En effet, cette phase de fer se forme à des températures supérieures à 912°C dans des conditions de pression atmosphérique. Au-delà de cette température, le diagramme binaire Fe-N présenté en Figure II. 11 nous indique qu'une phase ε-$FexN_{(2<x<3)}$ se forme préférentiellement quand on augmente le pourcentage en azote. Une phase de même stœchiométrie a été identifiée dans un de nos matériaux obtenus à base de goethite à haute valeur de R_{NH3} après un traitement à l'acide.

Les point 1 et 4 concernant la diminution du rendement concomitante à la diminution en carbone peuvent s'expliquer par la réactivité entre l'ammoniac et le carbone. L'ammoniac présent dans le milieu réactionnel absorbe la radiation laser, on ne sait pas si ce phénomène induit une décomposition de l'ammoniac. Si c'est le cas, nous ne savons pas non plus si la décomposition est totale ou partielle. Si il reste de l'ammoniac non décomposé et qu'il se propage dans la zone chaude, il est possible qu'il réagisse avec la phase carbonée formée dans le matériaux. Ainsi l'ammoniac pourrait réagir avec le carbone pour former de l'acide cyanhydrique (HCN) [240] . Plus la quantité d'ammoniac augmente dans la synthèse et plus la probabilité que cette réaction ait lieu augmenterait. Dans le cas où l'ammoniac serait décomposé, la littérature semble indiquer que même décomposé l'ammoniac pourrait contribuer à l'attaque du carbone même si l'effet semble faible [241]. Ce point expliquerait une **diminution du taux de carbone dans la poudre et par là même, une augmentation de la teneur en fer dans les matériaux (point 4) ainsi qu'une diminution globale du rendement (point 1)**. Les points 1 et 4 sont des phénomènes liés.

Les effets chimiques expliqués dans les deux paragraphes ci-dessus sont amplifiés par l'augmentation du temps de résidence dans la flamme dus à la modification de R_{NH3} et par ce biais contribuent à expliquer les points 4 et 5.

Si l'on considère globalement tous les éléments discutés dans les paragraphes ci-dessus, on se rend bien compte que tous les paramètres de synthèse sur lesquels jouent la modification du paramètre R_{NH3} peuvent contribuer à expliquer les tendances observées. Ainsi, par exemple la diminution du taux de production avec R_{NH3} (point 1) pourrait s'expliquer par la présence d'une phase de type nitrure de fer moins active pour la décomposition et la croissance du carbone mais aussi par l'augmentation de l'énergie absorbée dans la zone de réaction qui peut conduire à la dissociation des précurseurs en petites molécules volatiles en leur apportant trop d'énergie.

Nous aurons bien compris que même si l'évolution des caractéristiques de tous les matériaux est monotone avec l'évolution de R_{NH3}, la modification de ce dernier influe et modifie en même temps tous les paramètres cités ci-dessus (la composition chimique, l'énergie absorbée dans la zone de réaction et le temps de résidence dans la flamme) qui sont interdépendants. Par conséquent, il est difficile de trancher en faveur d'un de ses trois éléments pour expliquer l'évolution des résultats obtenus. A ce stade, nous n'avons pas pu étudier l'influence d'un seul de ces trois aspects sans qu'il entraine la modification d'un autre.

Les matériaux synthétisés et caractérisés dans ce chapitre ont été testés électrochimiquement vis-à-vis de la réduction de l'oxygène pour évaluer leur activité en tant qu'électrocatalyseur. Les résultats sont présentés dans le chapitre suivant.

Chapitre III : Etude électrochimique de la réduction de l'oxygène sur des électrodes poreuses constituées de matériaux à base de Fe/C/N synthétisés par pyrolyse laser

Ce chapitre a pour thème central l'étude des performances électrochimiques des matériaux synthétisés par pyrolyse laser dont les principales caractéristiques physico-chimiques ont été présentées dans le chapitre précédent. Les matériaux sont ici testés afin d'évaluer leur activité en tant qu'électrocatalyseurs de la réduction de l'oxygène en milieu acide.

Une première partie est dédiée à la description de la mesure électrochimique originale, développée antérieurement au laboratoire. Elle consiste notamment à évaluer les performances électrochimiques directement sur des électrodes poreuses constituées du matériau à étudier. La méthode de fabrication des électrodes, le montage électrochimique utilisé, le principe de la mesure et sa mise en œuvre sont détaillés dans cette première partie.

La partie suivante est consacrée à l'étude de l'activité électrochimique des matériaux bruts et notamment à son évolution en fonction du paramètre R_{NH3} car comme nous l'avons constaté précédemment toutes les caractéristiques des matériaux évoluent de façon monotone avec l'évolution de ce paramètre. L'utilisation de l'analyse par XPS nous permet de confronter l'activité observée aux caractéristiques de surface des matériaux et de tenter de corréler celle-ci aux types de sites azotés identifiables.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre se concentre sur l'étude de la réponse électrochimique de ces mêmes matériaux après un traitement thermique sous ammoniac à 900°C. Ces derniers sont caractérisés et des analyses, préférentiellement faites avec la méthode XPS, nous permettent de corréler l'activité électrochimique observée avec la présence ou non de sites actifs azotés et/ou à base de fer pour la réduction de l'oxygène.

III.1/ Préparation des électrodes poreuses à base des matériaux Fe/C/N bruts et conditions des mesures électrochimiques

Au laboratoire, l'activité des matériaux vis-à-vis de la réduction de l'oxygène est évaluée par voltampérométrie cyclique directement sur des électrodes poreuses[166,168,169] constituées des différents matériaux obtenus par pyrolyse laser.

Pour rappel, nous avons synthétisé 4 familles de matériaux Fe/C/N à partir de différents Milieux Liquides Précurseurs (MLP), que nous noterons MLP1, MLP2, MLP3 comme indiqué ci-dessous :

Trois familles de matériaux ont été synthétisées en conditions de laser focalisé :

MLP1, famille de matériau obtenue à partir du milieu liquide **FeOOH-EtOH-pyridine**
MLP2, famille de matériau obtenue à partir du milieu liquide **$Fe(acac)_3$-pyridine**
MLP3, famille de matériau obtenue à partir du milieu liquide **$Fe(acac)_3$-pyridine-imidazole**

La quatrième famille de matériaux utilisée a été synthétisée à partir du MLP3 en condition de laser défocalisé et sera notée

MLP3-défocalisé.

Les différents matériaux sont aussi nommés électrocatalyseurs quand nous les utilisons pour évaluer leurs performances électrochimiques. Les paragraphes suivants décrivent la méthode de fabrication des électrodes, les conditions de réalisation de la mesure électrochimique ainsi que le protocole de mesure.

III.1.1 / Préparation des électrodes poreuses

Le schéma résumant le processus de fabrication des électrodes poreuses est donné en Figure III. 1. Elles sont fabriquées par filtration d'un volume donné d'une dispersion de matériau Fe/C/N dans un solvant adéquat sur un support de carbone. Ce dernier est un feutre de carbone (GDL pour gaz diffusion layer en anglais) utilisé dans les dispositifs réels de piles à combustible. La dispersion est obtenue en mélangeant une masse connue de matériau dans un volume connu d'isopropanol. Le mélange est ensuite dispersé à l'aide d'ultrasons en utilisant un dispositif de type « cup-horn ». Un volume donné de la dispersion est filtré sur le feutre de carbone à l'aide d'un fritté relié à une trompe à vide et surmonté d'un réservoir.

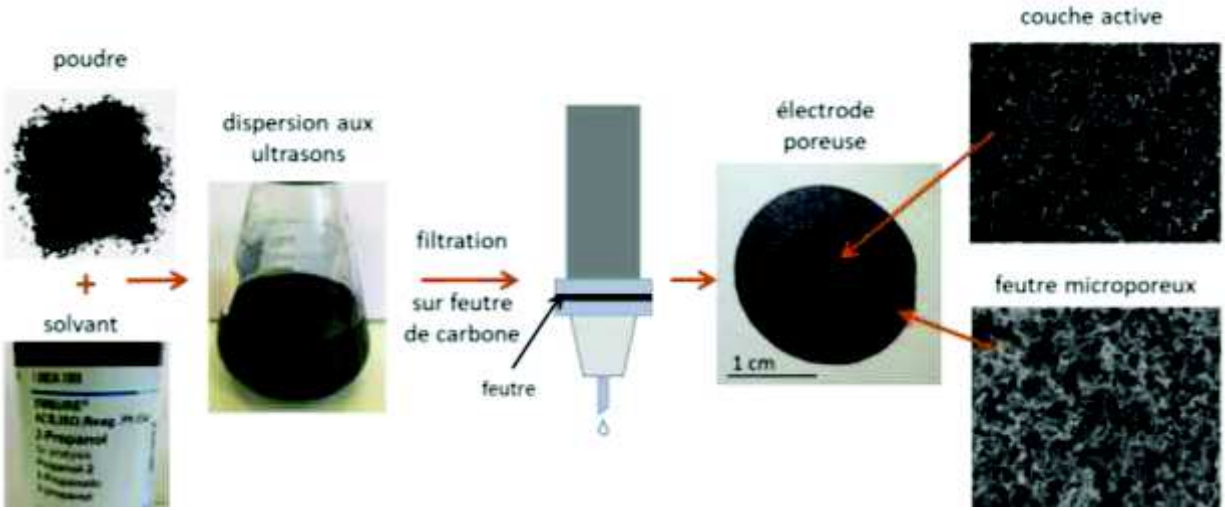


Figure III. 1 : Représentation schématique de la fabrication des électrodes poreuses.

Par pesée du feutre avant et après filtration, la masse du matériau déposé sur celui-ci peut être déterminée précisément. Connaissant la surface du dépôt, la détermination d'une densité surfacique de matériau exprimée en mg/cm² est calculée. Comme nous l'avons indiqué auparavant, certains matériaux sont obtenus en faible quantité. Un masque de filtration est donc utilisé permettant de réduire la surface du dépôt à 0,785 cm^2 afin d'obtenir, pour de faibles masses déposées, des densités surfaciques de catalyseur de l'ordre de quelques mg/cm².

L'étude des réponses électrochimiques des matériaux a été rendue compliquée compte tenu des faibles quantités de matière disponibles pour certains matériaux, de la forte teneur en fer contenue dans certains d'entre eux et enfin du fait des difficultés que nous avons rencontrées dans la réalisation de dépôts suffisamment adhérents et homogènes sur les supports de feutre de carbone.
En effet, la faible cohésion entre la couche active et le feutre servant de support à celle-ci (Figure III. 2) se manifeste parfois dès la fin du processus de filtration ou bien au cours de l'étape d'imprégnation de l'électrode (paragraphe III.1.2.2) ou enfin, au moment de la mesure électrochimique lors de l'immersion de l'électrode dans l'électrolyte. Ces difficultés pratiques se sont avérées plus marquées selon les types de matériaux en particulier pour ceux obtenus à partir de goethite (obtenus à partir du MLP1) mais parfois également pour certains préparés à partir de sel de fer (obtenus avec les MLP2, MLP3 et MLP3-défocalisé)

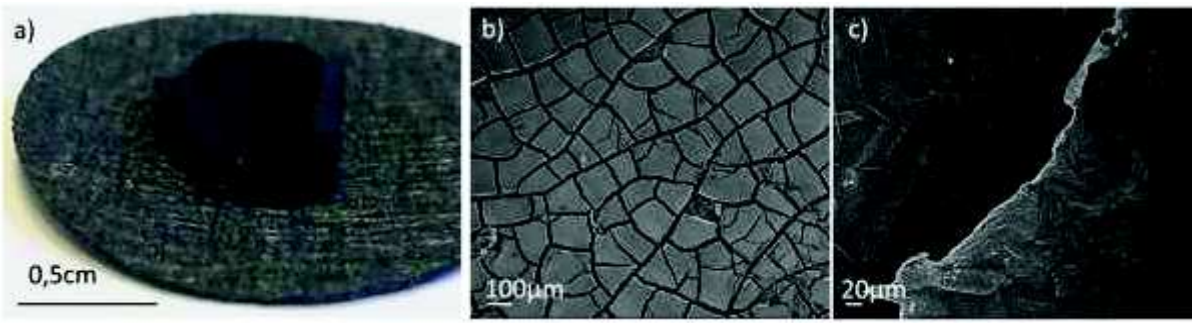


Figure III. 2 : a) Photographie d'une électrode poreuse dont la couche active s'est décollée, b) Cliché MEB d'une couche fissurée et c) Cliché MEB d'une couche active décollée de son support.

Pour pallier ces difficultés, deux types de support différents de feutre de carbone ont été utilisés. Le premier, noté F1, est constitué d'un feutre doté d'un dépôt de carbone microporeux (Freudenberg H2415 I2C3 de 150 g/m²) et a été utilisé comme tel. Le second, noté F2, est constitué d'un feutre de carbone initialement sans couche microporeuse (Freudenberg H2315 T10 A de 105 g/m² traité avec 10 g/m² de polytétrafluoroéthylène). Lors de l'utilisation de ce dernier (F2), avant de déposer le matériau à étudier, une couche microporeuse de nanotubes de carbone purifiés par recuit à 2000°C sous argon est déposée par filtration sur le feutre. L'utilisation de ce deuxième type de support (F2) nous a permis, dans certains cas, d'améliorer de manière significative la tenue des couches de catalyseurs.

III.1.2 / Montage électrochimique, phase d'imprégnation et de conditionnement de l'électrode

III.1.2.1 / Montage à trois électrodes

Les mesures électrochimiques sont effectuées à l'aide d'un potentiostat de marque bio-logic VMP3. Nous utilisons pour celles-ci un montage classique à trois électrodes (Figure III. 3) dans un milieu électrolyte d'acide perchlorique ($HCLO_4$) à une concentration de 1M.

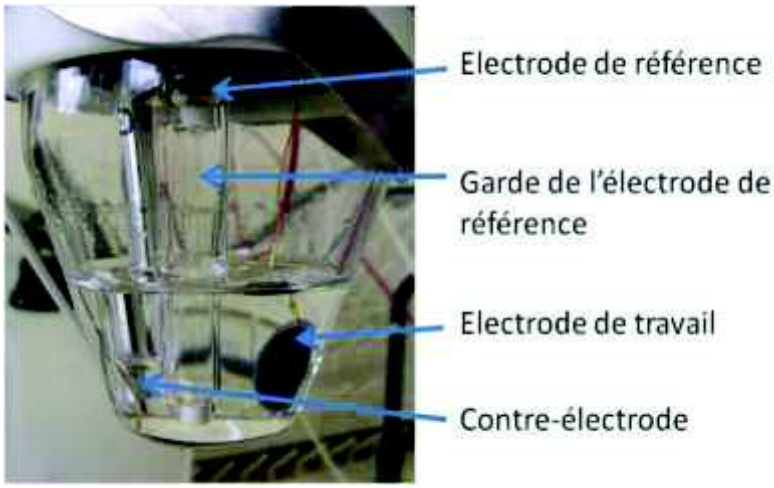


Figure III. 3 : Photographie du montage à trois électrodes (ou cellule de mesure) tirée de la thèse de X. Cheng[171].

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé (ECS) avec du chlorure de sodium. Le potentiel de l'ECS à 25°C est de - 0,236 V par rapport à l'ENH (électrode normale à hydrogène). L'électrode de référence est placée dans une garde remplie avec de l'électrolyte pour limiter la contamination du milieu par le chlorure de sodium.

La contre-électrode utilisée est une électrode de platine polycristallin de surface 2 cm².

L'électrode de travail est une **électrode poreuse** constituée de l'électrocatalyseur à étudier qui est reliée au circuit électrique du potentiostat par un fil d'or.

III.1.2.2 / Phase d'imprégnation-conditionnement de l'électrode poreuse, élimination du fer

En premier lieu, nous effectuons une **phase d'imprégnation** de l'électrode. Elle consiste à tremper l'électrode poreuse quelques minutes dans l'éthanol, ce qui permet d'éliminer l'air piégé à la fois dans la couche de catalyseur et dans les porosités du feutre qui présente un caractère hydrophobe. L'électrode est ensuite immergée dans un mélange éthanol/eau et enfin dans de l'eau pure. Elle est ensuite plongée dans l'électrolyte saturé en oxygène contenu dans la cellule de mesure. L'électrolyte est maintenu sous bullage d'oxygène pendant environ 30 minutes de manière à assurer (et à accélérer) la pénétration de l'électrolyte chargé d'oxygène dans tous les pores de l'électrode de travail[166,172].

L'électrode étant maintenant imprégnée d'électrolyte saturé d'oxygène, la seconde étape consiste à effectuer une **phase de conditionnement** électrochimique de l'électrode poreuse dont le but est d'obtenir un voltampérogramme stable. Avant le déclenchement de la phase de conditionnement, l'électrode est immergée dans l'électrolyte acide plus de 30 minutes ; comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, ces matériaux contiennent des particules à base de fer qui sont susceptibles de se dissoudre dans l'électrolyte acide pourvu qu'elles soient accessibles à ce dernier.

La mesure consiste premièrement **à polariser l'électrode de travail à 1 V *vs.* ENH** pendant 2 minutes par chronoampérométrie. Cette phase de polarisation permet d'imposer un potentiel à l'électrode de travail à la valeur du potentiel auquel démarre la voltampérométrie cyclique et ainsi à minimiser les éventuels sauts de courants au démarrage de la mesure. Ils sont dus à la charge rapide de la double couche électronique quand on impose un potentiel à l'électrode.

La Figure III. 4 a) ci-dessous donne un exemple de trois courbes de polarisation obtenues par chronoampérométrie effectuée sur trois électrodes à base de matériaux issus du MLP2 pour trois valeurs de R_{NH3}.

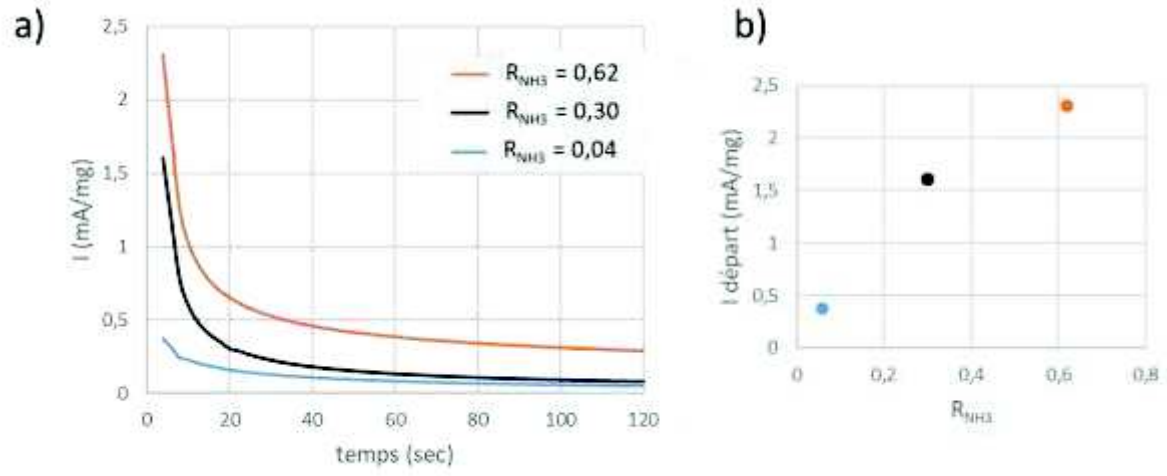


Figure III. 4 : a) Courbe de polarisation (O_2, $HCLO_4$ 1M, 1 V vs. ENH) de trois électrodes à base du MLP2 chargées à 2,2 ; 2,0 et 2,3 mg/cm² pour R_{NH3} = 0,04 ; 0,30 et 0,62 respectivement et b) Evolution du courant de départ en fonction de R_{NH3}.

Elle montre d'une part que le courant enregistré est positif ce qui atteste d'une oxydation. En effet pendant la polarisation, l'électrode passe de son potentiel de repos (inférieur à 1V *vs.* ENH et généralement compris entre 0,5 et 0,8 V *vs.* ENH) à un potentiel de 1 V *vs.* ENH supérieur au potentiel

de repos. Dans ce cas, le réducteur du couple réducteur/oxydant ayant le potentiel standard le plus faible s'oxyde[14]. Dans notre cas il peut s'agir du fer métal qui peut s'oxyder en Fe^{2+} ou Fe^{3+} (E° (Fe^{2+}/Fe) = - 0,04 V *vs.* ENH et E°(Fe^{3+}/Fe) = - 0,44 V *vs.* ENH).
On remarque aussi que le courant de départ est d'autant plus grand que la valeur de R_{NH3} est élevée (Figure III. 4 b).Ceci suggère que les charges accumulées à l'interface sont plus nombreuses dans le cas de fortes valeurs de R_{NH3}. En effet plus R_{NH3} est élevé plus et plus la quantité en fer dans le matériau est importante. Cela peut attester aussi que le matériau est plus conducteur. Quand R_{NH3} est élevé la température de synthèse est a priori plus élevée Enfin, le courant enregistré diminue pour se stabiliser à des faibles valeurs ce qui atteste que la double couche est chargée.

La seconde étape consiste à effectuer **une série de balayages en potentiel par voltampérométrie cyclique** jusqu'à ce que le signal soit stable. Le balayage est effectué sur une fenêtre de potentiel allant de 0,764 V *vs.* ECS jusqu'à - 0,2 V *vs.* ECS (c'est-à-dire entre 1 V *vs.* ENH et 0,036 V *vs.* ENH) à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

La Figure III. 5 reporte les cycles 1, 2, 3 et 120 d'une mesure de voltampérométrie cyclique d'une électrode à base d'un matériau obtenu à partir du MLP3-défocalisé. Elle permet l'observation de courants transitoires qui disparaissent au bout d'un certain nombre de cycles, ce qui atteste d'une élimination progressive du fer dans le matériau.

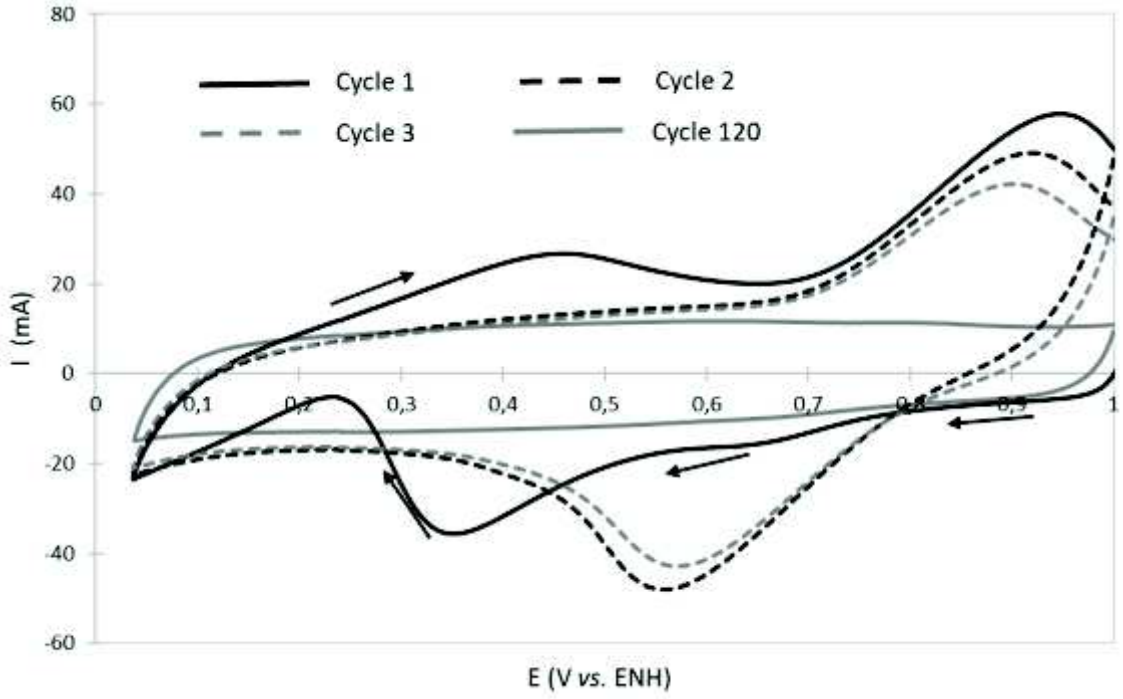


Figure III. 5 : Voltampérogrammes des cycles n° 1, 2, 3 et 120 à 100 mV/s d'une électrode à 3,2 mg/cm^2 à base d'un matériau brut issu du MLP3-défocalisé R_{NH3} = 0,36 dans $HClO_4$ 1M saturé en oxygène.

En effet, ce type de voltampérogrammes est rapporté dans la littérature pour des matériaux de type Fe/C/N, notamment, par l'équipe de E.B. Easton[61] dans le cas de matériaux préparés par pulvérisation magnétron, également par X. Cheng *et al.*[170] sur des électrodes poreuses constituées de nanotubes de carbone azotés, ou encore par l'équipe de S. Gupta[242] sur des électrocatalyseurs à base de porphyrines de fer adsorbées sur du noir de carbone et recuits à plusieurs températures. Dans les trois cas, ces phénomènes sont attribués aux résidus inorganiques à base de fer présents dans le matériau.

Le premier cycle de la Figure III. 5 montre **des pics d'oxydation**, compris entre 0,35 et 0,15 V *vs.* ENH sur le scan aller et entre 0,30 et 0,60 V *vs.* ENH sur le scan retour. Ces signaux sont dûs à l'électrodissolution des résidus inorganiques de fer présents dans les matériaux comme le carbure de fer, le nitrure de fer, l'oxyde de fer ou le fer métal. Toutefois, nous pouvons remarquer une électrodissolution retardée des particules de fer : le potentiel d'apparition du pic d'oxydation sur le scan aller (compris entre 0,35 et 0,15 V *vs.* ENH) est décalé par rapport au potentiel de départ de la mesure (1 V *vs.* ENH). Ces deux signaux sont aussi observé dans le cas des nanotubes azotés [170], avec un décalage entre le potentiel du pic d'oxydation (0,35 V *vs.* ENH) et le potentiel de départ (1 V *vs.* ENH).

Le décalage observé est lié au fait que les particules de fer restantes sont partiellement passivées, probablement par une couche à base de carbone formée autour des particules de fer. Cette couche passivante peut s'endommager partiellement suite à la phase de polarisation, les particules inorganiques de fer subissent alors une électrodissolution retardée. Ces pics d'oxydation disparaissent complètement dès le deuxième cycle.

Dès le **deuxième cycle**, nous observons **un courant réversible centré à 0,7 V *vs.* ENH** qui diminue progressivement au cours des cycles suivants. Ce courant est vdû à la libération progressive du fer dans l'électrolyte en dehors des porosités de l'électrode. Il diffuse dans l'électrolyte jusqu'à ce que sa concentration soit la même dans les porosités de l'électrode et dans tout le volume de l'électrolyte. Quand les potentiels chimiques sont à l'équilibre, le signal se stabilise. Expérimentalement, ce signal diminue plus rapidement quand on réintroduit le bullage d'oxygène dans l'électrolyte. Ceci permet une diffusion plus rapide (convexion forcée) du fer contenu dans la couche active vers le volume de l'électrolyte. L'équipe de E. B. Easton[61], qui observe aussi ce genre de signal, l'attribue majoritairement à la dissolution progressive du fer inorganique dépassivé lors du pic anodique.

Lorsque les voltampérogrammes **se stabilisent**, il existe deux situations :

- La concentration en fer est suffisamment faible pour que le signal réversible associé au fer ne soit plus visible (Figure III. 5 cycle n° 120 ci-dessus).
- La concentration en fer dans l'électrolyte est suffisamment élevée pour qu'un signal réversible stable lié au fer persiste (Figure III. 7 courbe a).

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, la quantité de fer dans le matériau est d'autant plus grande que R_{NH3} est élevé. Ce qui devrait se traduire par l'apparition de courants transitoires plus marqués quand R_{NH3} augmente. C'est ce que confirme la Figure III. 6 ci-dessous.

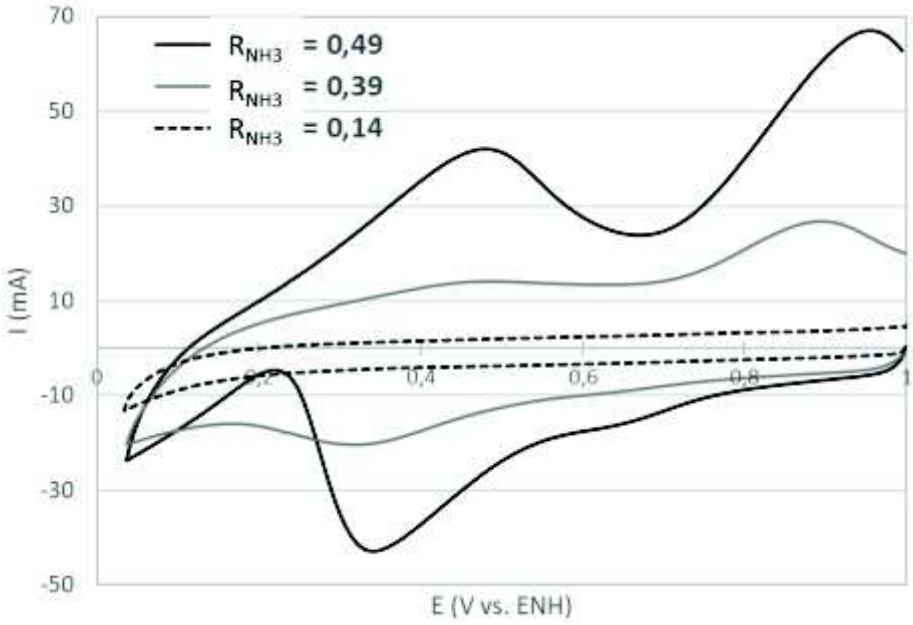


Figure III. 6 : Voltampérogramme du cycle n°1 à 100mV/s dans $HClO_4$ 1M saturé d'oxygène pour différentes valeurs de R_{NH3} sur des électrodes chargées à 2,6 ; 2,8 et 2,6 mg/cm² constituées des poudres issues du MLP2.

De plus, lorsque le signal réversible est persistant (Figure III. 7 a ci-dessous) ; causé par une quantité trop importante de fer dissous dans l'électrolyte, il est possible de remplacer l'électrolyte chargée en fer par un électrolyte neuf qui permet la disparition totale du signal (Figure III. 7 b).

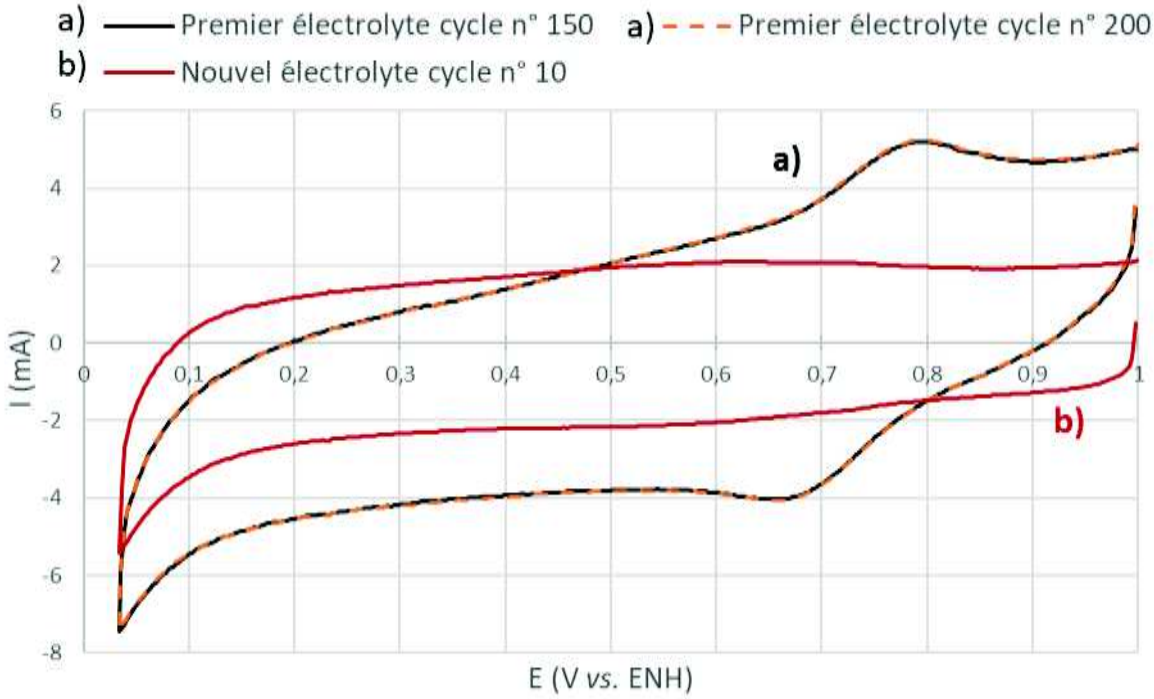


Figure III. 7 : Voltampérogramme d'une électrode de Fe/C/N à base de matériaux issu du MLP3-défocalisé (2,7mg/cm² R_{NH3} = 0,46) dans $HClO_4$ 1M saturé en oxygène à 100 mV/s : a) Derniers cycles stables avec le premier électrolyte chargé en fer, b) Cycle stable suite à la même mesure avec un nouvel électrolyte.

III.1.2.3 / Quantification de la perte de fer et influence du traitement à l'acide sur la phase d'imprégnation-conditionnement

Selon le type de matériau testé, la quantité de fer dissoute dans l'électrolyte est différente et varie *a priori* sur une large gamme. Ainsi pour quantifier la perte en fer induite par la phase d'imprégnation-conditionnement des mesures de fluorescence X ont été conduites sur des électrodes avant et après l'étape de conditionnement (Figure III. 8).

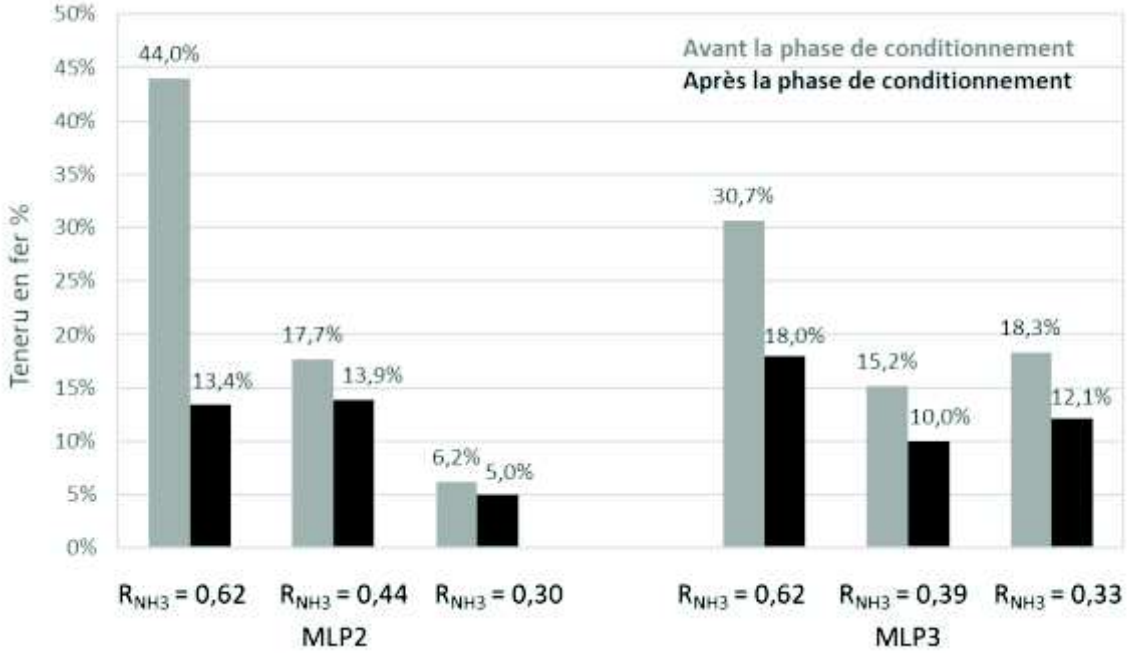


Figure III. 8 : Histogramme représentant le pourcentage massique de fer déterminé par Fluorescence X avant et après la phase d'imprégnation-conditionnement pour différentes valeurs de R_{NH3}.

Pour toutes ces électrodes, la quantité de fer diminue après le cyclage par voltampérométrie de la phase de conditionnement. Les poudres avec une forte valeur de R_{NH3}, sont celles qui perdent le plus de fer. Les teneurs finales en fer sont comprises entre 5 et 18% massique de fer. Les résultats concernant les poudres à très faibles valeur de R_{NH3} ne sont pas montrés ici car l'écart sur la teneur en fer avant et après l'étape de conditionnement est négligeable.

Après le cyclage, les matériaux à haute et moyenne valeur de R_{NH3} contiennent encore une quantité non négligeable de fer. Par ailleurs, comme nous l'avons vu (Figure III. 7) leur réponse électrochimique est stable. Dans ce cas, les particules de fer restantes sont très certainement enrobées d'une couche suffisamment épaisse et homogène de carbone et sont donc « protégées » de l'électrolyte.

Certains matériaux traités à l'acide sulfurique (comme décris dans le chapitre 2) perdent encore du fer pendant la phase de conditionnement. La Figure III. 9 montre un exemple de phase de conditionnement à gauche, sur une électrode à partir d'un matériau brut et à droite une électrode constituée du même matériau traité à l'acide sulfurique. Même après le traitement acide, une perte de fer est encore visible sur le voltampérogramme, toutefois ces signaux sont beaucoup moins marqués par rapport au matériau brut (Figure III. 9 b).

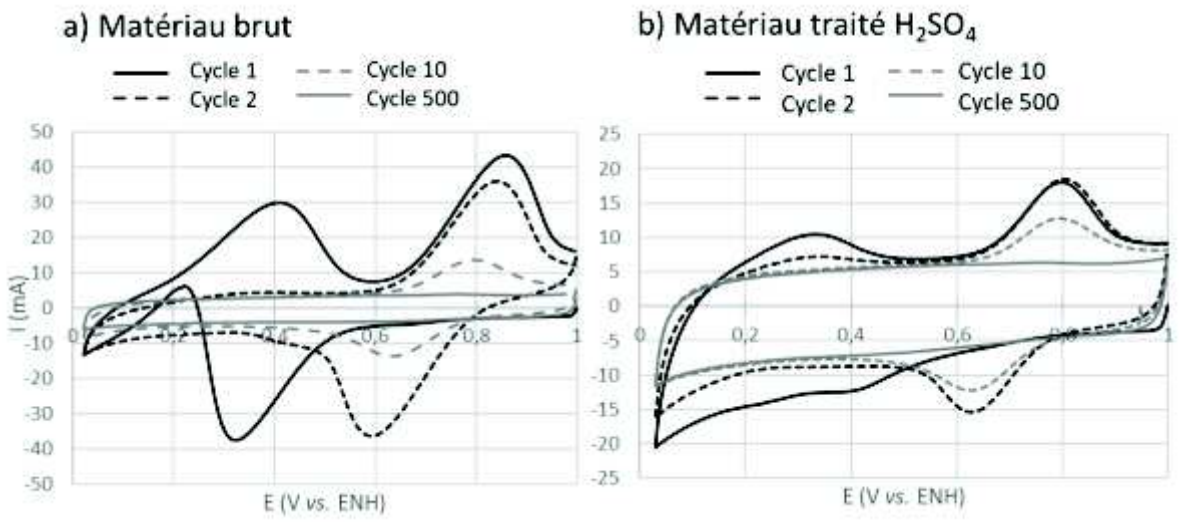


Figure III. 9 : Voltampérogrammes des cycles n°1, 2, 10 et 500 à 100mV/s à base de matériaux issu du MLP2 R_{NH3} = 0,62 dans $HCLO_4$ 1M saturé en oxygène pour a) Electrode de matériaux bruts à 0,78mg/cm² et b) Electrode du même matériau traité à l'acide sulfurique à 1,07 mg/cm².

Les mesures de fluorescences X permettent de quantifier cette nouvelle perte de fer sur les matériaux traités à l'acide (Figure III. 10). Les deux poudres à forte valeur de R_{NH3} traitées à l'acide perdent près de 5% de fer supplémentaire après la phase de conditionnement et la poudre à plus faible valeur de R_{NH3} perd 1,8% de fer.

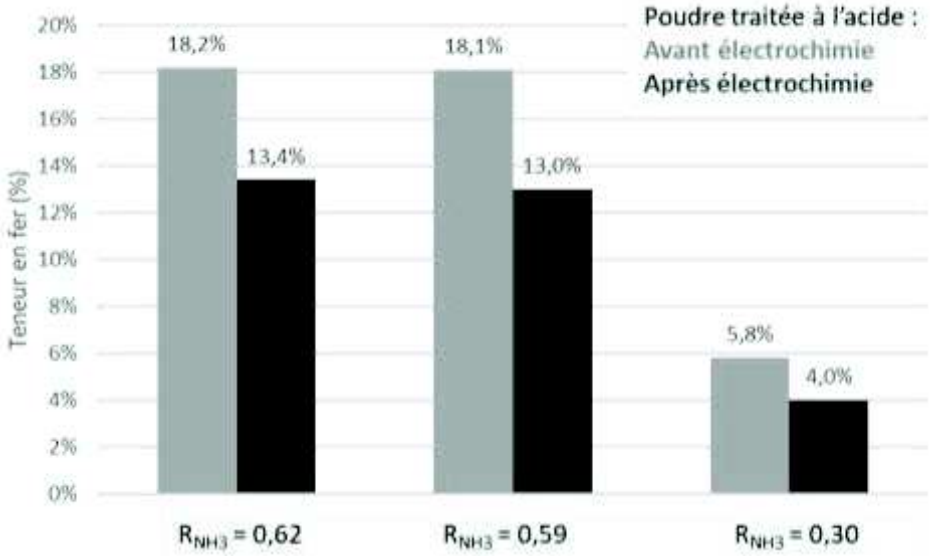


Figure III. 10 : Teneur en fer avant et après électrochimie sur des matériaux traités à l'acide sulfurique issus du MLP2 : $Fe(acac)_3$-pyridine focalisé pour trois valeurs de R_{NH3}.

Le nouveau départ de fer peut s'expliquer des deux manières suivantes. Il est possible que le traitement à l'acide ne soit pas suffisant pour retirer tout le fer accessible à l'acide. Ceci nous semble peu probable car l'acide est introduit en très large excès, à une forte concentration et le traitement dure 24 heures. Selon nous, l'hypothèse la plus probable est la conséquence de la phase de dispersion aux ultrasons nécessaire à la préparation des électrodes. Elle peut casser partiellement des structures carbonées et rendre accessible certaines particules de fer.

III.1.3 / Protocole de mesure de la réduction de l'oxygène sur les électrodes poreuses

Après la phase d'imprégnation-conditionnement de l'électrode, il faut recharger les porosités de l'électrode par de l'électrolyte saturé en oxygène. Pour accélérer la diffusion de l'électrolyte chargé, nous faisons buller de l'oxygène gazeux dans l'électrolyte pendant 15 minutes. Le bullage est ensuite retiré de l'électrolyte. Avant de déclencher la mesure, il faut attendre quelques minutes pour limiter les phénomènes de convexions liées à l'agitation de l'électrolyte par le bullage et pouvant perturber la mesure.

Tout comme lors de la phase de conditionnement, l'électrode de travail est d'abord polarisée à 1V *vs.* ENH pendant 2 minutes par chronoampérométrie, toujours dans le but d'obtenir un courant faible et stable avant d'effectuer un balayage en potentiel par voltampérométrie. Celui-ci est réalisé sur une fenêtre de potentiel allant de 0,764 V *vs.* ECS jusqu'à - 0,2 V *vs.* ECS (c'est-à-dire entre 1 V *vs.* ENH et 0,036 V *vs.* ENH) à une vitesse de balayage de 5 mV/s. Cette vitesse de 5 mV/s est choisie par la suite pour évaluer les performances de nos électrocatalyseurs.

La même mesure est ensuite reproduite dans l'électrolyte saturé d'argon. Pour cela, après la première mesure, l'oxygène est remplacé par de l'argon. Celui-ci est bullé dans l'électrolyte pendant 30 minutes au minimum pour assurer une saturation complète de l'électrolyte en argon. Le bullage est ensuite retiré de l'électrolyte puis la mesure électrochimique sous argon est lancée. Comme pour la mesure sous oxygène, la chronoampérométrie est effectuée avant la voltampérométrie à 5 mV/s.

La soustraction des deux voltampérogrammes enregistrés sous O_2 et sous argon, dont un exemple est donné dans la Figure III. 11 permet d'évaluer les performances électrochimiques de nos matériaux.

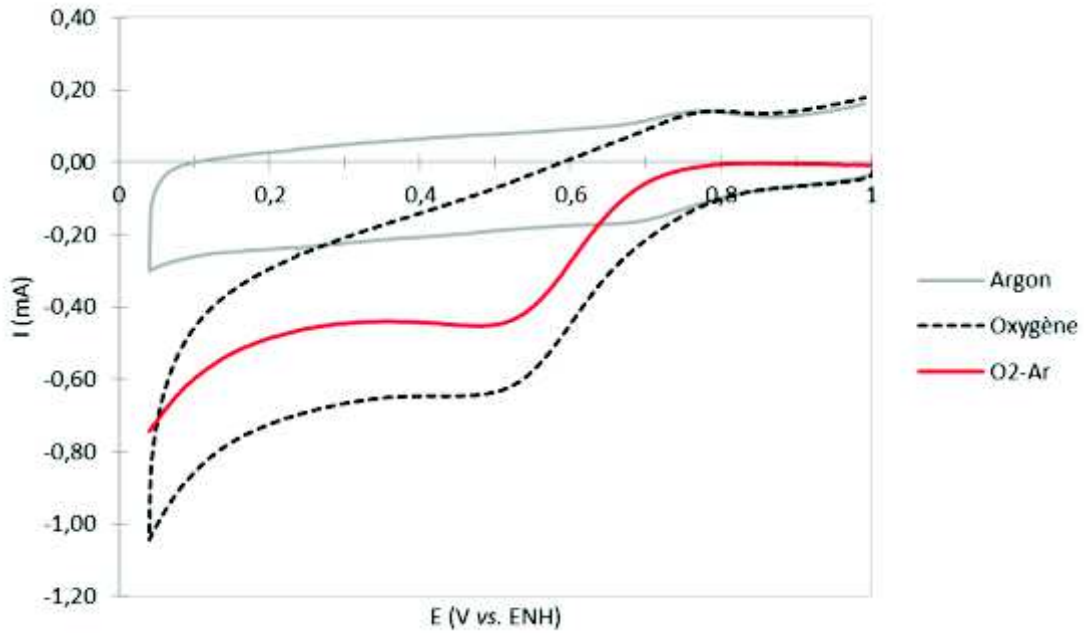


Figure III. 11 : Exemple de voltampérogramme à 5mV/s dans $HClO_4$ 1M sur une électrode à base de matériaux issu du MLP3 R_{NH3} = 0,59 sur une électrode chargée à 0,96 mg/cm².

Ainsi on obtient une courbe (Figure III. 11 en rouge) qui prend en compte uniquement le courant faradique et qui permet d'étudier uniquement le courant du à la réduction de l'oxygène. Cette méthode nous permettra de pouvoir comparer les réponses électrochimiques des différents matériaux.

Le paramètre que nous avons choisi pour évaluer l'activité du matériau en tant qu'électrocatalyseur de la réduction de l'oxygène est la **surtension d'activation notée η**. Elle correspond à la différence entre le potentiel standard du couple O_2/H_2O noté $E°(O_2/H_2O)$ et qui vaut 1,23 V *vs.* ENH et le potentiel à partir duquel on enregistre un courant significatif en réduction de l'oxygène noté $E_{départ}$. Elle se calcule selon la formule suivante :

$$\eta = E°(O_2/H_2O) - E_{départ} = 1{,}23\ V - E_{départ}$$

Le potentiel de départ est déterminé pour un courant de 0,005 mA**. Plus la surtension η est faible et plus l'électrocatalyseur est actif vis-à-vis de la réduction de l'oxygène**. La Figure III. 12 illustre la différence de performances entre deux électrocatalyseurs, un catalyseur dit « performant » en vert et un autre dit « moins performant » en rouge dont les surtensions respectives sont de 0,40 et de 0,61 V.

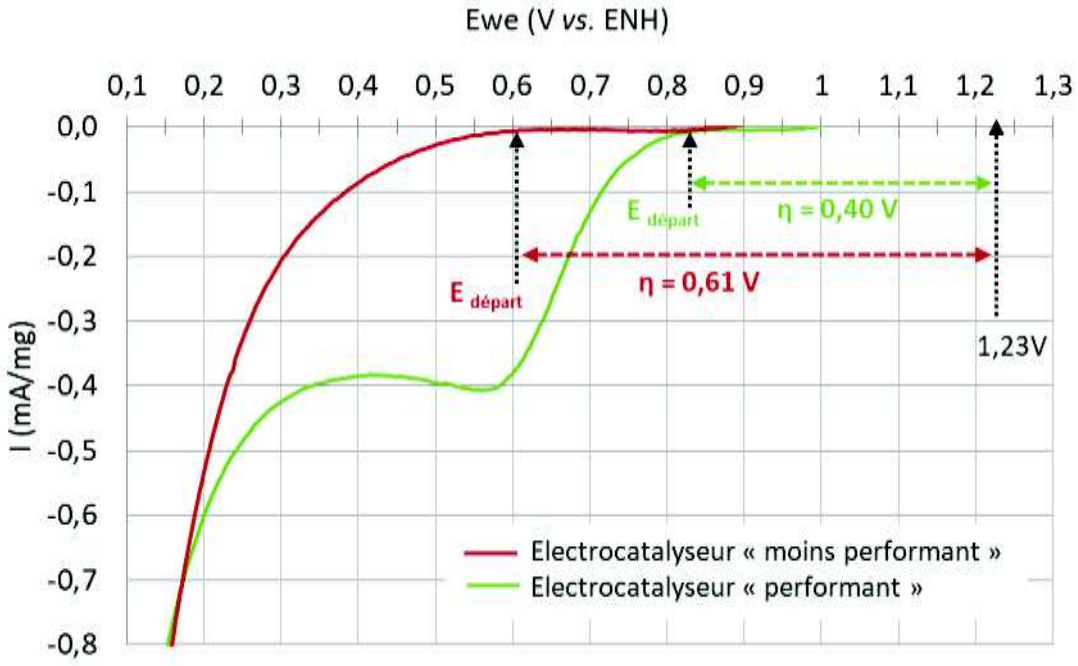


Figure III. 12 : Voltampérogrammes (5mV/s , $HCLO_4$ 1M, O_2-Ar) enregistré sur des électrodes à base du matériau issu du MLP3 d'un catalyseur « performant » (R_{NH3} = 0,49 sur une électrode à 3,2mg/cm²) en vert et d'un catalyseur « moins performant » (R_{NH3} = 0,14 sur une électrode à 3,05 mg/cm²) en rouge.

III.1.3.1 / Influence de la présence de fer dans l'électrolyte sur la réponse électrochimique

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente (partie III.1.2.2), du fer est susceptible d'être présent dès l'immersion de l'électrode dans l'électrolyte après la phase d'imprégnation-conditionnement. Au cours de nos expériences, l'électrolyte n'a pas été changé systématiquement après la phase de conditionnement avant d'effectuer la mesure proprement dite en réduction de O_2.

C'est pourquoi pour vérifier que la présence de fer n'a pas d'influence sur la réponse électrochimique deux mesures ont été conduites sur la même électrode. D'une part, après la phase d'imprégnation-conditionnement, une première mesure est effectuée en gardant le même électrolyte. D'autre part, une seconde mesure est réalisée à la suite avec un électrolyte neuf sur la même électrode. La Figure III. 13 montre que les réponses en réduction de l'oxygène sont très proches que l'on change ou pas l'électrolyte après la phase d'imprégnation-conditionnement. Ce qui confirme bien que la présence de fer dans l'électrolyte n'influence pas la réponse électrochimique.

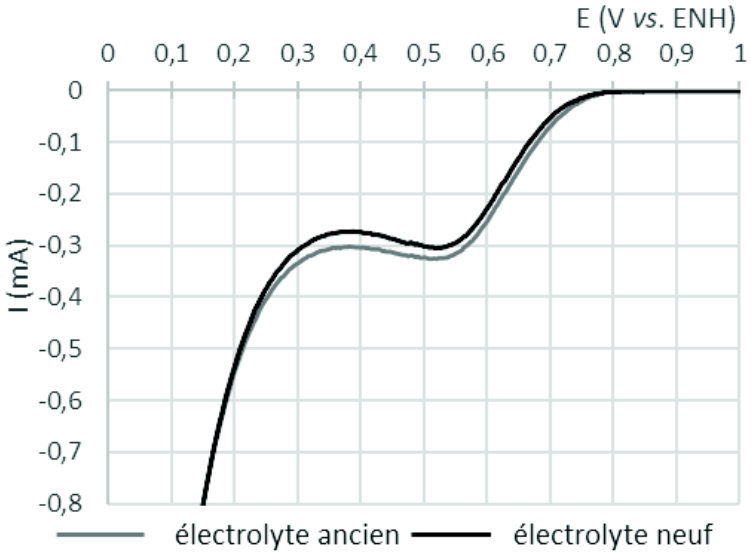


Figure III. 13 : a) Voltampérogramme (5mV/s, $HCLO_4$ 1M, O_2-Ar) d'une électrode de Fe/C/N issu du MLP2 : $Fe(acac)_3$+pyridine focalisé (3,8 mg/cm² R_{NH3} = 0,18) en ayant changé ou non l'électrolyte après la phase de conditionnement

III.1.3.2 / Influence du type de support carbonée utilisé sur la réponse électrochimique

Comme nous l'avons vu, les matériaux à tester sont filtrés sur un feutre de carbone. Pour savoir si le support carboné présente une activité vis-à-vis de la réduction de O_2, la procédure de mesure électrochimique telle qu'elle a été décrite précédemment a été conduite sur les deux types de feutre (F1 et F2 décrit en partie III.1.1). La Figure III. 14 ci-dessous regroupe ces mesures et montre que pour F1 la surtension de 0,67 V et pour F2 elle est de 0,77 V. Ces deux types de support présentent une faible activité en réduction de O_2 qui est attribuée à la conductivité électronique du matériau. Ainsi nous pourrons considérer que le support carboné n'a pas d'influence sur la mesure des performances du matériau à tester, à partir du moment où la surtension mesurée pour un matériau donné est inférieure à celle des feutres utilisés.

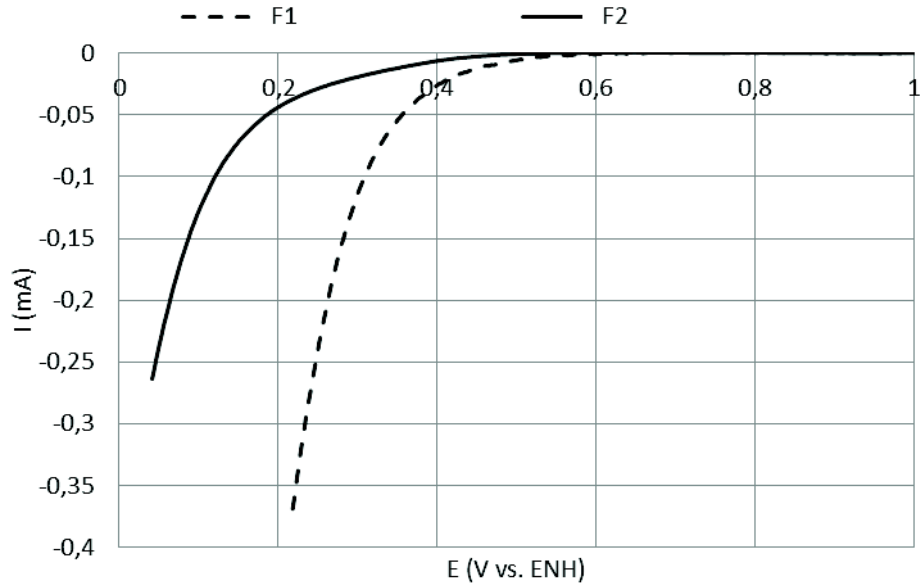


Figure III. 14 : Voltampérogrammes (5mV/s, $HCLO_4$ 1M, O_2-Ar) des deux feutres de carbone F1 et F2 utilisés.

III.1.3.3 / Choix de la densité surfacique de matériau dans l'électrode

Nous avons fait le choix d'utiliser des chargements d'électrode correspondants à des densités surfaciques de l'ordre de 2 à 4 mg/cm². Ils sont de l'ordre de grandeur de ceux utilisés à la cathode dans les expériences de test en pile[243,244]. Expérimentalement, pour la majorité des matériaux, les couches actives obtenues avec ces valeurs de chargement, ne se décollent ni se fissurent et ont une épaisseur homogène c'est-à-dire que la surface est lisse et l'épaisseur de la couche ne varie peu. La Figure III. 15 ci-dessous donne un cliché MEB en vue de dessus d'une électrode poreuse obtenue à partir du MLP3-défocalisé à R_{NH3} = 0,22 avec le feutre F1. A partir de mesures d'épaisseurs de la couche active, on constate qu'on obtient un dépôt homogène, de l'ordre de 24 µm, avec des valeurs minimales et maximales de 21,6 µm et 26 µm respectivement.

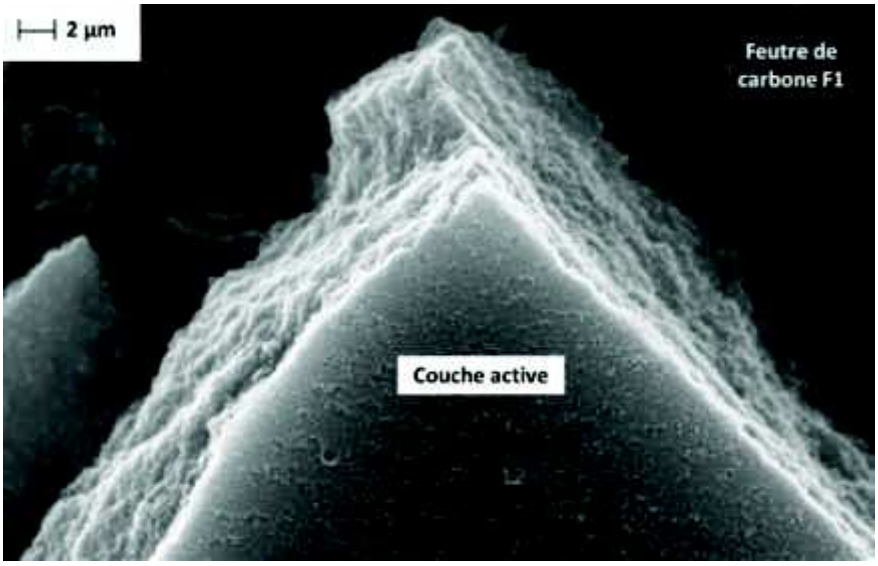


Figure III. 15 : Cliché MEB d'une électrode à 2,1 mg/cm² issu du MLP3-défocalisé à R_{NH3} = 0,22.

De la fabrication des électrodes à leur caractérisation électrochimique le chargement des électrodes est susceptible de varier du fait que certains matériaux contiennent initialement une teneur en fer élevée. D'autre part, comme nous l'avons mentionné il arrive parfois qu'une petite partie de la couche active se décolle au cours des expériences et de la manipulation des électrodes. C'est pourquoi à la fin de la mesure en réduction de O_2, l'électrode est plongée dans l'eau pendant la 12h puis est ensuite séchée dans une étuve à 80°C avant d'être pesée de nouveau. C'est en général cette masse qui est utilisée pour pondérer le courant enregistré en réduction de O_2 qui est exprimé en mA/mg de catalyseur.

III.2 / Réponse électrochimique de la réduction de l'oxygène sur les matériaux

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, les principales caractéristiques des matériaux suivent les mêmes tendances en fonction du paramètre R_{NH3} et varient de façon monotone avec ce dernier. Dans cette partie, nous nous intéressons aux résultats électrochimiques vis-à-vis de la réduction de O_2 des matériaux bruts et lavés à l'acide. Ils sont regroupés par famille de matériaux et exposés en fonction du paramètre R_{NH3}.

Pour rappel, les 4 familles de matériaux utilisés sont notées comme indiqué ci-dessous :

Trois familles de matériaux ont été synthétisées en conditions de laser focalisé :
MLP1, famille de matériau obtenue à partir du milieu liquide **FeOOH-EtOH-pyridine**
MLP2, famille de matériau obtenue à partir du milieu liquide **$Fe(acac)_3$ -pyridine**
MLP3, famille de matériau obtenue à partir du milieu liquide **$Fe(acac)_3$ -pyridine-imidazole**

Une dernière famille de matériaux a été synthétisée en utilisant un faisceau laser défocalisé à partir du MLP3 et est notée, **MLP3-défocalisé.**

Le but est ici de regarder l'évolution des réponses électrochimiques en fonction de R_{NH3} et de tenter de les corréler aux spectres N1s issus de l'analyse XPS. Dans cet objectif, les résultats sont présentés dans des figures contenant d'une part la réponse électrochimique à 5mV/s avec en insert, un graphique reportant la surtension η en fonction de R_{NH3} et d'autre par l'évolution des spectres N1s en XPS. Une première partie est dédiée à l'étude des matériaux obtenus à partir de goethite (FeOOH) issus des conditions MLP1 et une seconde partie concerne les résultats des matériaux obtenus à partir de sel de fer ($Fe(acac)_3$) issus des conditions MLP2, MLP3 et MLP3-défocalisé.

III.2.1 / Réponse électrochimique de O_2 sur les matériaux à base de goethite

Matériaux bruts

Dans cette partie nous nous intéressons aux matériaux issus du MLP1. La réponse électrochimique des matériaux bruts à base de goethite est donnée dans la Figure III. 16 a) ainsi que le tracé de la surtension η en fonction de R_{NH3} en insert. La Figure III. 16 b) reporte, pour rappel, les spectres N1s des matériaux bruts correspondants présentés au chapitre 2, figure sur laquelle est mis en évidence en gris la zone d'énergie correspondant aux nitrures de fer.

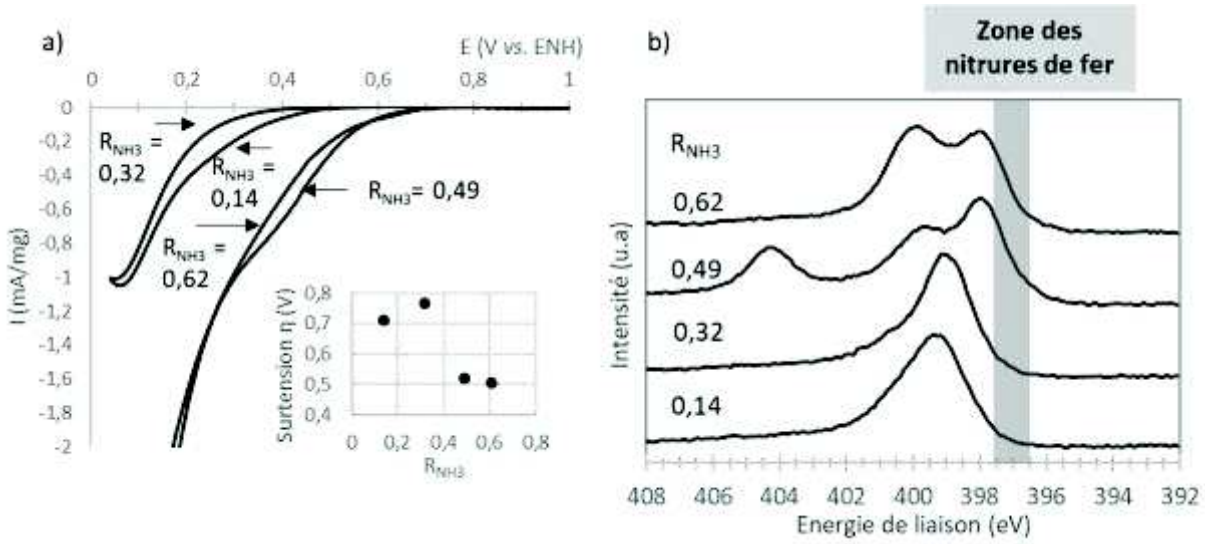


Figure III. 16 : Résultats sur les matériaux issus du MLP1 : a) Voltampérogramme (5mV/s, $HCLO_4$ 1M, O_2-Ar avec le courant en mA/mg après la mesure) pour quatre électrodes de densité de départ de : 2,7 mg/cm² (R_{NH3} = 0,14) 3,8 mg/cm² (R_{NH3} = 0,32) 2,9 mg/cm² (R_{NH3} = 0,49) 2,8 mg/cm² (R_{NH3} = 0,62) et en insert la surtension en fonction de R_{NH3} b) Spectres N1s en XPS des matériaux bruts lavés avant électrochimie.

Les résultats en réduction de l'oxygène indiquent qu'il **n'y a pas de corrélation entre le paramètre R_{NH3} et l'activité en réduction de O_2** pour les matériaux obtenus avec de la goethite (FeOOH) issus des conditions MLP1. En effet, les voltampérogrammes des matériaux à haute valeur de R_{NH3} (à R_{NH3} = 0,62 et R_{NH3} = 0,49) sont très proches l'un de l'autre. La surtension dans les deux cas est proche de 0,50 V. Pour les deux autres matériaux, qui ont des surtensions globalement plus élevées, la réponse de la poudre à R_{NH3} = 0,14 est meilleure que celle de la poudre à R_{NH3}= 0,32 avec des surtensions respectives de 0,70 et 0,78 V.

Concernant les spectres N1s en XPS (Figure III. 16 b) nous constatons que l'intensité relative dans la zone des nitrures de fer augmente avec le paramètre R_{NH3}.

Matériaux traités à l'acide

Comme nous l'avons vu précédemment, les matériaux à base de goethite contiennent beaucoup de fer. L'immersion des électrodes dans l'électrolyte provoque un dégagement gazeux dû à la réaction entre le fer et l'électrolyte acide. Ceci induit un décollement plus ou moins important de la couche active et altère son homogénéité. Les pertes de masses peuvent atteindre 80 à 90%. Ces phénomènes pourraient expliquer les faibles performances électrochimiques des électrodes constituées de ces matériaux.

Afin de vérifier que la quantité de fer, parfois trop importante, ne fausse pas les résultats en électrochimie, nous avons effectué des traitements acides sur certains de ces matériaux. L'idée est d'éliminer suffisamment de fer avant la mesure afin de fabriquer des électrodes avec des couches actives plus homogènes. Dans ces conditions les mesures électrochimiques seraient *a priori* meilleures. Le but principal de ces expériences est donc de chercher à voir si une corrélation entre l'activité en réduction O_2 et le paramètre R_{NH3} apparaît plus claire à la suite du traitement à l'acide.

La Figure III. 17 a) regroupe les voltampérogrammes du cycle numéro 1 de la phase de conditionnement électrochimique des matériaux traités à l'acide. La présence de pics d'oxydations observée sur la Figure III. 17, atteste, comme nous l'avons illustré précédemment, d'une nouvelle perte de fer malgré le traitement acide. Les mesures réalisées en fluorescence X montrent que cette nouvelle perte est comprise entre 5 et 12 points (Figure III. 17 b).

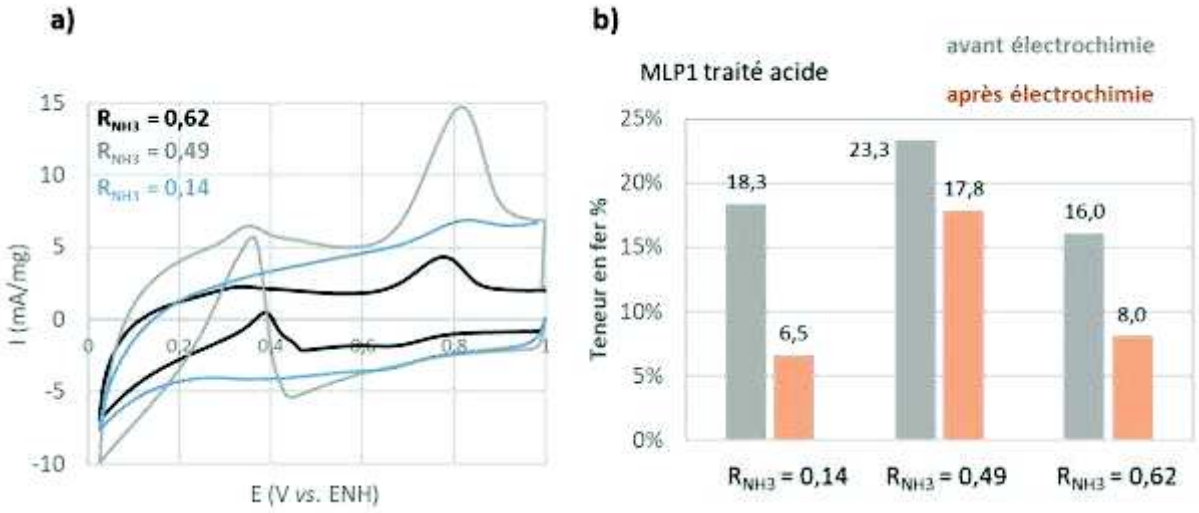


Figure III. 17 : a) Voltampérogrammes du cycle 1 de la phase d'imprégnation-conditionnement sur des électrodes chargée initialement à 2,8mg/cm² pour R_{NH3} = 0,62 - 2,4mg/cm² pour R_{NH3} = 0,49 et 3,3 mg/cm² pour R_{NH3} = 0,14 b) Teneur en fer avant et après électrochimie pour les trois mêmes électrodes

Comme l'indique la Figure III.18 a) le traitement acide ne permet pas d'améliorer les performances électrochimiques. Les surtensions restent les mêmes que ce soit pour les matériaux bruts ou ceux traités à l'acide (Figure III.18 b).

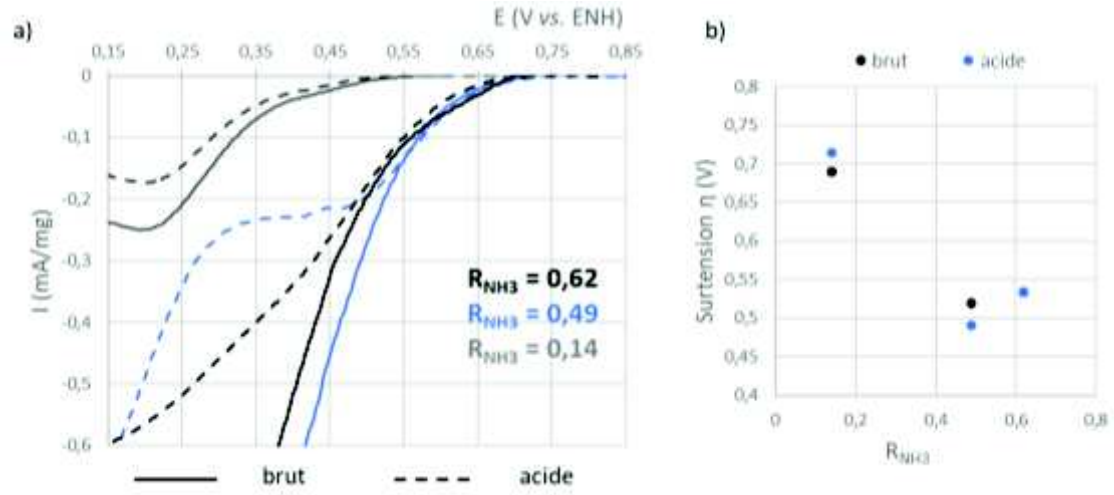


Figure III. 18 : a) Voltampérogramme (O_2-Ar, 5mV/s, $HClO_4$ 1M) donne le courant en mA/mg de matériaux après la mesure en fonction du potentiel pour six électrodes de densité finale de : 1,6 mg/cm² et 2,4 mg/cm² (R_{NH3} = 0,14 brut et acide), 0,4 mg/cm² et 2,1 mg/cm² (R_{NH3} = 0,49 brut et acide) et de 0,5 mg/cm² et 1,6 mg/cm² (R_{NH3} = 0,62 brut et acide) b) Tracé de la surtension η en fonction de R_{NH3}.

Le traitement préalable des poudres à l'acide ne permet donc pas de lever l'ambiguïté sur l'évolution de la surtension en fonction de R_{NH3} pour les matériaux synthétisés à partir de la goethite (MLP1).

III.2.2 / Réponse électrochimique de O_2 des matériaux à base de sel de fer

Les résultats électrochimiques vis à vis de la réduction de O_2 pour les matériaux bruts obtenus à partir de sel de fer font l'objet de cette partie. Pour rappel, ils se distinguent en trois types de matériaux issus de différentes conditions de synthèses et de différents milieux liquides précurseurs notés MLP2, MLP3 et MLP3-défocalisé. Ils sont de nouveau explicités ci-dessous (voir partie III.1 pour plus de détails).

MLP2 : $Fe(acac)_3$-pyridine focalisé
MLP3 : $Fe(acac)_3$-pyridine-imidazole focalisé
MLP3 – défocalisé : $Fe(acac)_3$-pyridine-imidazole défocalisé

III.2.2.1 / Réduction de l'oxygène des matériaux bruts à base de sel de fer

La Figure III. 19 présente pour chaque type de matériaux, les réponses électrochimiques en réduction de O_2. Sur les voltampérogrammes présentés, le courant est pondéré par la masse de catalyseurs. Cette masse est celle déterminée par pesée des électrodes à l'issue de la mesure électrochimique. On tient compte ainsi de la perte de masse due à l'élimination du fer qui pour les matériaux considérés atteint 50% à 60% pour les valeurs de R_{NH3} les plus élevées. En insert des figures montrant les voltampérogrammes, nous avons reporté l'évolution de la surtension, η, en fonction de R_{NH3}. Enfin, les spectres XPS de l'azote N1s correspondant à chacun des matériaux bruts purifiés présentés au chapitre 2 sont, pour rappel, également reportés pour chaque valeur de R_{NH3}. On s'intéressera plus particulièrement à la zone attribuée aux nitrures de fer correspondant à la partie grisée sur les spectres.

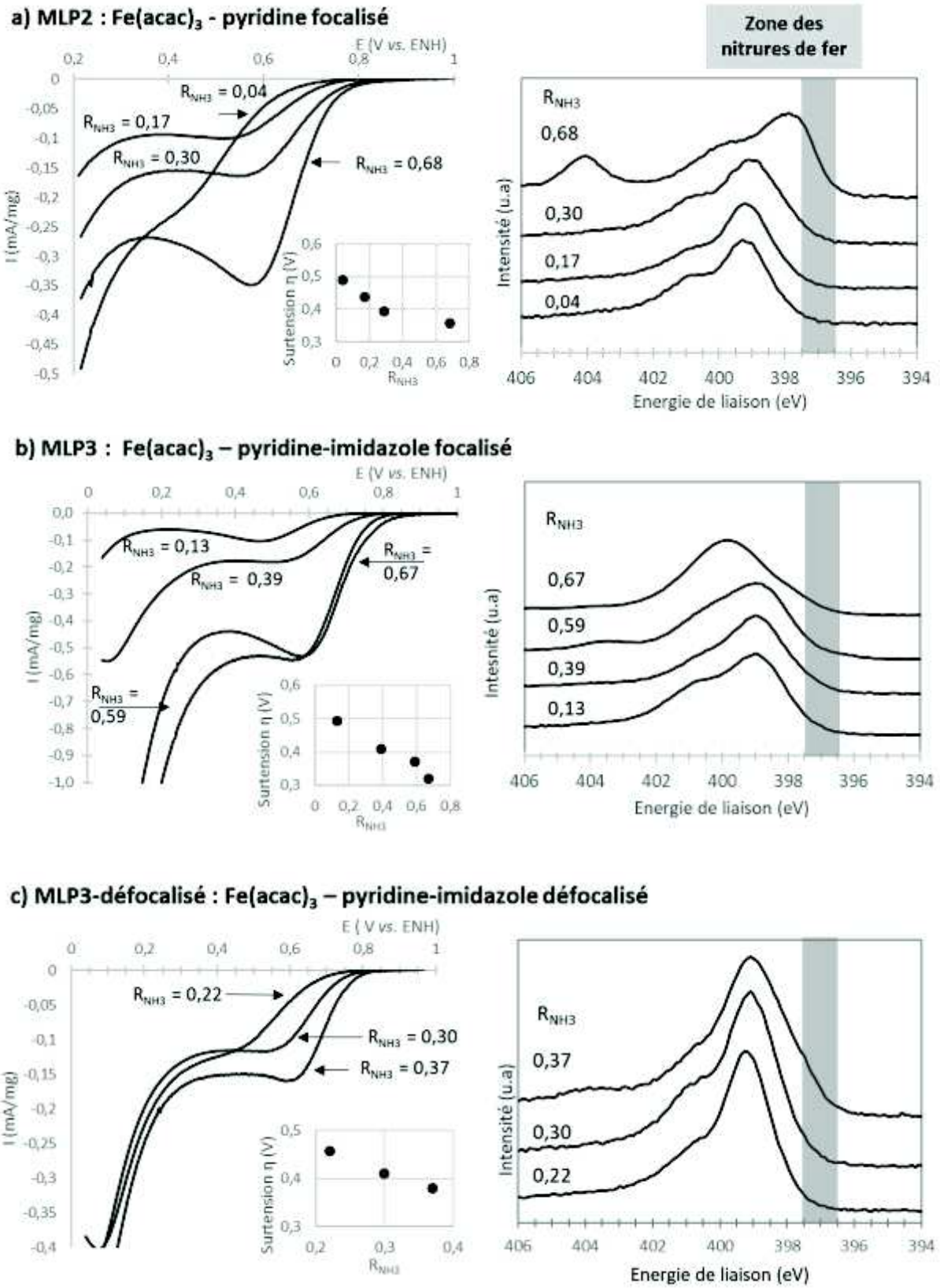


Figure III. 19 : *Gauche* - Voltampérogrammes (O_2-Ar, 5mV/s, $HClO_4$ 1M) et surtension, η, en fonction de R_{NH3} *Droite* - Spectres N1s en XPS sur les matériaux bruts purifiés pour des électrodes à base du **a)** MLP2 à 1,5 mg/cm² (R_{NH3} = 0,04), 3,7 mg/cm² (R_{NH3} = 0,17), 2,6mg/cm² (R_{NH3} =0,30), 1,8 mg/cm² (R_{NH3} = 0,68) **b)** MLP3 à 3,8 mg/cm² (R_{NH3} = 0,13), 3,0 mg/cm² (R_{NH3} =0,39), 1,0 mg/cm² (R_{NH3} = 0,59) et 1,0 mg/cm² (R_{NH3} =0,67) et **c)** MLP3 défocalisé à 4,3 mg/cm² (R_{NH3} = 0,22), 3,7 mg/cm² (R_{NH3} = 0,30), 3,2 mg/cm² (R_{NH3} =0,37).

Contrairement à ce que nous avons observé pour la goethite (MLP1), les voltampérogrammes de la Figure III. 19 concernant les résultats sur les matériaux à base de sel de fer (MLP2, MLP3 et MLP3-défocalisé) montrent une **étroite corrélation entre réponse O_2 et paramètre R_{NH3}** : **plus R_{NH3} est élevé plus la surtension est faible**. La surtension diminue de 0,18 V et passe de 0,50 V à 0,32V quand R_{NH3} passe de sa valeur minimale à sa valeur maximale. Les poudres obtenues avec les plus fortes valeurs de R_{NH3} sont donc les plus performantes pour la réduction de l'oxygène.

Les spectres de l'azote N1s donnés en Figure III. 19 montrent que l'intensité relative correspondant à la zone des nitrures de fer augmente quand R_{NH3} augmente quelle que soit la famille de matériau étudiée. Ainsi nous pensons qu'**une plus grande proportion d'une phase de type nitrure de fer se formerait pour les matériaux obtenus avec des valeurs intermédiaires à élevées de R_{NH3}.**

Pour les trois familles de matériau, les tendances en fonction de R_{NH3} sont les mêmes à la fois pour la réponse électrochimique et vis-à-vis de la formation d'une phase de nitrure de fer. Si nous relions ces deux résultats, nous pouvons dire que**, l'activité électrochimique apparaît d'autant meilleure que la formation d'une phase de type nitrure de fer est importante** dans le matériau. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse selon laquelle **la formation d'une phase de type nitrure de fer favoriserait l'introduction de sites actifs en réduction de O_2** dans le matériau.

III.2.2.2 / Identification des sites actifs en réduction de O_2 par analyses des spectres N1s

Pour tenter d'obtenir des informations sur les sites actifs responsables de la réduction de O_2 contenus dans nos matériaux, nous avons analysé les spectres XPS de l'azote N1s des matériaux qui ont été enregistrés après la mesure électrochimique, ou bien après un traitement à l'acide, ou des échantillons ayant subis les deux étapes (traitement acide puis mesure électrochimique). De cette façon, nous analysons la signature XPS des sites qui sont réellement au contact de l'oxygène dans la couche active.

Dans ce travail nous n'avons pas pu aborder des études de déconvolutions des spectres N1s. L'analyse des sites actifs est donc effectuée en considérant les zones d'énergies de liaisons dans lesquelles les types de sites réputés actifs en réduction de O_2 apparaissent. Pour cela, on s'aidera de la Figure III. 20 ci-dessous qui regroupe tous les sites possibles à base d'azote et de carbone avec du fer ou non rencontrés dans les matériaux Fe/C/N ainsi que leur énergie de liaisons associées à l'azote N1s.

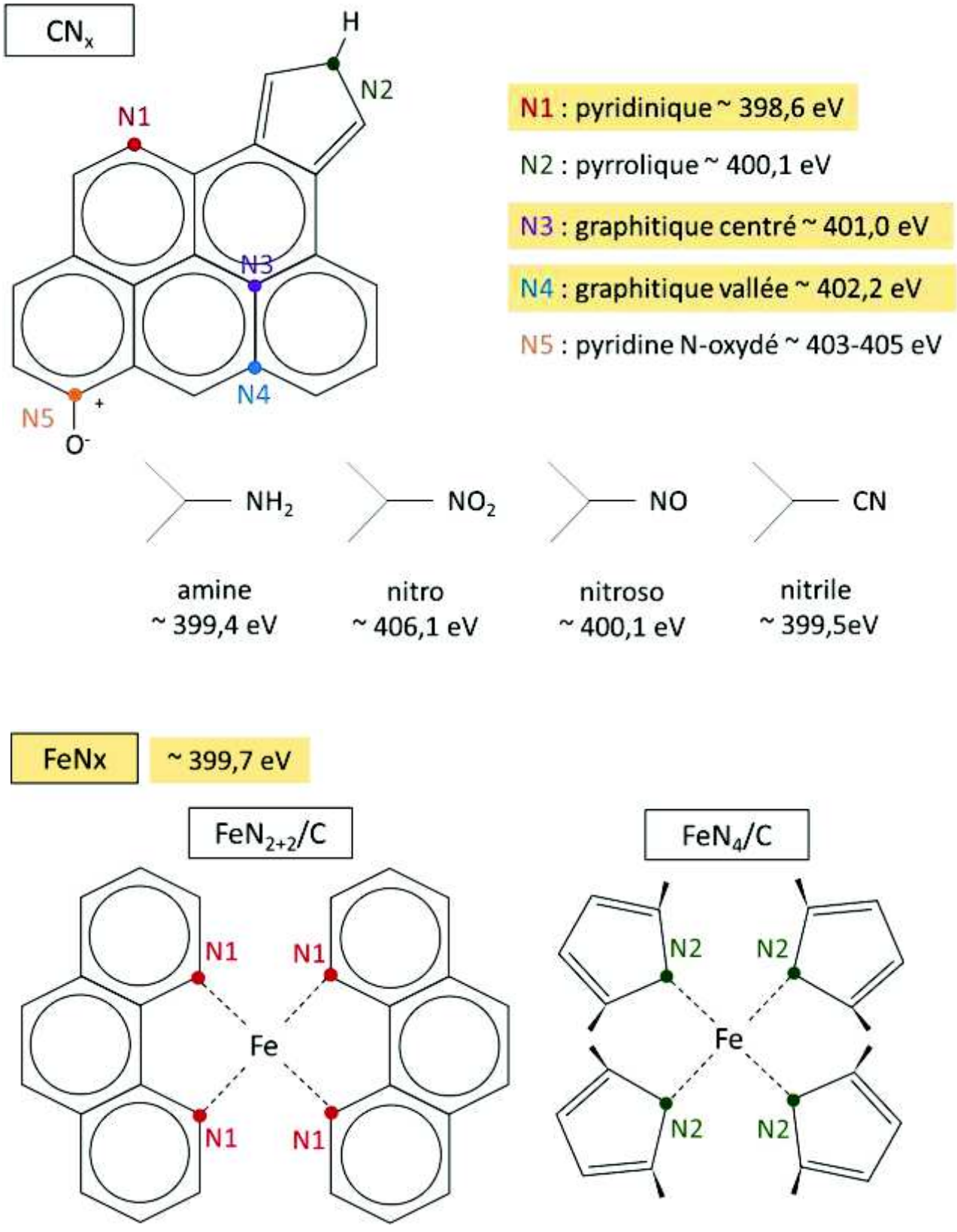


Figure III. 20 : Représentation des sites à base d'azote, de carbone avec du fer ou non possiblement présent dans nos matériaux et leurs énergies de liaisons de l'azote N1s associée pour chacun des sites.

Maintenant que nous avons rappelé les différents sites à base d'azote pouvant se former dans nos matériaux, nous pouvons aborder l'analyse des spectres N1s de nos différents matériaux à base de sel de fer. Le but de ces analyses est de tenter de relier l'activité en réduction de O_2 avec la présence (ou l'absence) de certains types de sites azotés. Pour cela, la Figure III. 21 regroupe les spectres N1s obtenus après électrochimie de matériaux bruts ou traités à l'acide à base des mélanges MLP2 et MLP3. Ces matériaux contiennent tous une quantité d'azote de surface comprise entre 3,4 $\%_{at}$ et 7$\%_{at}$ que nous avons reporté à coté de chaque spectres N1s. Les quantifications atomiques feront l'objet d'une partie plus complète que nous aborderons par la suite (partie III.2.2.3).

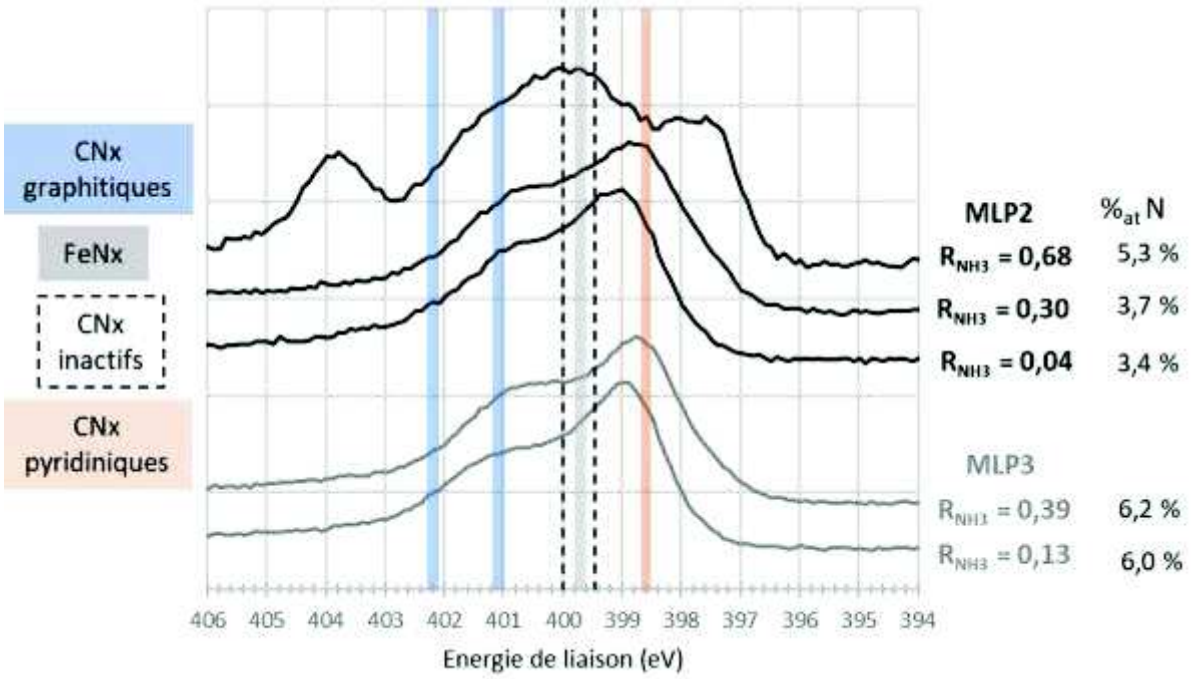


Figure III. 21 : Spectres N1s après électrochimie les matériaux issus du MLP2 et du MLP3.

La littérature évoque l'existence de **sites actifs pour la réduction de O_2** à base de carbone et d'azote, n'impliquant pas de fer, que nous nommons **CNx** et ceux combinant du fer et de l'azote que nous appelons **FeNx**. Ces différents types de sites, surlignés en jaune dans la Figure III. 20 sont considérés successivement dans l'analyse ci-dessous.

Les **sites actifs CNx de types graphitiques** apparaissent dans une gamme d'énergie de liaison comprise entre **401,0 ± 0,1 eV et 402,2 ± 0,1 eV** mise en évidence en bleu sur la figure ci-dessus. L'énergie de liaison varie de plus d'un électrons-volt en fonction de la position des atomes d'azote dans le réseau graphitique**.** Les azotes graphitiques dits « N-centrés » se situent à 401,0 eV ± 0,1 eV alors que les azotes graphitique dits « N-vallée » se situent à 402,2 eV ± 0,1 eV [145,146,155,156]. Les spectres montrent une intensité relative plus ou moins importante dans cette région pour tous les matériaux. Celle-ci semble être d'autant plus grande que R_{NH3} augmente. Elle est minoritaire pour tous les spectres des matériaux avec des valeurs de R_{NH3} intermédiaires ou basses alors que pour le matériau à R_{NH3} = 0,68, elle est, de manière relative, plus importante. Ceci attesterait que les sites préférentiellement formés dans ce dernier sont des sites actifs CNx de type graphitique.

Ce résultat est le même pour les matériaux à base de goethite (FeOOH) issu du MLP1. Les matériaux obtenus à plus haute valeur de R_{NH3} (R_{NH3} = 0,62 et 0,49) ont des spectres avec des contributions relatives à haute énergie (entre 400 et 401 eV) nettement plus élevée que les spectres des deux matériaux à faible valeur de R_{NH3} (R_{NH3} = 0,14 et R_{NH3} = 0,32) (Figure III. 16).

Les sites **actifs CNx de type pyridinique** apparaissent dans une gamme d'énergie de liaison située vers 398,6 eV ± 0,1 eV [141]. Dans cette région, mise en évidence en orange, tous les spectres montrent une intensité importante. Elle semble majoritaire pour tous les matériaux exceptés pour celui à R_{NH3} = 0,68.

Les **sites actifs incluant du fer (FeNx),** sont décrit dans la littérature comme mettant en jeu la chélation (ou la complexation) d'un ion Fe^{2+} ou Fe^{3+} sur quatre atomes d'azotes situés au bord d'un réseau organisé carbone-azote. Les ions fer peuvent se chélater sur deux types d'azotes : des azotes de type pyridiniques dans une configuration de type phénanthroline (noté FeN_{2+2} /C) et/ou des azotes de type pyrrolique dans une configuration de type porphyrine (noté FeN_4/C). Ces deux types de sites présentés en Figure III. 20 sont répertoriés à des énergies de liaisons situées entre les azotes pyrroliques et les azotes pyridiniques[113,148] c'est-à-dire, le plus généralement vers **399,7 ± 0,2 eV** (représentée par une zone grise sur la figure). A nouveau dans cette région, tous les spectres montrent une intensité importante qui semble être d'autant plus grande que R_{NH3} augmente. En effet, pour le matériau issu du MLP2 à R_{NH3} = 0,68 l'intensité est maximale pour ce niveau d'énergie.

Il existe aussi un grand nombre d'autres sites à base d'azote et de carbone qui sont des **sites inactifs** pour la réduction de l'oxygène (CNx inactifs). Ils ressortent à des énergies de liaisons entre 399,5 et 400 eV. Dans cette gamme d'énergie, tous les spectres montrent une intensité non négligeable. Parmi ces sites, on compte les **azotes de type pyrrolique** et les groupements fonctionnels de surface comme par exemple des amines ou encore les nitriles. Il est toutefois difficile de les différencier des sites FeNx car ils sortent au même niveau n'énergie que ces derniers et de plus les spectres n'ont pas été déconvolués. Une contribution à 404 eV ressortant sur le spectre du matériaux (MLP2 R_{NH3} = 0,68) montre l'existence d'azote pyridinique oxydé, qui est lui aussi un site inactif pour la réduction de O_2.

Pour conclure, les spectres de tous les matériaux sont constitués de deux maximas relatifs : le premier à « haute » énergie vers 401 eV et le second à « plus faible » énergie à environ 399 eV. Tous les spectres sont larges avec des pics peu marqués. Ceci atteste qu'ils sont tous constitués de plusieurs types de sites (actifs ou inactifs). **Tous les matériaux semblent être constitués de sites actif CNx pyridiniques et graphitique et de sites actifs FeNx.** Ils semblent aussi tous contenir des sites CNx inactifs comme les azotes pyrrolique, amine ou nitrile. Quel que soit le MLP utilisé, on constate que quand le paramètre R_{NH3} augmente, la contribution à « haute énergie » correspondant aux azotes graphitiques augmente. D'autre part comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, plus R_{NH3} augmente et plus les performances électrochimiques sont bonnes. Ainsi, on peut penser que les sites actifs CNx de type azote graphitiques sont responsables de l'augmentation des performances des matériaux vis-à-vis de la réduction de l'oxygène quand R_{NH3} augmente. La formation de sites graphitiques pourrait être favorisée par la formation de nitrure de fer dans les matériaux à forte valeur de R_{NH3}.

III.2.2.3 / Quantification atomiques issus des analyses XPS

Les quantifications atomiques des éléments présents dans les matériaux analysés dans le paragraphe précédent sont présentées sur la Figure III. 22 qui regroupe notamment, le pourcentage de fer, le pourcentage d'azote et le rapport N/C (en pourcentage).

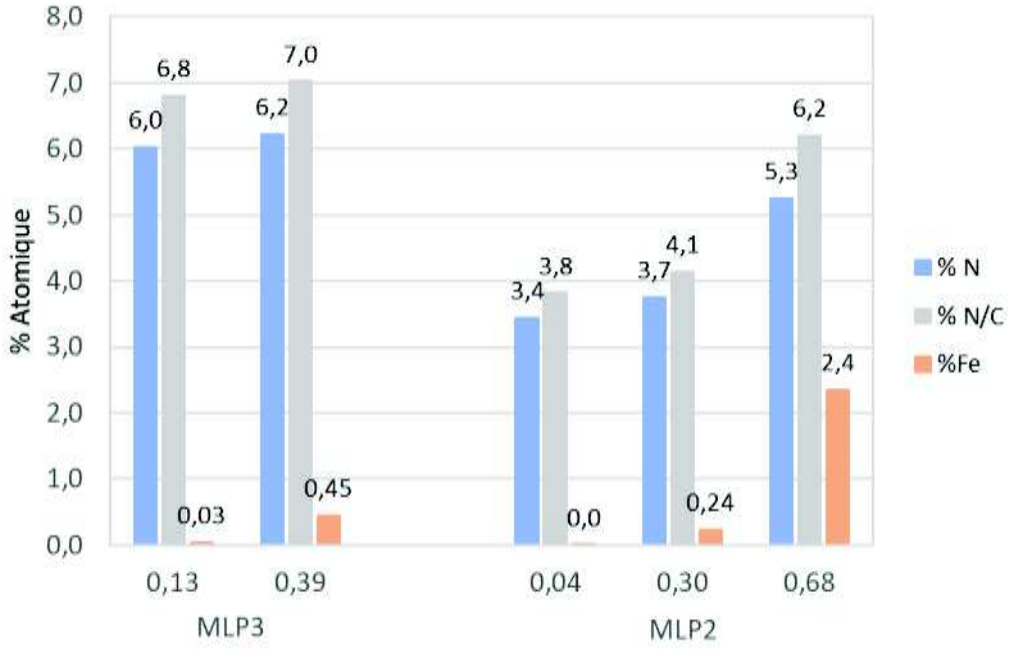


Figure III. 22 : Histogramme des quantification atomiques de l'azote, du fer et du rapport N/C correspondant aux matériaux présentés dans la figure précédente.

Ces résultats nous indiquent que la quantité d'azote et **le rapport N/C augmentent quand R_{NH3} augmente** pour les matériaux issus du MLP2. Pour ceux issus du MLP3, la tendance est moins nette pour les deux valeurs de R_{NH3} considérées qui sont faibles à intermédiaire.
La quantité d'azote et le rapport N/C donnent une estimation de la quantité de sites (actifs ou inactifs) à base d'azote présent dans le matériau. Ainsi, d'après l'analyse des rapport N/C, plus R_{NH3} augmente, plus le nombre de sites azotés augmente dans le matériau et donc plus le nombre de sites actifs et notamment celui des sites CNx de type graphitique et/ou pyridinique est élevé.

De la même manière la quantité de fer augmente quand R_{NH3} augmente. Ainsi, les matériaux obtenus avec de fortes valeurs de R_{NH3}, pourraient posséder plus de sites actifs FeNx.

Finalement dans cette partie nous avons mis en évidence que les matériaux obtenus pour les plus hautes valeurs de R_{NH3} sont les plus performants pour la réduction de l'oxygène. La combinaison des résultats des spectres N1s et des quantifications atomiques, nous permet de faire l'hypothèse suivante : **la formation partielle d'une phase de nitrure de fer (formée pour les valeurs de R_{NH3} intermédiaires à élevées) favoriserait l'insertion sites actifs azotés dans le réseau carboné et notamment celle des sites CNx graphitiques et éventuellement de sites FeNx.** La plus grande proportion de sites CNx graphitiques et pyridiniques et éventuellement de sites FeNx expliquerait l'augmentation des performances électrochimiques quand R_{NH3} augmente.

La littérature mentionne que les nitrures de fer permettent de former des sites actifs pour la réduction de l'oxygène dans des structures carbonées [147,150,151]. Par exemple la groupe de H. Meng a publié une étude sur des matériaux Fe/C/N obtenus à partir de Fe(TMPP)Cl imprégnés sur du noir de carbone et recuit à 950°C sous argon et ammoniac avec différents pourcentages d'ammoniac. Il a montré que les matériaux contenant une phase de nitrure de fer (obtenus pour les plus forts pourcentages en ammoniac) contenaient une proportion élevé de sites CNx pyridiniques par rapport à ceux obtenus sans nitrure de fer[147]. Les résultats en électrochimie confirment que l'activité est meilleure pour le matériau contenant du nitrure de fer avec une densité de courant (à 0,5 V) 15 fois plus élevée. De plus, une autre étude a été menée avec du graphène dopé à l'azote sur lequel a été déposé ou non des nanoparticules de nitrure de fer[245]. Les résultats montrent que le matériau contenant du nitrure de fer (détecté en DRX) contient plus de sites CNx graphitiques et possède un potentiel de départ à 0,72 V *vs*. ENH (dans H_2SO_4 0,5 M à 20 mV/s) supérieur de plus de 0,2 V par rapport au matériau sans nitrures de fer. Dans les deux cas la présence de fer n'exclut pas la formation de sites FeNx.

Outre la nature des sites, la conductivité des matériaux étudiés (que nous n'avons pas évaluée) peut aussi influer sur la réponse électrochimique. Plus R_{NH3} est élevé, plus la température de réaction est *a priori* élevée, ce qui favorise la graphitisation du matériau, comme nous le confirme les analyses par spectroscopie RAMAN (partie.II.3.1.3) et les spectres de diffraction des rayons X (partie II.3.2.2.2) présentés dans le chapitre 2. On peut donc penser que la conductivité du matériau est d'autant plus grande que le paramètre R_{NH3} augmente. Une mesure a été effectuée sur une électrode constitué d'un de nos matériaux (MLP3-défocalisé à R_{NH3} = 0,32) : le matériau est mélangé avec un noir de carbone très conducteur disponible dans le commerce (Vulcan XC-72) en proportion massique 3 pour 1 en catalyseur avant d'être filtré sur le feutre de carbone. La surtension mesurée sur cette électrode diminue de 30 mV par rapport au matériau seul sans noir de carbone.

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre I, concernant les sites actifs à base de fer (FeNx), un débat porte actuellement dans la littérature sur le rôle du fer en tant que sites actifs ou non pour la réduction de O_2. Certains groupes pensent que le fer joue uniquement un rôle de catalyseur chimique pour la formation et la stabilisation de sites actifs CNx comme les groupes de Wiesner[246] en premier lieu puis les groupes de Stevenson[247], Ozkan[142], Popov[248], Muhler[249]. D'autres chercheurs comme les groupes de J.P. Dodelet[157,250] , de Jaouen[148] et celui de S. Rojas[251] pensent que le fer en lui-même participe à la formation de sites actifs FeNx. A partir du moment où le fer est présent dans les précurseurs de synthèse, il peut se coordonner sur des atomes d'azote de type pyridine ou pyrrolique pour former des sites actifs FeNx et augmenter les performances des électrocatalyseurs de la réduction de O_2.

Dans ce travail, nous avons réalisé des synthèses de matériaux en absence de fer et avons comparé leurs performances et leurs caractéristiques à ceux synthétisés avec du fer. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

III.2.2.4 / Comparaison de matériaux synthétisés en présence et en absence de fer

Nous avons précédemment soulevé la difficulté à déterminer la nature des sites actifs responsable de l'activité en réduction de O_2. De ce point de vue, nous avons émis l'hypothèse d'un lien entre la formation d'une phase de type nitrure fer et la formation de ceux-ci, et également la possibilité de la présence de sites de type FeNx. Ces aspects renvoient à la question du rôle du fer dans la synthèse. Pour tenter d'éclairer cette question, une synthèse réalisée en présence de fer a été reproduite en l'absence de fer. Il s'agit du matériau issu des conditions suivantes : $Fe(acac)_3$-pyridine-imidazole focalisé (MLP3) à R_{NH3} = 0,39 **pour lequel le mélange liquide de précurseur est uniquement constitué de pyridine et d'imidazole.**

La Figure III. 23 ci-dessous regroupe d'une part les résultats électrochimiques donnant les voltampérogrammes à 5 mV/s ainsi que la surtension, η, en fonction de R_{NH3}. D'autre part, elle donne, les spectres N1s tirés des analyses en XPS obtenus sur les matériaux (avec et sans fer) après électrochimie et les quantifications atomiques en fer, en azote et les rapports N/C.

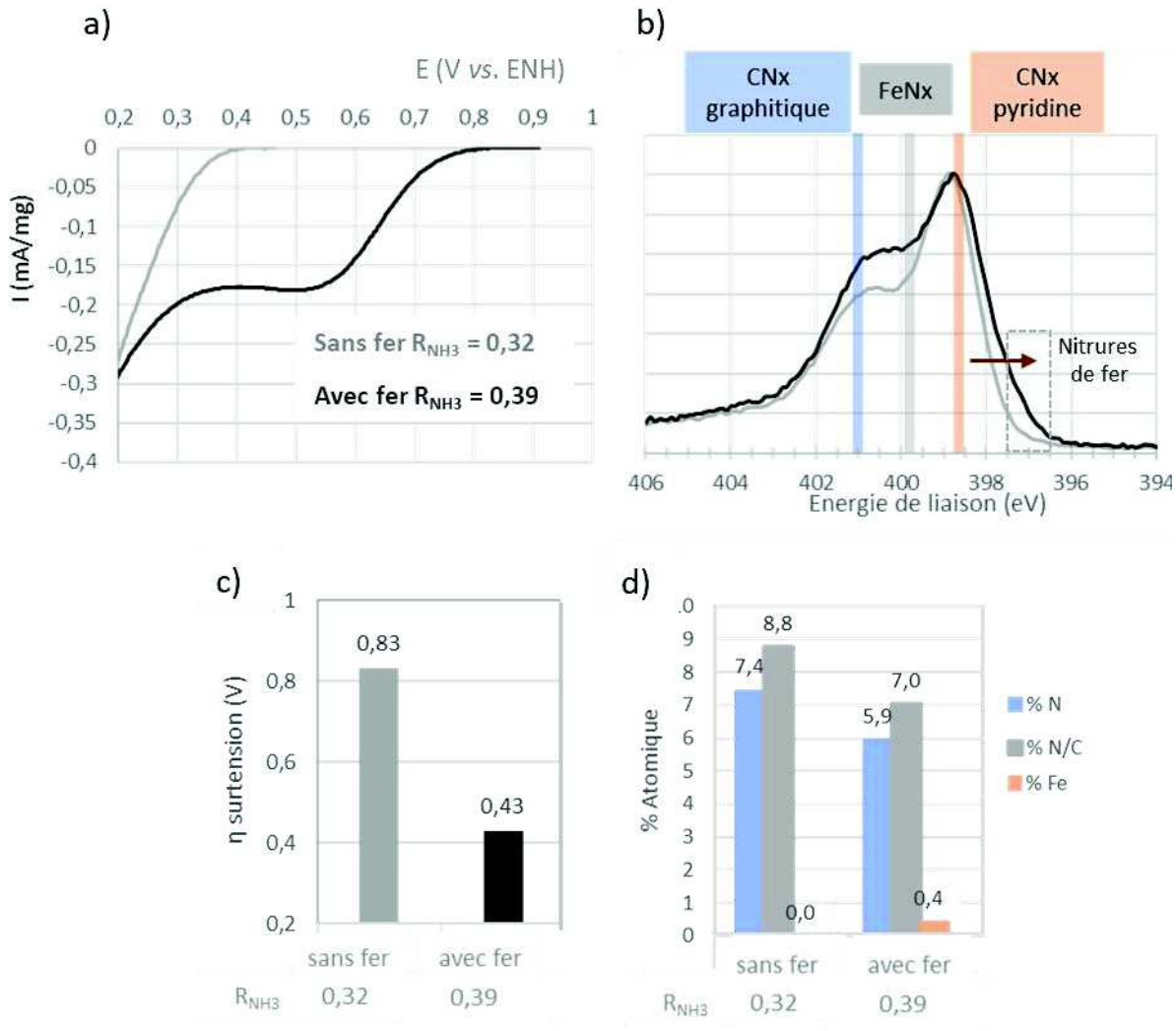


Figure III. 23 : a): Voltampérogrammes (O_2-Ar, 5 mV/s, $HClO_4$ 1M) des matériaux issus du MLP3 avec et sans fer avec des valeurs de R_{NH3} respectives de R_{NH3} = 0,39 et R_{NH3} = 0,32 (respectivement chargées à 3,0 et 2,7

mg/cm²) b) Spectres N1s des matériaux bruts après électrochimie avec et sans fer c) Surtension des deux matériaux considérés d) Quantification atomique en fer, en azote et rapport N/C.

Le matériau sans fer, montre une très faible activité en réduction de l'oxygène par rapport à son équivalent avec du fer (la surtension augmente de 0,40 V). La surtension est semblable à celle du feutre de carbone support (cf. Figure III. 14). Ceci indique que le matériau sans fer ne comporte pas suffisamment de sites actifs (ou qu'il n'est pas suffisamment conducteur) pour permettre d'abaisser la surtension enregistrée sur le feutre seul. Nous pouvons donc en conclure que **la présence de fer dans la synthèse permet d'augmenter de manière très significative les performances électrochimiques** des électrocatalyseurs.

Les spectres N1s des deux matériaux sont très semblable l'un de l'autre. Vu la très grande différence d'activité électrochimiques, ces résultats illustrent la complexité de l'analyse des spectres XPS sans déconvolutions.

Les deux spectres de l'azote N1s sont constitués de deux maximas relatifs avec une contribution majoritaire aux « faibles » valeurs d'énergie situé vers 399 eV et un épaulement à « haute » énergie situé vers 401 eV attribué respectivement aux sites CNx pyridiniques et CNx graphitiques (mis en évidence en rouge et bleu respectivement Figure III. 23)
Toutefois, de légères différences se notent sur les spectres N1s de ces deux matériaux. A « faible » énergie, le spectre du matériau avec du fer a une contribution relative plus importante que son équivalent sans fer (zone marquée d'une flèche sur la figure). Ceci pourrait signifier une contribution plus importante de sites pyridiniques dans le matériau avec du fer. Ce décalage peut aussi être dû à la présence d'une phase de type nitrure de fer présente dans ce matériau (zone en pointillés sur les spectres N1s) qui ne peut exister dans le matériau sans fer.

De plus, les différences à plus haute valeur d'énergie, montre que la contribution des CNx graphitiques à 401,0 eV (zone bleue) ainsi que celle des sites FeNx (zone grise) est légèrement plus importante sur les spectres contenant du fer même si ces différences sont faibles.
Etant donné que les spectres N1s des deux matériaux se ressemblent mais que les performances électrochimiques sont très différentes, ces résultats suggèrent finalement que **les sites FeNx, qui ne peuvent exister dans les matériaux sans fer, jouent un rôle prépondérant quant à l'activité des matériaux.**

Les quantifications atomiques (Figure III. 23. d) nous informent que le matériau sans fer a une teneur en azote et des rapport N/C plus élevé que son homologue avec du fer. Ceci indique que le matériau sans fer contient plus de sites CNx. Ce qui est étonnant à la vue des résultats électrochimiques. De plus dans le matériau contenant du fer, la quantification atomique détecte une quantité non négligeable de fer en surface. Ces résultats tendent donc à confirmer l'importance de la présence de sites FeNx quant à l'activité électrochimique.

Finalement, les résultats présentés cette partie III.2.4 suggèrent que la présence de fer joue un rôle prépondérant sur les performances de l'électrocatalyseur. **Le rôle du fer dans la génération de sites actifs se ferait soit par la formation de sites FeNx ou par la formation d'une phase de nitrure de fer qui permettrait de favoriser l'introduction de sites actifs de type CNx graphitiques dans le matériau.**

Ces résultats peuvent être rapproché des travaux du groupe de H. Kim qui synthétise des nanofibres de carbones dopés à l'azote en faisant varier la quantité fer introduite dans les précurseurs de 0% à

20%[132]. Ils observent une augmentation de la quantité de sites CNx graphitiques, de la teneur en azote introduite dans le matériau et donc des performances électrochimiques avec l'augmentation de la teneur en fer introduite dans les précurseurs. Ils pensent que le fer ne joue pas le rôle de site actif mais qu'il permet de catalyser la formation de sites actifs.

Les travaux réalisés dans le cadre de la thèse de C. Castro [252] peuvent de nouveau être mentionnés ici. La synthèse de nanotube de carbone azotés obtenus par CVD à 850°C à partir de ferrocène et de toluène montrent la présence d'une phase de type nitrure de fer pour les matériaux obtenus avec 40% d'ammoniac alors qu'elle est absente de ceux obtenus sans ammoniac. D'autre part dans une autre étude, menée sur des nanotubes de carbone azotés obtenus par CVD à 800°C à partir de ferrocène et de pyridine contiennent plus de sites actifs CNx graphitiques et pyridiniques quand la quantité d'ammoniac dans la synthèse augmente [253]. Le lien entre la formation de nitrure de fer et la formation de sites actifs pour la réduction de O_2 est donc très probable.

La création de sites FeNx par l'intermédiaire du fer est une hypothèse soutenue et prouvée par plusieurs groupe de recherche[133,77,146]**.** Le site actif est formé à partir du précurseur de fer, quelle que soit sa forme initiale, pendant une étape impliquant des conditions de haute température en présence d'un précurseur de carbone et d'azote ce qui est le cas dans les synthèses de nos matériaux.

Par ailleurs, la conductivité du matériau peut avoir un impact sur les performances électrochimiques observées pour le matériau sans fer. Si le matériau n'est pas suffisamment conducteur, l'activité électrochimique peut être faible même si ce dernier contient des sites actifs pour la réduction de O_2. Par exemple, un mélange de noir de carbone et d'un nitrure de carbone (C_3N_4) recuit à différentes températures sous hélium montre que l'activité en réduction de O_2 en milieu acide est d'autant meilleur que la température de recuit augmente (jusqu'à 1000°C). Pour une température de 800°C le potentiel de départ est de 0,70V *vs.* ENH alors qu'à 600°C il est seulement de 0,5 V *vs*. ENH [254]. Pourtant les analyses XPS des deux matériaux obtenus à 600°C et à 800°C, montrent la présence majoritaire de sites CNx pyridiniques et graphitiques en même proportions et une quantité d'azote équivalente dans les deux matériaux. Les améliorations électrochimiques sont dans ce cas dues entre autres à l'amélioration de la conductivité du matériau lors de l'augmentation de la température de recuit.
Dans notre cas, le matériau sans fer est obtenu avec une valeur de R_{NH3} plutôt faible. La température de réaction dans ce cas n'est peut-être pas suffisamment élevée pour induire un phénomène de graphitisation et rendre le matériau conducteur. En effet, la graphitisation du carbone commence à des températures élevées de plus de 2000°C quand il n'y a pas de fer présent dans le milieu [255,256].

Dans la partie suivante nous présentons des études sur l'effet d'un traitement thermique sous ammoniac réalisé sur des matériaux bruts dont nous disposons de quantités suffisantes. Ces traitements sont susceptibles d'améliorer l'activité en réduction de O_2.

III.3 / Traitement thermique sous ammoniac des matériaux bruts

Comme il a été évoqué dans le chapitre bibliographique, une avancée notable a pu avoir lieu à partir des années 1970 grâce au travail de l'équipe de H. Jahnke [72] puis de l'équipe de E. Yeager [257]. Ils montrent que des traitements thermiques effectués sous atmosphère inerte permettent d'améliorer la stabilité et les performances électrochimiques de catalyseurs à base de macrocycles tétra-azotés de métaux de transition jusqu'à lors très instable en milieu acide. Aujourd'hui, il apparait qu'une étape de traitement thermique à haute température (supérieure à 800°C) sous différentes atmosphères ; neutre (Ar, N_2) ou réductrice (H_2, NH_3), est essentielle pour l'obtention d'électrocatalyseurs Fe/C/N performants et stable vis-à-vis de la réduction de O_2 en milieu acide [19,104,122,258–260]. Dans le but d'augmenter les performances électrocatalytiques de nos matériaux bruts, des traitements thermiques (ou recuits) post synthèse ont été réalisés, principalement sous ammoniac. La caractérisation et les performances électrochimiques de ces matériaux recuits sont présentés dans cette dernière partie.

III.3.1 / Montage et conditions expérimentales du recuit thermique

III.3.1.1 / Montage et protocole expérimental du recuit thermique

Les traitements thermiques sont réalisés à l'aide d'un four tubulaire. Une photographie du montage utilisé est donnée en Figure III. 24 ci-dessous.

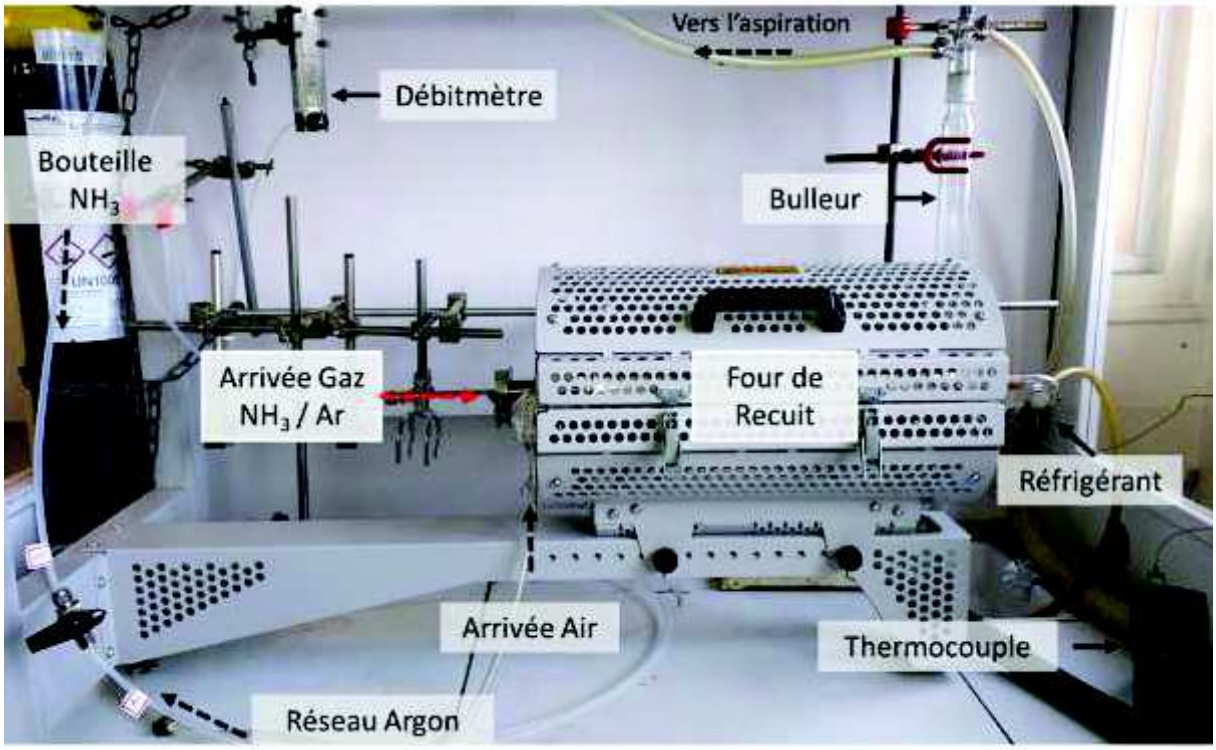


Figure III. 24 : Photographie du montage du four de recuit.

Le protocole est le suivant, une quantité de poudre, déterminée précisément par pesée, est introduite dans un creuset en alumine. Le creuset est ensuite introduit dans le réacteur : un tube en quartz, lui-même placé au centre du four tubulaire. Ce dernier ne chauffe pas de manière homogène sur toute sa longueur. Il est donc important de positionner le creuset bien au centre de la zone isotherme (Figure III. 25). Un thermocouple est installé proche du réacteur dans la zone isotherme pour vérifier sa température.

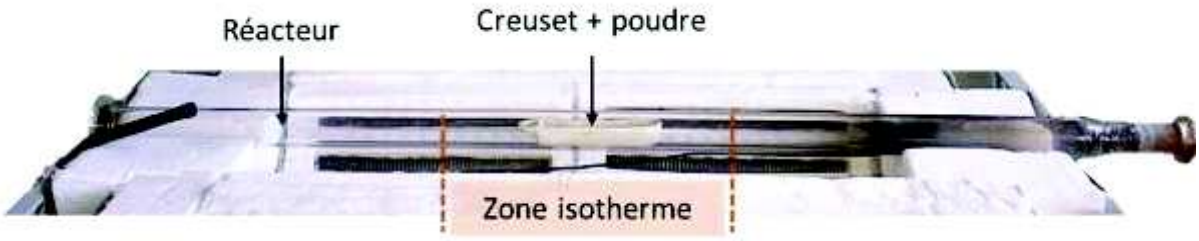


Figure III. 25 : Photographie et réacteur en quartz contenant le creuset et la poudre à recuire déposé dans la zone isotherme du four tubulaire.

L'entrée du réacteur est reliée à la voix d'arrivée des gaz (NH_3 ou argon) dont les débits sont régulés par un débitmètre à bille préalablement étalonné. En sortie, le réacteur est relié à un réfrigérant, au bout duquel un bulleur rempli d'acétone est raccordé. Il permet d'évaluer l'étanchéité du montage.
La première étape avant le recuit consiste à lancer un balayage sous ammoniac à température ambiante pendant 20 minutes à 0,2 l/min afin de purger le réacteur, d'un volume d'environ 0,2 litres, pour éliminer les gaz qui s'y trouvent avant l'introduction de l'ammoniac ce qui assure la saturation totale en gaz réactif dans le réacteur. Par la suite, on déclenche en même temps la chauffe du four et le chronomètre. La température est lue sur le thermocouple et un suivi de température est effectué. Quand le thermocouple atteint la valeur de température de recuit choisie, le recuit en lui-même commence. A la fin du recuit, le réacteur est refroidi en envoyant de l'air dans le four. Lorsque la température passe en dessous de 150°C, le flux d'ammoniac est remplacé par de l'argon. Le réacteur est ensuite balayé à l'argon pendant 30 minutes à 0,2 l/min afin d'évacuer le reste d'ammoniac et les gaz éventuellement adsorbés sur les parois du four, sur le creuset et sur la poudre. Ensuite, on procède à l'ouverture du four pour récupérer le creuset et peser la masse de matériau recuit afin d'évaluer le pourcentage de perte de masse.

III.3.1.2 / Choix des conditions de recuits

Le four tubulaire permet de régler plusieurs paramètres de chauffe comme : la température de palier pouvant monter au maximum à 1200°C, la vitesse de chauffe jusqu'à 50°C/min et le temps de recuit une fois le palier de température atteint.

Pour choisir les conditions de recuit nous nous sommes basés sur la littérature [123,147,151,261] et notamment sur des études réalisées par le groupe de J-P. Dodelet. Ils réalisent sur des noirs de carbone imprégnés avec de l'acétate de fer II des recuits sous ammoniac en faisant varier la température entre 900 et 1000°C et pour chaque température, le temps de recuit entre 0 et 100 minutes. Ces études montrent, qu'à partir de 10 minutes de temps de recuit, que la température et que le temps additionnel a une très faible influence sur l'activité en réduction de O_2 de l'électrocatalyseur[123].

Le même résultat est obtenu sur d'autres catalyseurs à base de porphyrines de fer recuits sous ammoniac à 950°C[147]. Dans ces deux études, le montage utilisé permet d'introduire le creuset dans le four après que la température ciblée ait été atteinte et soit stabilisée. Les débits de gaz généralement utilisés se situent entre 0,05 et 0,20 l/min et dépendent du volume du réacteur et du temps de recuit.

Dans notre cas, le creuset est introduit dans le four dès le début, à température ambiante. Le matériau va donc être soumis à une montée en température. Il est donc nécessaire de choisir une vitesse de montée en température élevée afin que le matériau puisse atteindre la température cible le plus vite possible. En plus de cela, s'ajoute le fait que le recuit sous ammoniac entraine une perte de masse d'autant plus grande que la température et le temps de recuit augmentent et comme nous l'avons déjà mentionné plusieurs fois la quantité de matériau disponible est parfois limitée.

Pour ces raisons nous avons choisi de travailler à **900°C et pendant 12 minutes avec une vitesse de montée en température de 50°C/minutes**. Par ailleurs, le débit utilisé est de **0,2 l/min** ce qui permet de remplacer entièrement tout le volume du réacteur en une minute.

III.3.2 / Caractérisations physico-chimiques des matériaux après le traitement thermique sous ammoniac

III.3.2.1 / Réactivité de l'ammoniac sur les matériaux à base de Fe/C/N

Pour comprendre et analyser les résultats de caractérisation des matériaux recuits sous ammoniac, il est nécessaire de connaitre l'effet de l'ammoniac sur les matériaux et quelles modifications il peut entrainer sur ces derniers. Il est nécessaire d'évoquer les réactions chimiques possibles entre l'ammoniac et les autres éléments présents dans le matériau.

L'ammoniac peut réagir avec les espèces à base de fer, avec le carbone et avec les groupements fonctionnels à la surface du matériau[151].

Le fer catalyse la décomposition de l'ammoniac à des températures supérieures à 725°C selon la réaction suivante (1)[262] . La présence de fer au contact de l'ammoniac forme du nitrure de fer dont la stœchiométrie varie en fonction de la température et de la quantité d'ammoniac [222].

$$2x\ Fe + 2\ NH_3 \leftrightarrow 2\ Fe_xN + 3\ H_2 \qquad (1)$$

Le nitrure de fer peut ensuite se décomposer en fer et en diazote selon la réaction (2) :

$$2\ Fe_xN \leftrightarrow 2x\ Fe + N_2 \qquad (2)$$

Par ailleurs, l'ammoniac peut se décomposer sans catalyseur. La décomposition thermique de l'ammoniac peut produire un mélange de dihydrogène et du diazote et passe par la formation d'hydrazine comme intermédiaire réactionnel [263] dont la réaction est la suivante (3) :

$$2\ NH_3 \rightarrow N_2H_4 + H_2 \rightarrow N_2 + 3\ H_2 \qquad (3)$$

En fonction de la quantité de fer et de la phase de fer, une partie de l'ammoniac peut se décomposer selon l'équation (3). L'ammoniac restant peut aussi réagir avec le carbone. Les réactions de corrosion du carbone par l'ammoniac sont données ci-dessous (4) et (5). En fonction de l'organisation structurale du carbone, la vitesse de corrosion du carbone par l'ammoniac est différent : le carbone désordonnée réagit beaucoup plus vite avec l'ammoniac que le carbone ordonné[264,265].

$$C_{solide} + NH_3 \rightarrow HCN + H_2 \qquad (4)$$

$$C_{solide} + 2\,H_2 \rightarrow CH_4 \qquad (5)$$

Ces réactions (4) et (5) consomment de l'ammoniac et du carbone et impliquent une augmentation de la surface spécifique de la phase carbonée.

Enfin, l'ammoniac peut réagir avec les groupements présents en surface du matériaux[266] et notamment avec les groupement à base d'oxygène pour former différents type de de groupements selon les réactions (6) et (7) ou des sites actifs selon la réaction (8) à haute température. Nous avons vu dans le chapitre 2 que tous les matériaux contenaient une quantité non négligeable d'oxygène de surface et notamment des groupements alcools (R-OH) et des fonctions carboxylique (R_1R_2-C=O).

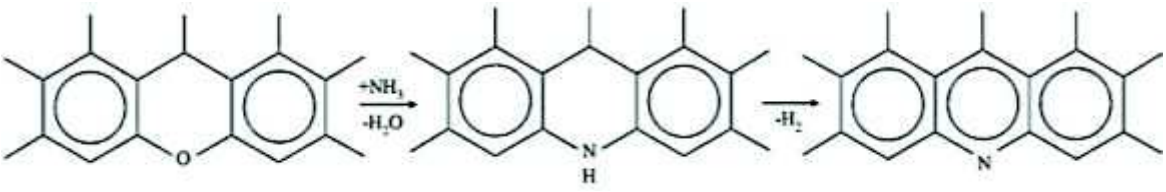
Si la surface du carbone contient de acides carboxyliques, le traitement sous ammoniac de fonctions carboxyliques peut former des sels d'ammoniums. Ces derniers peuvent être déshydratés thermiquement pour donner des fonction amines et nitriles selon la réaction (6) ci-dessous :

$$R - COOH + NH_3 \rightarrow R - COO^- NH_4^+ \rightarrow R - CO - NH_2 + H_2O \rightarrow R - C \equiv N + 2\,H_2O \qquad (6)$$

Les alcools peuvent aussi facilement former des amines par substitution du groupement R-OH selon l'équation (7) suivante :

$$R - OH + NH_3 \rightarrow R - NH_2 + H_2O \qquad (7)$$

Les éthers peuvent se déshydrater au contact de l'ammoniac à des température élevées pour donner des imines (R_1R_2-NH) puis des sites CNx pyridiniques selon l'équation (8) issue de la référence [267] :



(8)

Les analyses par XPS des matériaux bruts montrent qu'ils peuvent incorporer des fonctions amines, nitriles, nitros ou nitrosos. Certains de ces groupements peuvent former des fonctions amines par réduction (9) ou déshydratation (10) avec le dihydrogène formé par la décomposition de l'ammoniac.

$$R - CH_3 - C \equiv N + 2H_2 \rightarrow R - CH_3 - CH_2 - NH_2 \qquad (9)$$

$$R - NO_2 + 3H_2 \rightarrow R - NH_2 + 2H_2O \qquad (10)$$

Des traitements sous ammoniac à différentes températures réalisés sur des nanotubes de carbone oxydés[268] montrent la formation de groupements amides, imide, nitriles pour des températures inférieures à 300°C. Pour des températures entre 300°C et 500°C des sites d'azote pyridiniques se forment majoritairement. Au-dessus de 500°C des sites d'azote pyridiniques, pyrroliques et graphitiques qui se forment majoritairement. Les mêmes observations sont publiées sur le traitement sous ammoniac de graphène à 900°C [269].

A partir de 500°C [270], les sites d'azote pyrroliques et pyridiniques peuvent former des azotes de type graphitique par des réactions de condensation selon le schéma donné dans la Figure III. 26 ci-dessous.

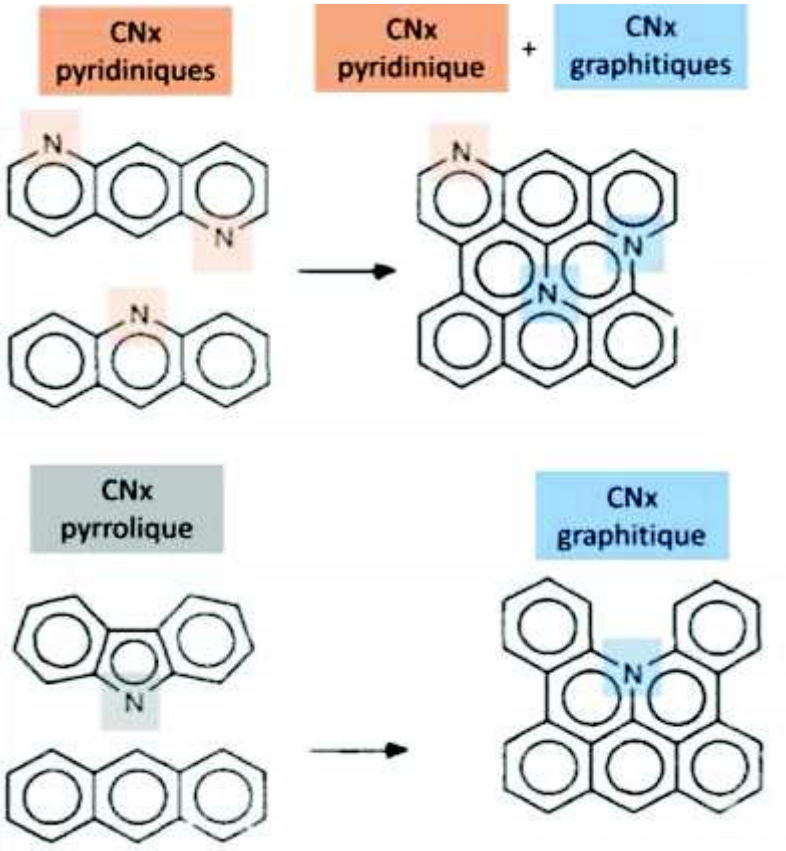


Figure III. 26 : Schématisation des réactions de condensation des azotes pyridiniques et pyrroliques [145].

Ainsi, un traitement sous ammoniac à haute température permet l'incorporation de sites actifs ou inactifs azotés dans la phase carbonée [123,214,264,271].

III.3.2.2 / Corrosion du carbone : perte de masse et surface spécifique des matériaux traités à l'ammoniac à 900°C

Conformément à ce qui est décrit dans la littérature [123,124,261], nous constatons des pertes de masses systématiques suite au recuit sous ammoniac (Figure III. 27). Le plus souvent elles sont comprises entre 30 et 45% et peuvent varier entre 15 et 80%.

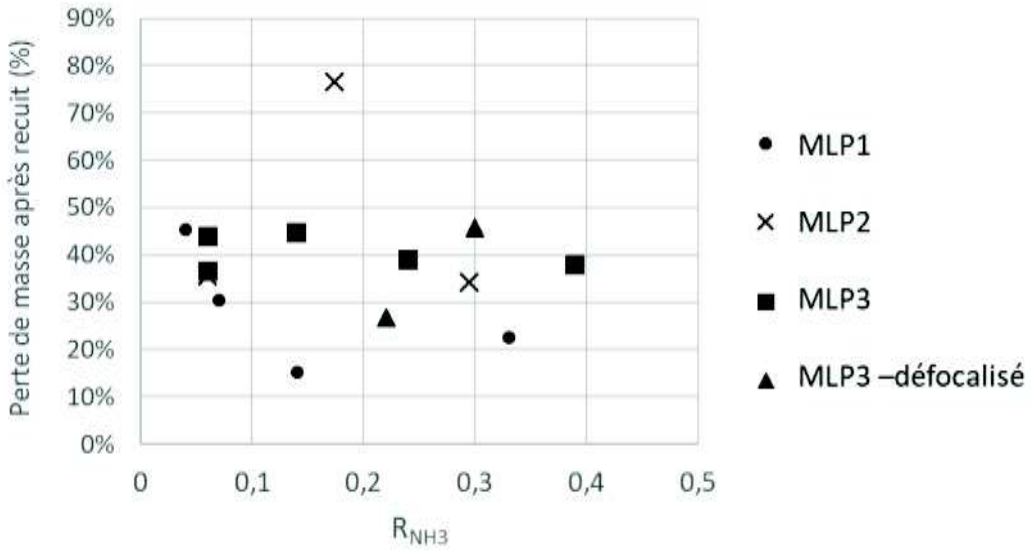


Figure III. 27 : Evolution du pourcentage de perte de masse suite au traitement thermique sous NH3 à 900°C en fonction du paramètre R_{NH3} pour les quatre matériaux synthétisés par pyrolyse laser.

L'observation des données de la Figure III. 27 suggère qu'il n'y pas de corrélation entre l'évolution de la perte de masse et le paramètre R_{NH3}. Ceci parait surprenant car la teneur en fer et l'organisation du carbone dans les matériaux évolue avec R_{NH3}.

Nous avons vu dans le chapitre 2 que plus R_{NH3} augmente plus la teneur en fer augmente dans le matériau. Comme nous l'avons évoqué, la présence de fer accélère la décomposition de l'ammoniac. Logiquement, plus il y a de fer, moins il y aurait d'ammoniac disponible pour corroder le carbone et provoquer une perte de masse.

De plus, nous avons aussi vu dans le chapitre 2 que plus R_{NH3} augmente et plus le carbone est organisé. La vitesse de corrosion du carbone par l'ammoniac est d'autant plus grande sur le carbone désorganisé. Comme les conditions de recuit sont les mêmes quel que soit le matériau, on aurait pu s'attendre à ce que les matériaux obtenus avec de fortes valeurs de R_{NH3} subissent une perte de masse plus faible. Ce résultat surprenant pourrait être le signe d'une teneur en carbone désorganisé différente d'une poudre à l'autre ou encore d'un problème de reproductibilité du recuit thermique.

Il se trouve que le seul paramètre qui change d'une expérience à l'autre est **la masse de matériau introduite dans le creuset**. Comme l'illustre la Figure III. 28 ci-dessous, le pourcentage de perte de masse, semble évoluer de façon monotone avec la masse de matériau introduite dans le creuset : plus la quantité initiale est faible et plus la perte de masse est élevée.

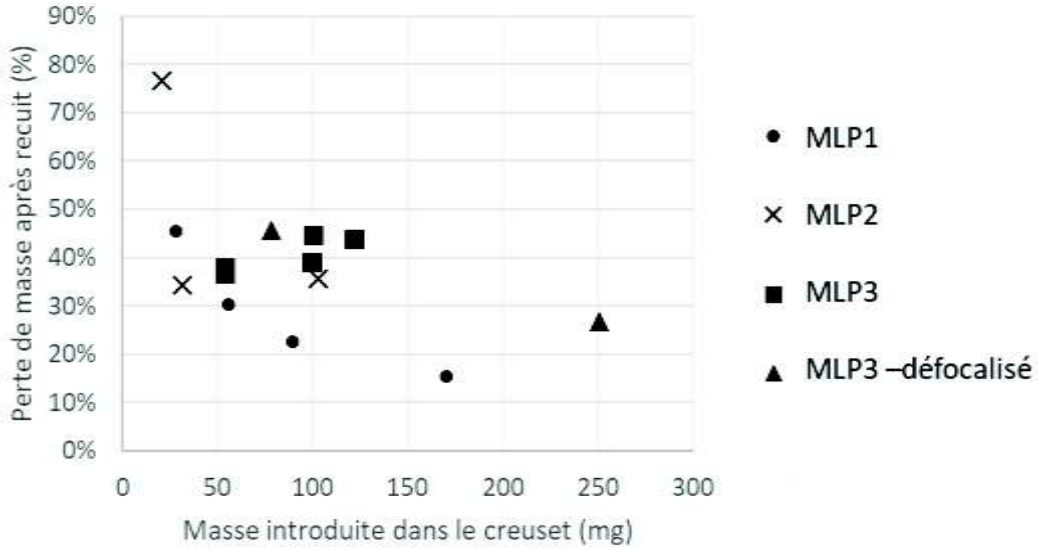


Figure III. 28 : Evolution de la perte de masse en fonction de la masse de départ introduite dans le creuset.

Ces tendances peuvent s'expliquer de la manière suivante, plus la quantité de matériau est importante et plus l'épaisseur de ce dernier dans le creuset est grande. Pour de grandes épaisseurs, il est possible que l'ammoniac mette plus de temps à diffuser dans tout le volume et les porosités du matériau. De la même manière, les gaz formés mettent eux aussi plus de temps aussi à s'échapper de l'épaisseur de matériau.

La perte de masse devrait impliquer une augmentation de la surface spécifique. Pour vérifier cela, des mesures de surfaces spécifiques ont été menées sur les matériaux recuits issus du MLP3. Les résultats sont donnés en fonction de la perte de masse dans la Figure III. 29 ci-dessous. Pour chacun des résultats, nous avons aussi reporté la surface spécifique du matériau brut correspondant (en noir).

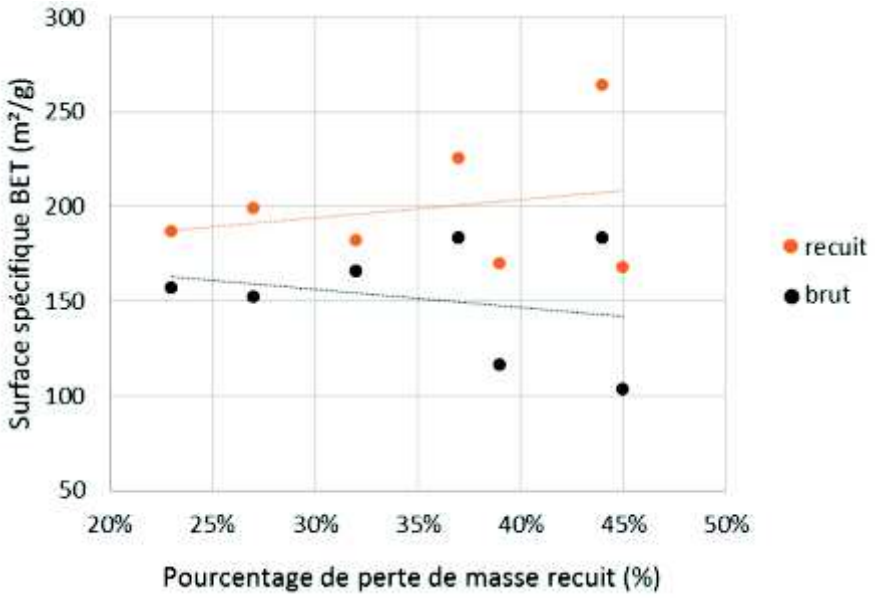


Figure III. 29 : Evolution de la surface spécifique des matériaux bruts et recuits issu du MLP3 en fonction du pourcentage de perte de masse.

La plupart des matériaux recuits ont une surface spécifique proche de **200 m²/g** et varie entre 170 et 260 m²/g. Ces valeurs sont légèrement supérieures (environ 50m²/g) aux surfaces spécifiques des matériaux équivalents non recuit.

Cette figure indique qu'il ne **semble pas y avoir de tendances claires concernant l'évolution de la surface spécifique en fonction du pourcentage de la perte de masse**. Ce résultat est surprenant car la perte de masse observée pendant le recuit, devrait impliquer une augmentation de la surface spécifique du matériau d'autant plus grande que la perte de masse est élevée [123]. Nous pouvons donc penser que la perte de masse ne concerne pas uniquement la corrosion du carbone ou encore soupçonner un problème de reproductibilité du recuit.

III.3.2.3 / Caractérisation de la phase de carbone des matériaux recuits à l'ammoniac par spectrométrie Raman

Habituellement le processus de graphitisation du carbone s'effectue dans des conditions de haute température supérieures à 2000°C [255,256]. Ce phénomène peut avoir lieu à plus basse température (< 800°C) quand il est catalysé par la présence de fer[217,272–274]. Par exemple, l'équipe de Krivoruchko a montré qu'il est possible de graphitiser des matrices de carbone obtenues par carbonisation d'alcool polyvinylique sous atmosphère de diazote à des température de 600 à 800°C[275].

Pour évaluer l'éventuelle modification de la graphitisation de nos matériaux qui serait induite par le recuit, des analyse Raman ont été conduites sur trois des matériaux recuits issu du MLP3. Les spectres Raman ainsi que les rapport I_{D1}/I_G obtenus après la déconvolution des spectres des matériaux avant et après le recuit sont présentés dans la Figure III. 30 suivante.

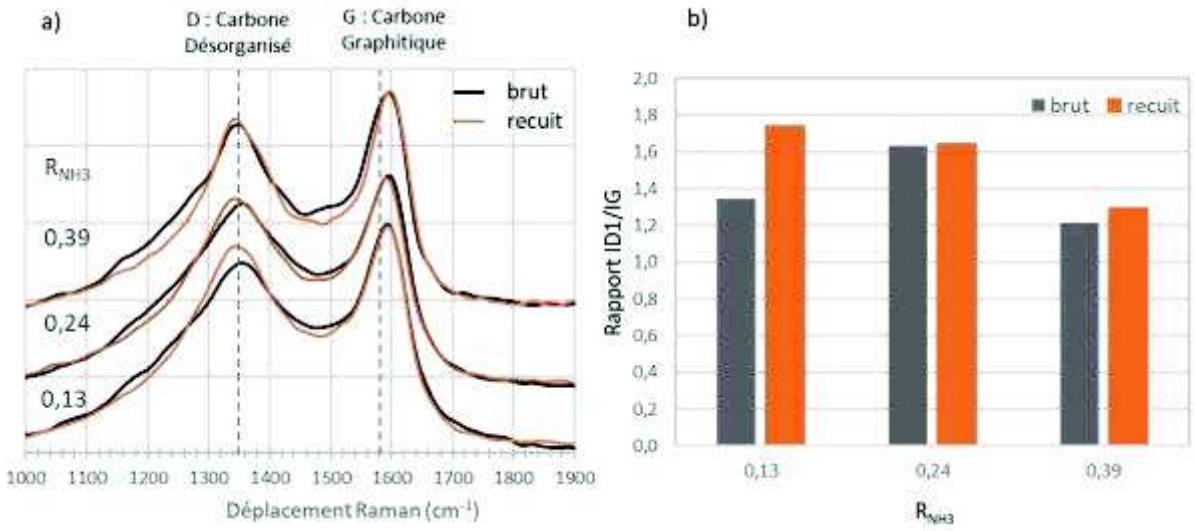


Figure III. 30 : a) Spectre Raman de poudre recuites superposées à leur équivalente brutes pour différentes valeurs de R_{NH3} sur les matériaux issus du MLP3.

Dans le cas de nos matériaux, le recuit sous ammoniac ne semble pas avoir un impact positif sur la graphitisation du carbone selon R_{NH3} (Figure III. 30). Pour les trois valeurs de R_{NH3}, le rapport I_{D1}/I_G augmente ou reste constant. Ce résultat nous indique donc que le carbone tend à se désorganiser suite au recuit thermique. Dans la littérature citée en début du paragraphe précédent, la modification des spectres Raman induisant une augmentation de l'organisation du carbone apparait à partir de

températures de 1000°C avec des temps de recuit de plusieurs heures. Le résultat que nous obtenons n'est pas très surprenant étant donné que la température de recuit n'est que de 900°C et le temps de recuit que nous avons choisis est court. Les modifications observées peuvent aussi être dues à l'inclusion d'atomes d'azote dans le réseau graphitique du carbone qui viendrait augmenter le nombre de défauts de ce dernier. Ceci est en accord avec une étude menée par Zhang sur du graphène dopé à l'azote. Celle-ci montre une évolution de l'organisation du carbone avec le rapport N/C : plus la quantité d'azote de surface augmente et plus le carbone du matériau se désorganise [276].

III.3.2.4 / Caractérisation de la phase de fer dans les matériaux recuits sous ammoniac par diffraction des rayons X

Afin de caractériser les phases de fer contenues dans les matériaux recuits sous ammoniac, des analyses de diffraction de rayons X ont été réalisées sur certains d'entre eux. La Figure III. 31 donne ainsi pour deux valeurs de R_{NH3}, les spectres de diffraction de poudres obtenues à partir du MLP3 avant et après recuit sous ammoniac.

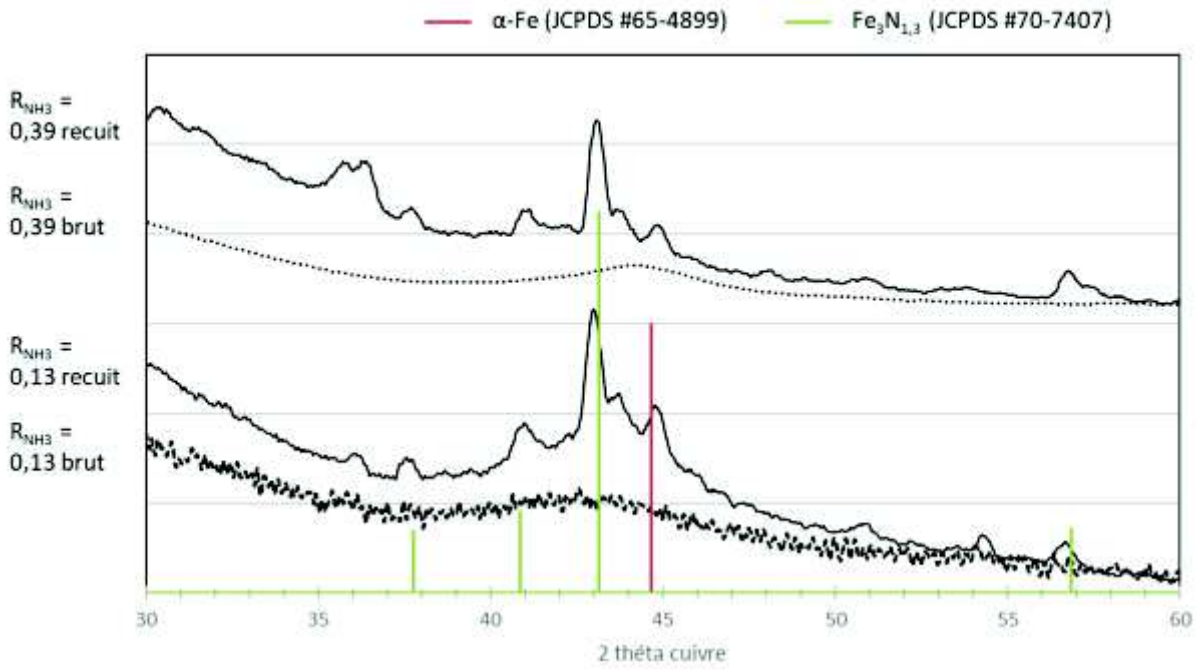


Figure III. 31 : Spectre DRX de deux poudres recuites obtenues avec le MLP3 à R_{NH3}= 0,13 et R_{NH3} = 0,39 et leurs homologues non recuits.

Les deux poudres recuites sont principalement constituées d'une phase de nitrure de fer de stœchiométrie $Fe_3N_{1,3}$ et d'une phase de α-Fe. Ces deux phases, qui ne se distinguent pas sur les matériaux bruts, deviennent observables suite au recuit qui permet de cristalliser les phases présentes et d'enrichir le fer en azote pour former la phase nitrure $Fe_3N_{1,3}$.

La Figure III. 32 donne le cliché MET du matériaux (issu du MLP3) à R_{NH3} = 0,39 avant et après le recuit sous ammoniac.

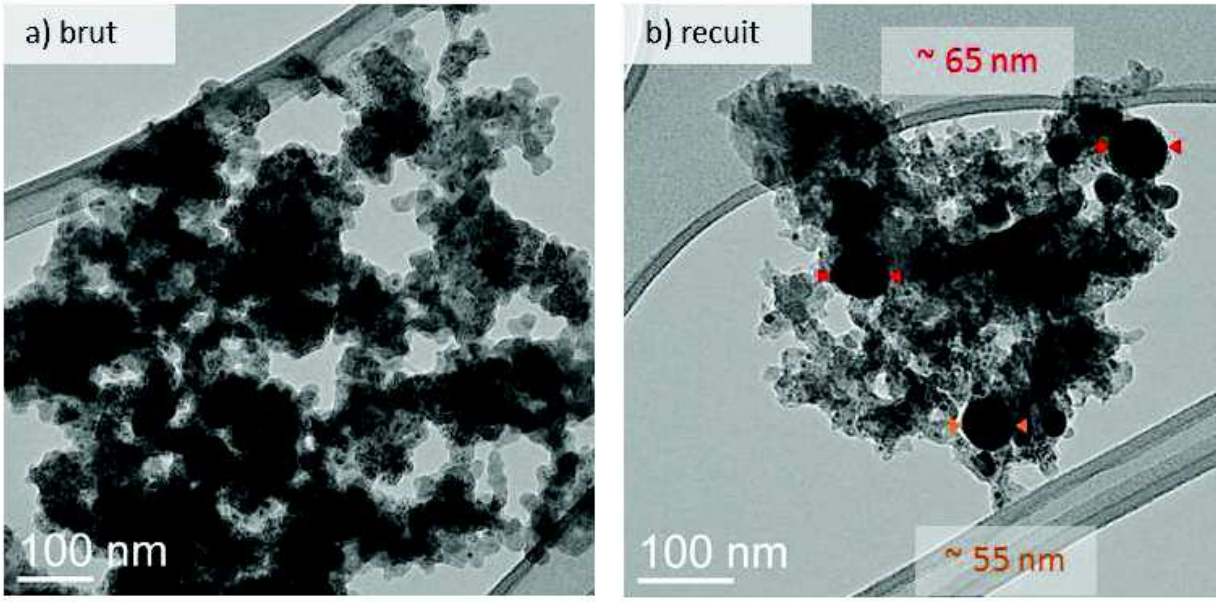


Figure III. 32 : Clichés MET du matériau issu du MLP3 à R_{NH3} = 0,39 brut et recuit.

Le cliché de la poudre recuite, montre la présence de grosses particules qui n'existent pas à l'origine. Il est probable que pendant le recuit, le fer passe par un état semi fondu qui lui permet de migrer pour former de plus grosses particules. La taille des cristallites à l'origine des pics de diffraction peuvent se calculer grâce à la formule de Scherrer [277]. Par ce calcul, les cristallites responsables du pic de diffraction le plus intense de la phase $Fe_3N_{1,3}$ (à environ 43°) ont un diamètre d'environ 70 nanomètre. Les grosses particules noires du cliché de droite correspondant à la poudre recuite ont des diamètres situés entre 55 et 65 nm. Ces dernières sont donc probablement à l'origine des pics de diffractions.

Pour récapituler, nous venons de voir que le recuit thermique sous ammoniac à 900°C induit une perte de masse systématique dans les matériaux et permet d'augmenter légèrement leur surface spécifique de 25% en moyenne. Il se forme au sein des matériaux, une phase de nitrure de fer ($Fe_3N_{1,3}$).

Dans la prochaine partie, nous nous intéressons aux performances électrochimiques des matériaux recuits sous ammoniac et à leur analyse de surface par XPS.

III.3.3 / Réponse électrochimique en réduction de O_2 des poudres traitées à 900°C sous ammoniac

III.3.2.1 / Réduction de l'oxygène sur les matériaux à base de sel de fer recuits sous ammoniac

Malgré les questions posées sur la reproductibilité du recuit sous ammoniac tel que nous le réalisons nous avons évalué pour certains matériaux les performances électrochimiques après celui-ci. Elles sont évaluées de la même manière que dans les parties précédentes sur des séries de matériaux préparés à partir de sel de fer (MLP2 et MLP3) et recuit à 900°C sous ammoniac. Les mesures sont effectuées directement sur des électrodes poreuses par voltampérométrie cyclique à 5mV/s en milieu $HCLO_4$ 1M.

La Figure III. 33 regroupe les réponses électrochimiques de deux séries de matériaux recuits (MLP2 en a et MLP3 en b) pour différentes valeurs de R_{NH3} dont le courant est pondéré par la masse de matériaux sur l'électrode après électrochimie. A côté de chacune de ses figure, nous avons reporté la surtension, η , des matériaux brut et recuit en fonction de R_{NH3}.

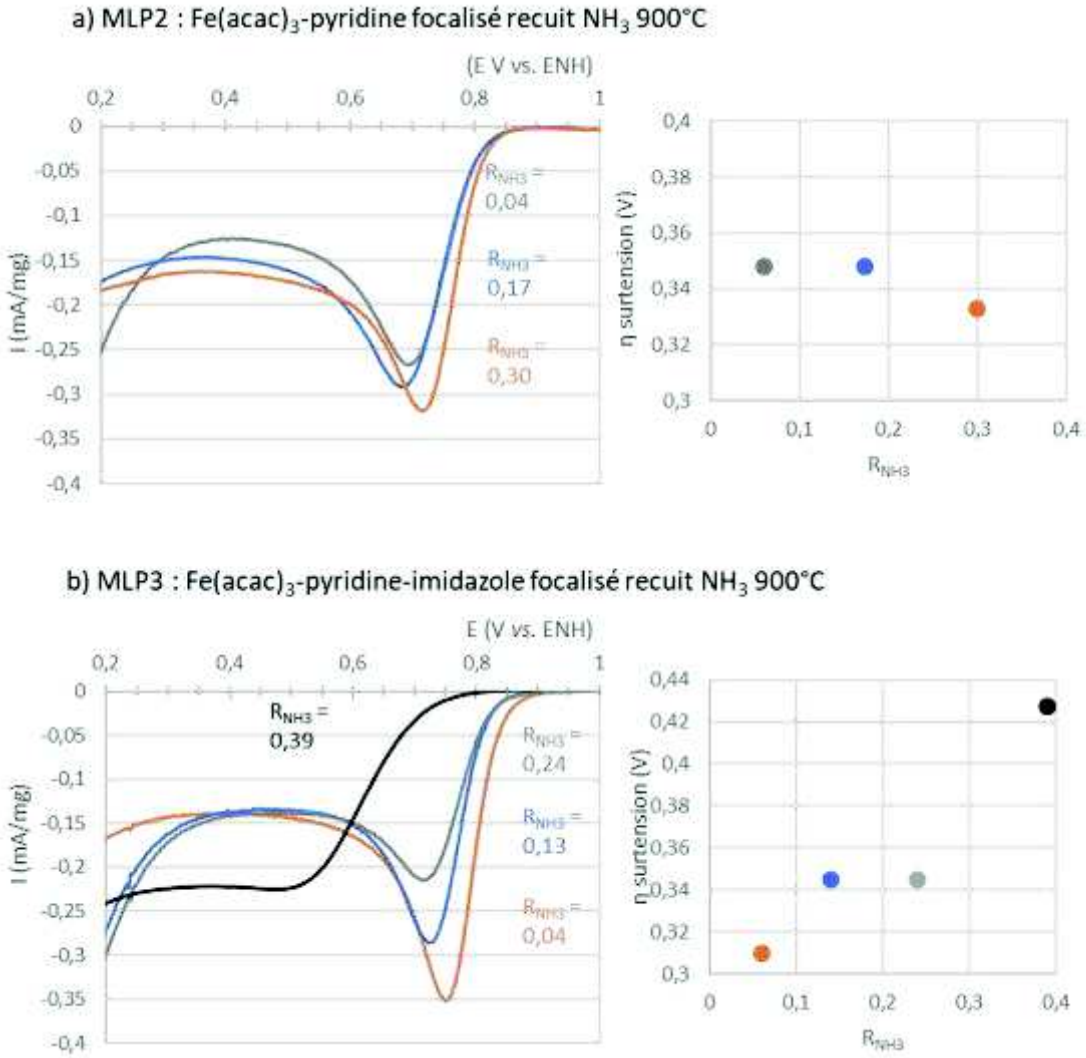


Figure III. 33 : Voltampérogrammes (O_2-Ar, $HClO_4$ 1M 5mV/s) et surtension en fonction du paramètre R_{NH3} pour les trois matériaux à base de sel de fer recuits sous ammoniac à 900°C sur des électrodes dont le chargement est de a) MLP2 - 2,42 ; 2,80 et 2,80 mg/cm² pour les poudre à RNH3 = 0,04 ; 0,17 et 0,30 et b) MLP3 - 2,84 ; 2,80 ; 2,62 et 2,68 mg/cm² pour les poudres à RNH3 = 0,04 ; 0,13 ; 0,24 et 0,39

Les tendances concernant l'évolution des performances électrochimiques et le paramètre R_{NH3} ne sont pas les mêmes pour les deux séries de matériaux recuits.

Pour la série de matériaux a) issu du MLP2, l'évolution des performances semble être indépendante de la valeur de R_{NH3}. Les surtensions sont quasi toutes équivalentes pour les trois valeurs de R_{NH3} considérées et se situent entre 0,33 et 0,35 V. Pour la série de matériaux b), issu du MLP3, plus R_{NH3} est faible, meilleures sont les performances électrochimiques et plus la surtension diminue. Elle diminue de 0,08 V quand R_{NH3} passe de 0,39 à 0,24, puis reste constant pour R_{NH3} = 0,13 et R_{NH3} = 0,24 et diminue encore de 0,04 V pour R_{NH3}= 0,04. Pour cette série de matériaux, nous observons des tendances inverses à celles observées sur les matériaux bruts (*i.e.* quand R_{NH3} augmente les

performances diminuent voir Figure III. 19). Ceci suggère, le recuit serait plus efficace sur les matériaux obtenus avec de faibles valeurs de R_{NH3}. Cependant, comme nous l'avons évoqué, nous suspectons des problèmes de reproductibilité qui peuvent fausser les tendances observées.

Les analyses par XPS de certains des matériaux traités sous ammoniac à 900°C sont présentées dans le paragraphe suivant.

III.3.2.2 / Analyses de spectres N1s en XPS et corrélation avec les réponses électrochimiques

La Figure III. 34 regroupe les données concernant les matériaux recuits préparés à partir des milieux MLP2 et MLP3, pour deux valeurs de R_{NH3}. On y trouve d'une part la réponse électrochimique des matériaux recuits et leur équivalent non recuits et d'autre part les spectres N1s correspondants obtenus après électrochimie pour les recuits et avant électrochimie pour les bruts. Dans tous les matériaux recuits, la quantité d'azote de surface est comprise entre 2,2% et 3,8% atomique et fait l'objet de la partie (III.3.2.3) qui suit.

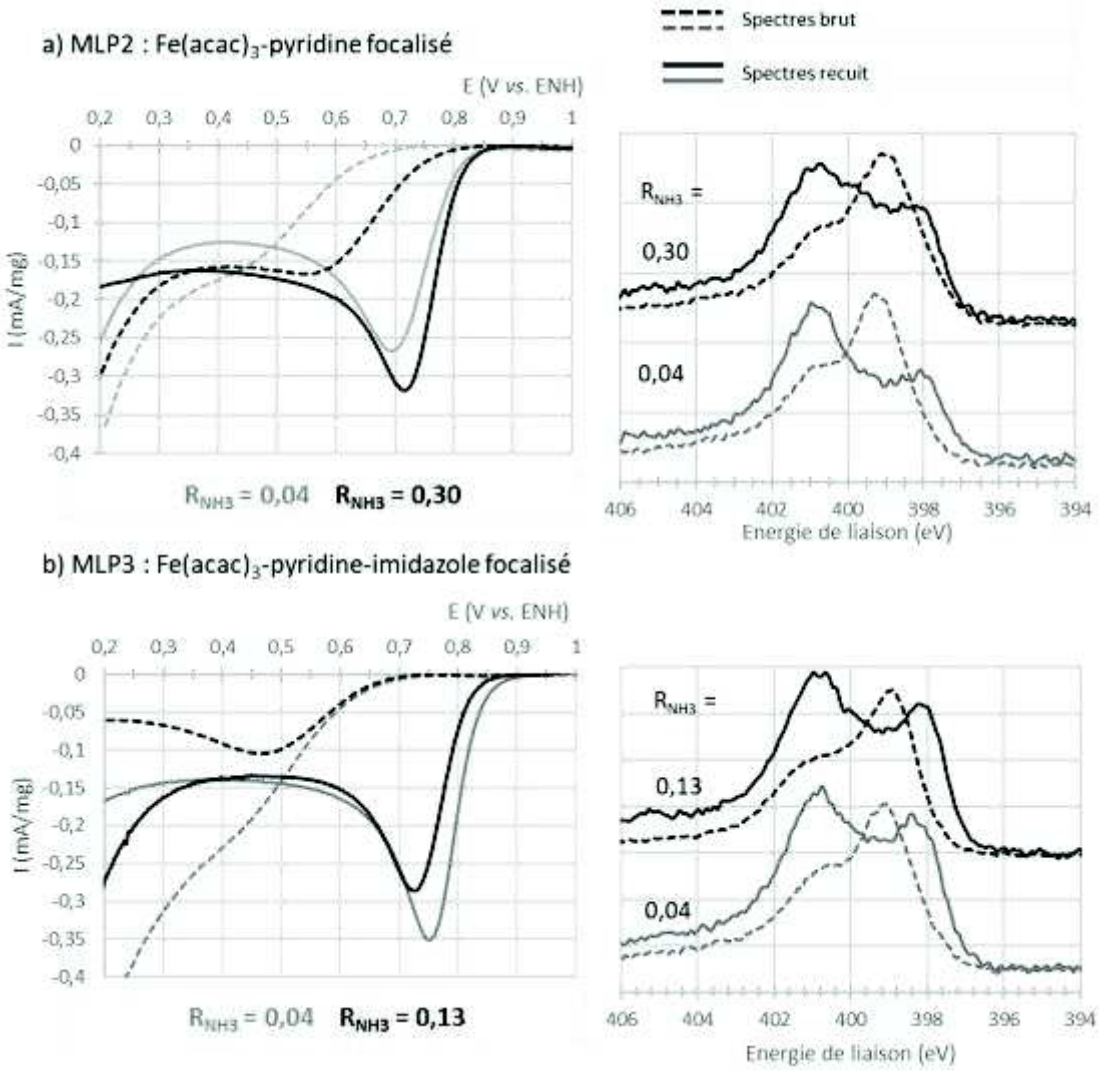


Figure III. 34 : *A gauche* : Voltampérogrammes (O_2-Ar, 5mV/s, HCLO4 1M) des poudres brutes et recuites à pour les matériaux issus des MLP2 a) et MLP3 b) pour deux valeurs de R_{NH3} a) R_{NH3} = 0,04 brut (2,1 mg/cm²) et recuite

(2,9 mg/cm²) - R_{NH3} = 0,30 brut (4,1 mg/cm²) et recuite (2,6 mg/cm²) b) R_{NH3} = 0,04 brut (2,3 mg/cm²) et recuite (2,4 mg/cm²)- R_{NH3} = 0,13 brut : (2,7 mg/cm²) et recuite (2,8 mg/cm²) *A droite* : Spectre N1s correspondants

La Figure III. 34 montre **une amélioration systématique des performances électrochimiques des matériaux suite au recuit sous ammoniac**. Dans tous le cas la surtension diminue d'une valeur située entre 0,10 et 0,20 V quand le matériau est recuit.

Après le recuit, les spectres N1s changent totalement d'aspect et se ressemblent tous beaucoup. Ils sont composés de deux maximas relatifs qui se différencient bien l'un de l'autre et qui sont centrés respectivement à **400,8 eV et à 398,3 eV.** A ces niveaux d'énergie, les spectres des matériaux bruts ont des intensités relatives beaucoup moins importante.

Afin de pouvoir comparer les spectres des matériaux recuits, nous les avons tous superposés dans la Figure III. 35.

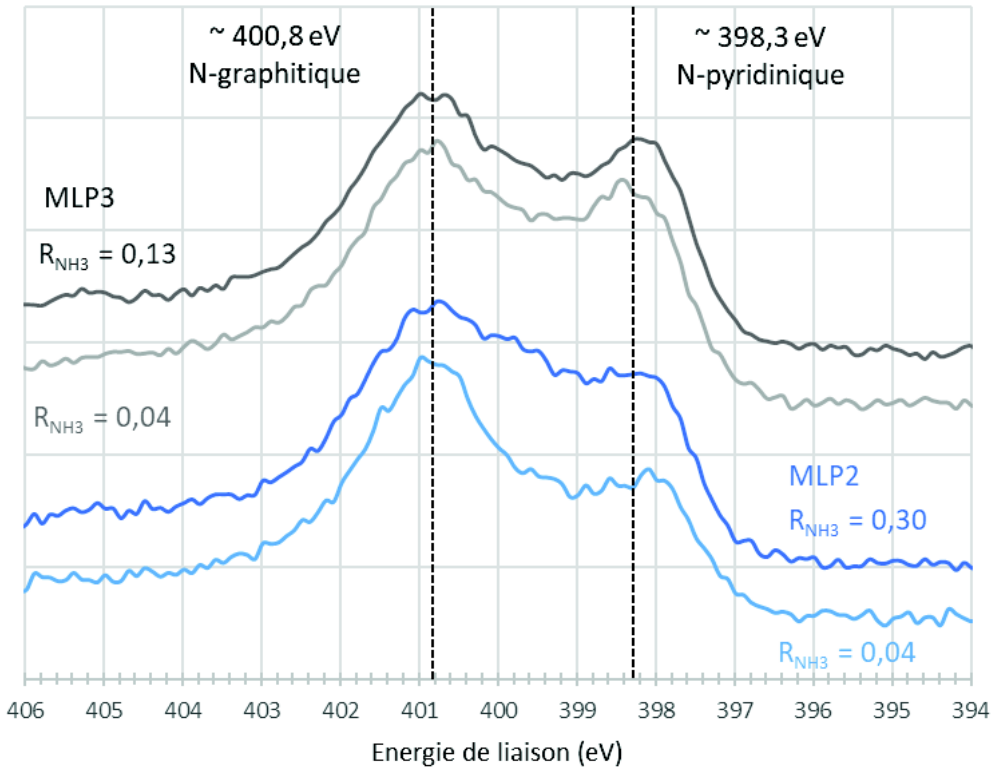


Figure III. 35 : Spectres N1s des poudres recuites sous ammoniac à 900°C après électrochimie.

Cette figure montre que dans tous les cas, les spectres N1s ont tous une composante majoritaire à environ 400,8 eV avec un maxima secondaire à 398,3 eV. Ils sont respectivement attribués aux azotes graphitiques et pyridiniques. La présence de ces deux types de sites actifs expliquerait l'amélioration des performances électrochimiques suite au recuit.

Dans le paragraphe suivant nous présentons les résultats d'analyses semi-quantitatives issues des analyses XPS.

III.3.2.3 / Quantification atomique et rapport N/C

Les quantifications atomiques des éléments présent dans les poudres brutes et recuites sont présentées dans la Figure III. 36 avec notamment, le fer, l'azote et le rapport N/C.

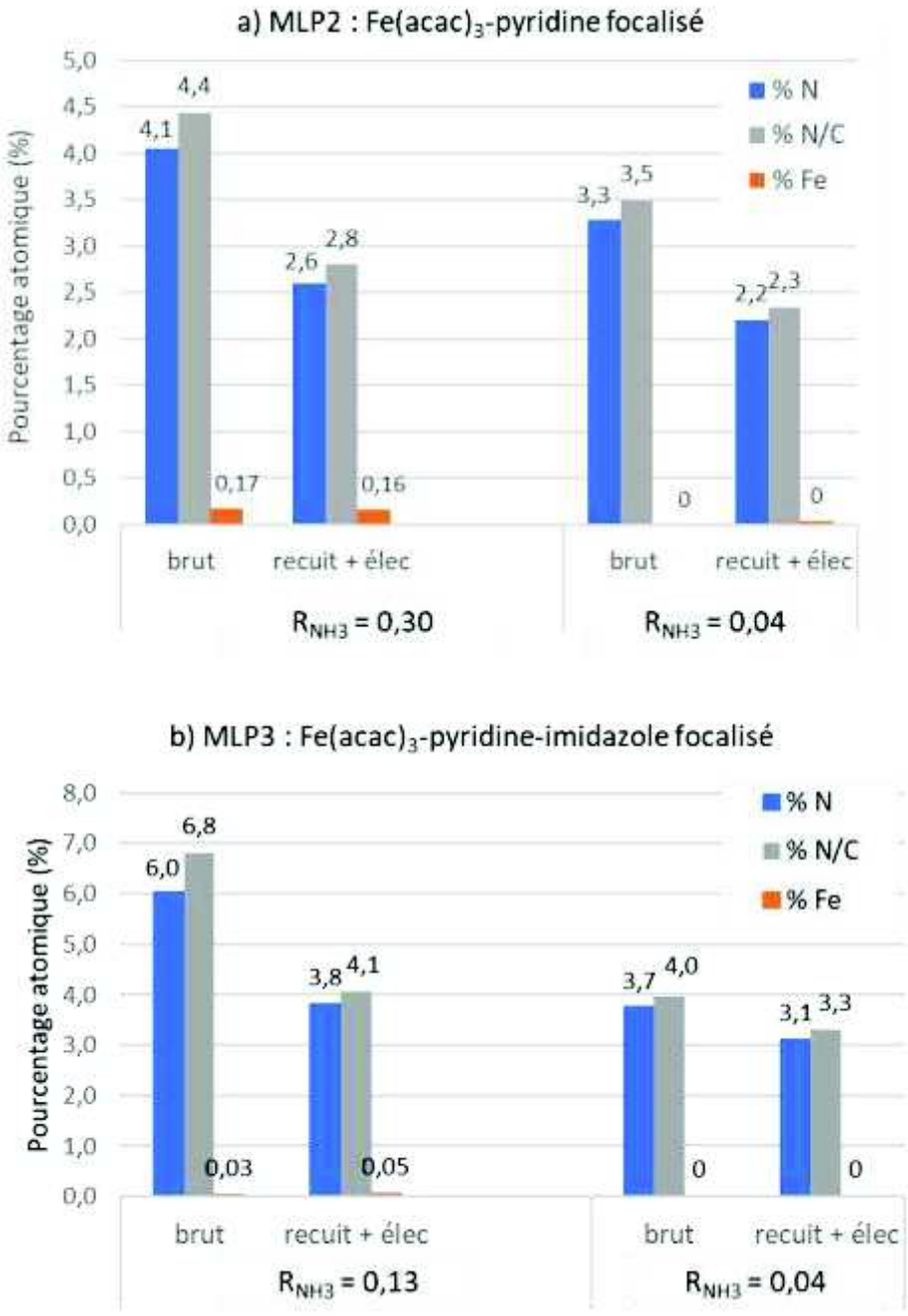


Figure III. 36 : Quantification atomique en azote, en fer et rapport N/C issu des spectres XPS de la Figure III. 35

D'une part, ces résultats nous informent que quand le fer est détecté, les évolutions sont faibles. D'autre part, pour les quatre matériaux, la quantité en azote et le rapport N/C diminuent à la suite du recuit thermique.

Ce résultat est surprenant car malgré la diminution du pourcentage d'azote, les performances électrochimiques s'améliorent fortement suite au recuit.

La perte d'azote peut concerner l'élimination de sites azotés inactifs pour la réduction de O_2 qui seraient instables à la température de recuit [268]. En effet la plupart des groupements de surface (amines et nitriles) commencent à se décomposer à partir de 300°C.

Il est possible qu'en plus de la perte de sites azotés inactifs, des sites supplémentaires actifs soient formés par le traitement thermique. Dans ce scénario, la quantité d'azote perdue suite à la destruction de sites inactifs serait supérieure à celle gagnée par la création de sites actifs suite au recuit, menant à une diminution globale de la teneur en azote. Enfin il est aussi possible qu'il n'y ait pas de création de nouveau sites et que ce soit les sites azotés déjà présent dans le matériau brut qui se transforment pendant le traitement thermique en sites plus actifs pour la réduction de O_2. En effet plusieurs articles portant sur l'étude de nanotubes de carbone azotés ou sur des résidus carbonés obtenus après des traitements thermiques en dessous de 1000°C prouvent que les sites pyrroliques et les sites CNx pyridiniques, peuvent se transformer en sites graphitiques selon des réactions de condensations données en Figure III. 26 [270] .

Finalement, un recuit thermique sous ammoniac à 900°C améliore fortement les performances électrochimiques des matériaux via une diminution de la surtension comprise entre 100 et 200 mV par rapport à leur homologue non recuit. L'amélioration des performances électrochimiques n'est vraisemblablement pas liée à une amélioration de la graphitisation et donc de la conductivité du matériau vus les résultats Raman. L'amélioration de l'activité électrochimique serait donc plutôt liée à la présence d'une plus grande proportion de sites actifs CNx graphitiques et pyridiniques par rapport aux matériaux brut.

III.4 / Conclusion

Dans ce chapitre et le chapitre précédent, nous avons réalisé la synthèse et la caractérisation de matériaux à base de carbone, d'azote et de fer obtenus par pyrolyse laser. Les conclusions menées dans le chapitre II nous indiquent que les matériaux suivent une tendance monotone quels que soient les conditions de synthèse et les mélanges précurseurs de départ en fonction du paramètre R_{NH3} (la fraction volumique d'ammoniac introduite dans la synthèse). Les analyses XPS suggèrent que plus le paramètre R_{NH3} est élevé et plus le matériau formé contient une quantité importante d'une phase de type nitrure de fer alors que pour les faibles valeurs de R_{NH3} c'est plutôt la formation d'une phase carbure de fer qui est favorisée.

Dans ce chapitre, nous avons vu que les matériaux bruts synthétisés avec de fortes valeurs de R_{NH3} sont de bien meilleurs électrocatalyseurs pour la réduction de l'oxygène que leurs équivalents à faible valeur de R_{NH3}. D'une part, l'amélioration de la graphitisation et donc de la conductivité du matériau quand R_{NH3} augmente pourrait contribuer à l'augmentation des performances électrochimiques. D'autre part, la formation de la phase de nitrure de fer favorisée à haute valeur de R_{NH3} ($Fe_3N_{1,3}$) pourrait permettre la croissance d'un réseau carbone-azote contenant des sites CNx actif en réduction de O_2 et/ou permettre l'incorporation de sites FeNx. Alors qu'à faible valeur de R_{NH3}, la phase de carbure de fer Fe_3C préférablement formée ne contribuerait pas à la formation de sites actifs de types CNx. Il faut cependant noter que des publications récentes font état de l'activité en réduction de O_2 de particules de carbure de fer Fe_3C encapsulées dans une coquille de carbone [244,278], ce qui vraisemblablement ne se produit pas dans nos matériaux compte tenu de la faible activité enregistrée à faibles valeurs de R_{NH3}.

Des matériaux synthétisés sans fer se révèlent très faiblement actifs ce qui confirme l'importance de la présence du fer dans les précurseurs vis-à-vis de la formation de matériaux actifs en réduction de O_2.

Finalement le traitement thermique sous ammoniac à 900°C des matériaux bruts permettent d'améliorer de manière significative l'activité électrochimique des matériaux et d'arriver à de faibles surtensions de l'ordre de 0,35 à 0,40 V. L'amélioration due au traitement thermique est systématique quel que soit le matériau brut traité. Cependant l'analyse de l'ampleur de cette amélioration en fonction des caractéristiques du matériau brut n'est pas possible à ce stade car le recuit dans les conditions utilisées souffre vraisemblablement d'un problème de reproductibilité.

Tous les résultats rapportés dans ce chapitre ont été obtenus dans des conditions compliquées par le fait que les matériaux les plus actifs sont produits en très faibles quantités avec des teneurs en fer initiales élevées. Ceci nous a limité dans l'étude des recuits de ce type de matériau. Ainsi, les matériaux recuits sont pour l'essentiel des matériaux synthétisés à faible valeur de R_{NH3} pour lesquels la production, sans être très importante, nous a cependant permis d'établir l'effet positif du traitement thermique vis-à-vis de l'activité en réduction de O_2. Il ne faut cependant pas oublier que les recuits conduisent à des pertes de masses importantes qui limite la quantité de matériau *in fine* récupérée.

Ces difficultés nous ont conduit à modifier la composition des milieux liquides précurseurs utilisés dans nos synthèses afin d'obtenir des taux de production plus élevés. Comme nous allons le voir dans le chapitre IV cette stratégie s'est révélée efficace et nous a permis de confirmer les tendances établies concernant le lien entre le paramètre R_{NH3} et l'activité en réduction de O_2, ainsi que d'approfondir l'étude des recuits et de leurs effets.

Chapitre IV : Nouveaux matériaux Fe/C/N synthétisés par pyrolyse laser : Etude électrochimique et analyses par XPS des matériaux bruts et recuits à haute température

Ce dernier chapitre concerne l'utilisation de nouveaux milieux liquides précurseurs (MLP) pour la synthèse de matériaux Fe/C/N et C/N par pyrolyse laser. Ces nouvelles synthèses ont pour but d'obtenir de plus grandes quantité de matériaux pour effectuer des recuits thermiques de manière systématique.

La première partie de ce chapitre concerne la description des conditions de synthèse et les principales caractéristiques physico-chimiques des matériaux bruts en fonction du paramètre R_{NH3}.

Une deuxième partie est consacrée à l'étude des performances électrochimiques vis à vis de la réduction de l'oxygène des matériaux Fe/C/N bruts et certains de leurs équivalents sans fer. Des analyses systématiques par XPS permettent de tenter de relier l'activité électrochimique aux sites azotés incorporés dans le matériau.

Ces nouveaux matériaux ayant été obtenus en quantité largement supérieures, comparées aux matériaux étudiés dans les chapitres précédents. Nous avons pu réaliser des recuits sous ammoniac et sous argon à plus haute température.

Ainsi une troisième partie est consacrée à la caractérisation et surtout à l'étude électrochimique des matériaux recuits sous différentes conditions. Grâce aux analyses par XPS, nous avons corrélé l'activité électrochimique avec les sites actifs CNx ou FeNx présents dans le matériau. Ces analyses nous ont aussi permis de comprendre les conditions dans lesquelles se forment les sites actifs.

Enfin une dernière partie est dédiée à la détermination de la sélectivité, n, de la réduction de O_2 sur deux matériaux recuits dans des conditions différentes. Ce paramètre est obtenu suite à des mesures effectuées directement sur des collections d'électrodes poreuses avec des chargements croissants en catalyseurs.

IV.1 / Synthèse et caractérisation physico-chimiques des nouveaux matériaux Fe/C/N brut obtenus par pyrolyse laser

L'utilisation de nouveaux MLP a été motivée dans le but de réaliser des recuits thermiques afin d'améliorer les performances des matériaux bruts. Le recuit comme nous l'avons effectué dans le chapitre III, souffrait probablement d'un problème de reproductibilité. Aussi, nous avons constaté que cette étape consommait beaucoup de matière et permettait de récupérer, dans le meilleur des cas, 60% à 70% du matériau initialement introduit. Pour effectuer des traitements thermiques de manière plus systématique, il faut disposer d'une quantité suffisante de matériaux bruts. Ceci n'était pas le cas des matériaux étudiés dans les chapitres précédents. Par conséquent, de nouvelles synthèses par pyrolyse laser de matériaux Fe/C/N ont été menées à partir de toluène. Nous avons fait le choix du toluène car ce solvant est couramment utilisé comme précurseur de carbone pour la synthèse de nanoparticules de carbone[279] ou de nanoparticules à base de fer et de carbone[200,280] par pyrolyse laser. Il permet d'obtenir des taux de production de plusieurs grammes par heures.

IV.1.1 / Conditions expérimentales

Les nouveau matériaux Fe/C/N étudiés dans ce chapitre sont synthétisés à partir d'un précurseur de fer, d'un précurseur d'azote et d'un précurseur de carbone. Ils sont listés ci-dessous et leur formule brute est donné en Figure IV. 1.

- L'acétylacétonate de fer III ($Fe(acac)_3$) comme précurseur de fer
- La pyridine ou le 4-méthylimidazole comme précurseurs d'azote (et de carbone)
- Le toluène comme précurseur de carbone

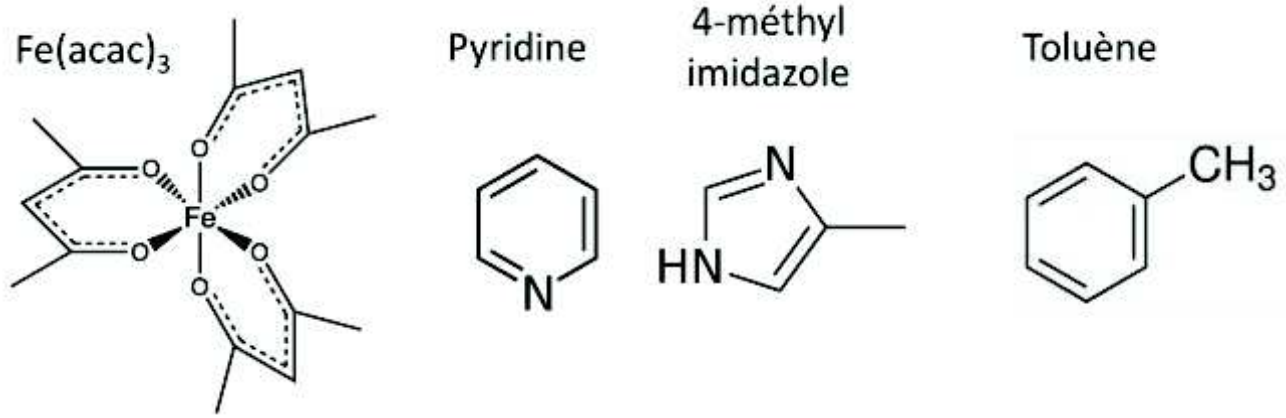


Figure IV. 1 : Formule semi développées des précurseurs de fer, d'azote et de carbone.

Les différents précurseurs sont mélangés dans le toluène liquide et introduits dans le réacteur sous forme d'aérosol. Le gaz porteur utilisé est de l'argon et le gaz absorbant de la radiation laser est l'ammoniac. L'ammoniac peut aussi être considéré comme un précurseur d'azote ne contenant pas d'atomes de carbone contrairement à la pyridine ou à l'imidazole.

Les paramètres de synthèses pour l'obtention de ces nouveaux matériaux Fe/C/N sont schématisés dans la Figure IV. 2.

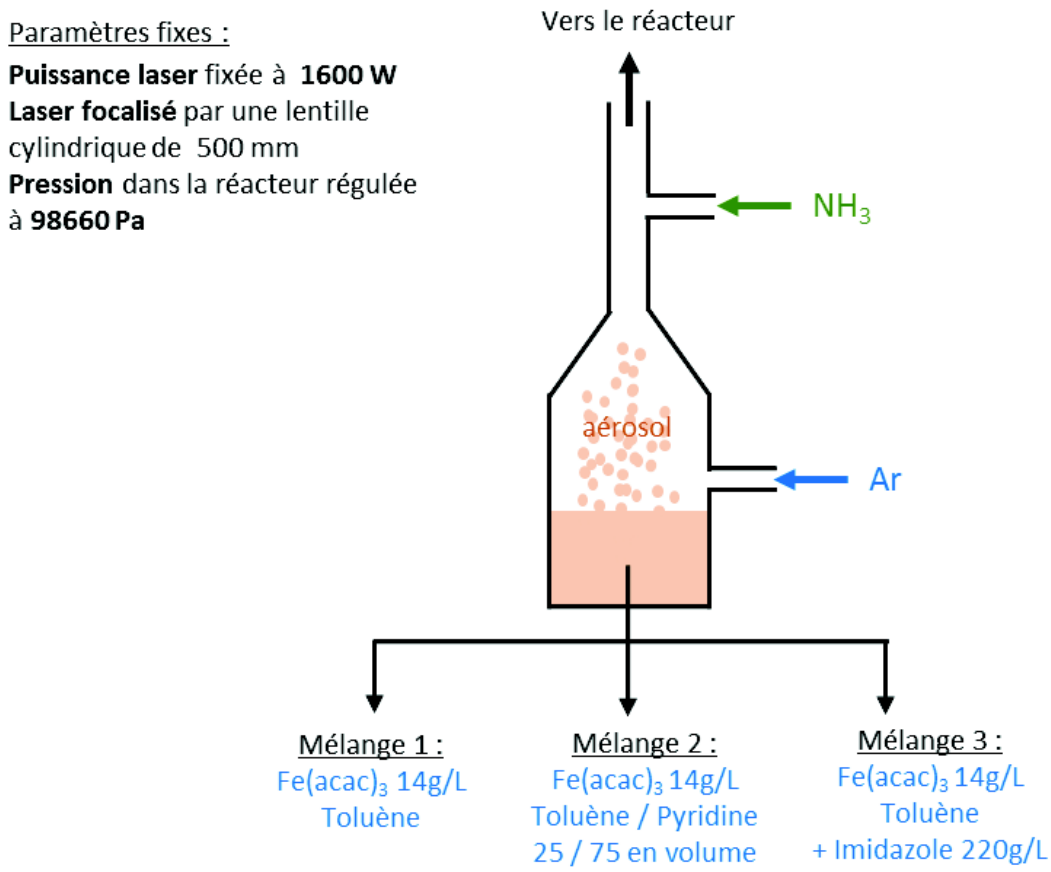


Figure IV. 2 : Résumé des conditions et paramètres de synthèses.

Le toluène est miscible avec la pyridine et peut dissoudre le $Fe(acac)_3$ et le 4-méthylimidazole. Par conséquent, trois mélanges liquides précurseur (MLP) ont été obtenus. Le **mélange 1**, dont la **source d'azote** est uniquement amenée par **l'ammoniac**, le **mélange 2,** dont la **source d'azote** est apportée par **la pyridine et l'ammoniac** et le **mélange 3** dans lequel la source d'azote provient de **l'imidazole et de l'ammoniac**.

Pour plus de clarté, dans la suite ce chapitre, ces trois différents mélanges liquides précurseurs **(MLP)** seront notés :

MLP4 : $Fe(acac)_3$ - toluène
MLP5 : $Fe(acac)_3$ - toluène - pyridine
MLP6 : $Fe(acac)_3$ - toluène – imidazole

Pour chaque MLP, nous avons uniquement modifié les débits des gaz qui permettent de faire varier le paramètre R_{NH3}. Comme *a priori* nous ne savions pas dans quelle mesure l'utilisation de toluène mélangé à d'autres précurseurs permettait d'augmenter de manière significative les quantités de matériaux produites, nous avons choisi de réaliser des synthèses avec de faibles valeurs de R_{NH3}, car comme nous l'avons vu dans le chapitre II, les quantités produites sont d'autant plus grandes que R_{NH3} est faible. Par conséquent, seulement quelques valeurs de R_{NH3} ont été testées.

Elles sont au nombre de trois pour le MLP4 est comprise entre 0,13 et 0,40. Pour les deux autres familles (MLP5 et MLP6) nous avons utilisé deux valeurs de R_{NH3} égales à 0,13 et 0,22.

Comme dans le cas des synthèses précédentes, la puissance laser absorbée dans la zone de réaction augmente avec R_{NH3} (Figure IV. 3). Cette dernière augmente de 50 W à près de 250 W quand le paramètre R_{NH3} passe de sa plus faible à sa plus haute valeur.

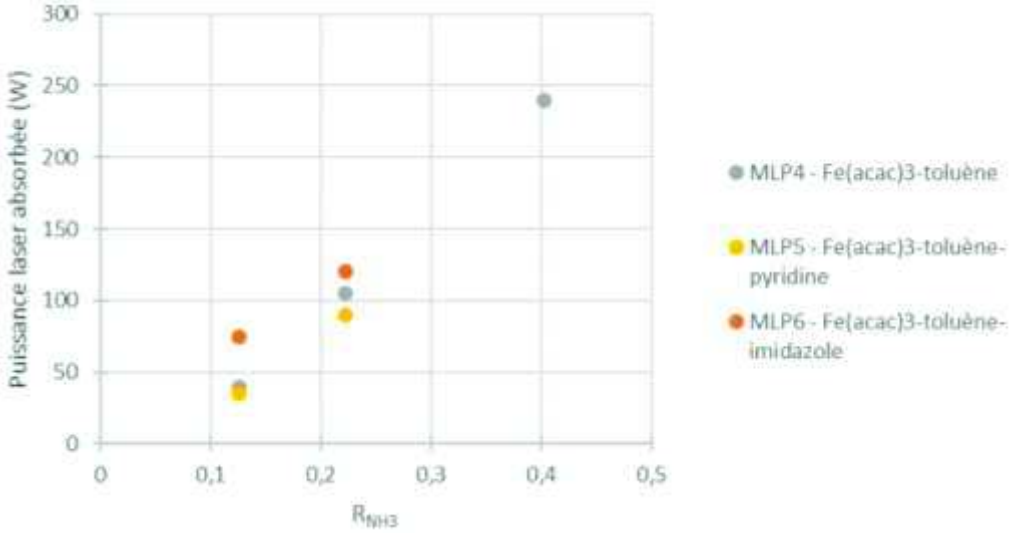


Figure IV. 3 : Puissance laser absorbée en fonction de R_{NH3}.

Toutes les synthèses sont réalisées en conditions de focalisation du faisceau laser. Par conséquent, l'estimation du temps de résidence dans le laser ($\mathbf{t}_{laser}$) est simplifiée ici et dépend uniquement du débit total des gaz. Plus le paramètre R_{NH3}, augmente et plus le débit total des gaz augmente car nous avons choisi un débit d'argon fixe. Par conséquent, quand R_{NH3} augmente, le temps de résidence du flux de précurseur dans la tache laser diminue. Son ordre de grandeur est de l'ordre de la milliseconde.

La variation du paramètre R_{NH3} dans ces nouvelles synthèses ne modifie pas de manière significative l'allure et la taille de la flamme. Elle est de l'ordre d'une dizaine de centimètres et est plus intense que pour les synthèses précédentes n'utilisant pas de toluène. Ainsi, le temps de résidence du flux de précurseur dans la flamme : $\mathbf{t}_{flamme}$ n'est pas réellement impacté par les variations de longueurs de la flamme avec R_{NH3}. Nous ferons donc l'hypothèse que la variation des deux temps de résidence est uniquement due à la variation du débit total des gaz. Plus le débit est élevé, plus la vitesse est élevée et plus le temps de résidence est faible. Ce qui revient à dire que plus R_{NH3} est élevé et plus le temps de résidence est faible.

Finalement, quand le paramètre R_{NH3} augmente, la puissance laser absorbée dans la zone de réaction augmente d'une part et le temps de résidence diminue d'autre part. Par ailleurs, l'énergie (en Joules) fournie dans la zone de réaction correspond à la puissance absorbée (en Watts) multiplié par le temps de résidence $\mathbf{t}_{laser}$ (en secondes). Avec les formules données au chapitre II partie II.1.3, $\mathbf{t}_{laser}$ peut être estimé afin de calculer pour chaque synthèse l'énergie fournie dans la zone de réaction (Figure IV. 4).

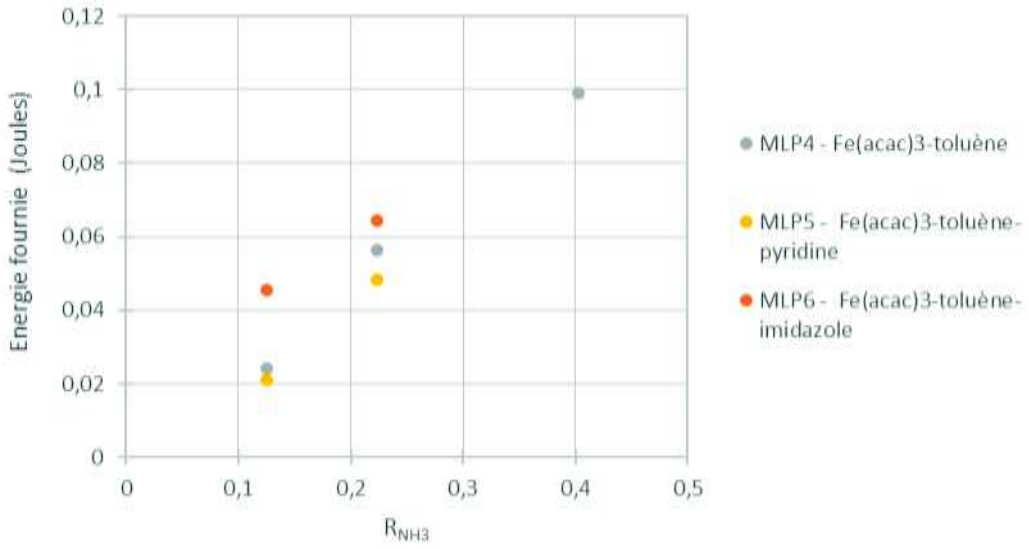


Figure IV. 4 : Energie fournie dans la zone de réaction en fonction de R_{NH3}.

L'énergie absorbée par le système est d'autant plus grande que le paramètre R_{NH3} est élevé. Elle a un ordre de grandeur du dixième de Joule.

Dans le paragraphe suivant, nous nous intéressons au taux de production ainsi qu'au rendement massique de synthèse puisque c'est pour augmenter la quantité de matériaux produits que nous avons choisi de changer de milieu liquide précurseur.

IV.1.2 / Taux de production et rendement massique de synthèse

Dans ces conditions, toutes les synthèses se sont bien déroulées. Nous n'avons été confrontés à aucun phénomènes de bouchage qui nous auraient obligé d'arrêter la synthèse précipitamment. Ainsi les synthèses les plus longues ont pu durer près de 75 minutes sans interruption afin d'obtenir des quantités de poudres brutes proches du gramme. Les poudres brutes obtenues en fin de synthèse sont lavées au soxhlet et le taux de production de la poudre sèche est ensuite calculé. Son évolution en fonction de R_{NH3} est donnée en Figure IV. 5 ci-dessous.

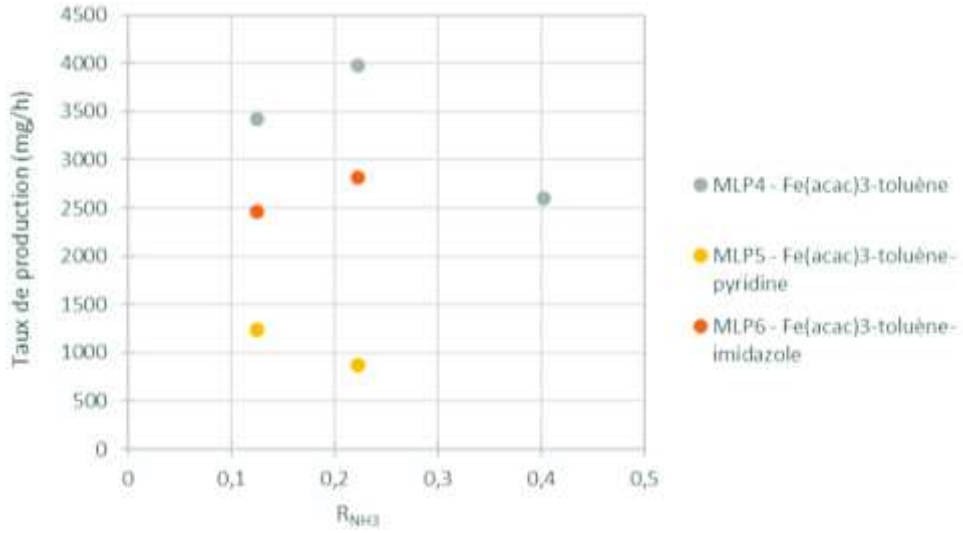


Figure IV. 5 : Taux de production des matériaux sec en fonction de R_{NH3}.

Le taux de production ne semble pas suivre de tendances nettes avec l'évolution de R_{NH3}. Pour le MLP5 contenant de la pyridine, on retrouve, comme pour les matériaux étudiés précédemment, une diminution du taux de production avec l'augmentation de R_{NH3}. Il en est de même si l'on considère la série de matériaux issus du MLP4.

Le taux de production atteint des valeurs maximales de 4 g/h, 1,5 g/h et 3 g/h dans le cas du MLP4, MLP5 et MLP6 respectivement. Pour les trois séries de synthèses, le taux de production est ici bien plus élevé (de l'ordre de quelques grammes par heure) que dans le cas des matériaux Fe/C/N étudiés précédemment (de l'ordre de la centaine de milligrammes par heure). L'utilisation de ces nouveaux MLP contenant du toluène permet effectivement d'augmenter considérablement le taux de production et de récupérer des quantités de poudre brute importante.

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre II, le taux de production dépend de la quantité d'aérosol entrainée. Il est possible de calculer un rendement massique de synthèse qui se calcule par le rapport entre la masse de produit sec récupérée (en milligrammes) divisé par la masse d'aérosol entrainé (en grammes). La Figure IV. 6 présente l'évolution de ce rendement en fonction de R_{NH3} pour les matériaux issus des trois différents MLP.

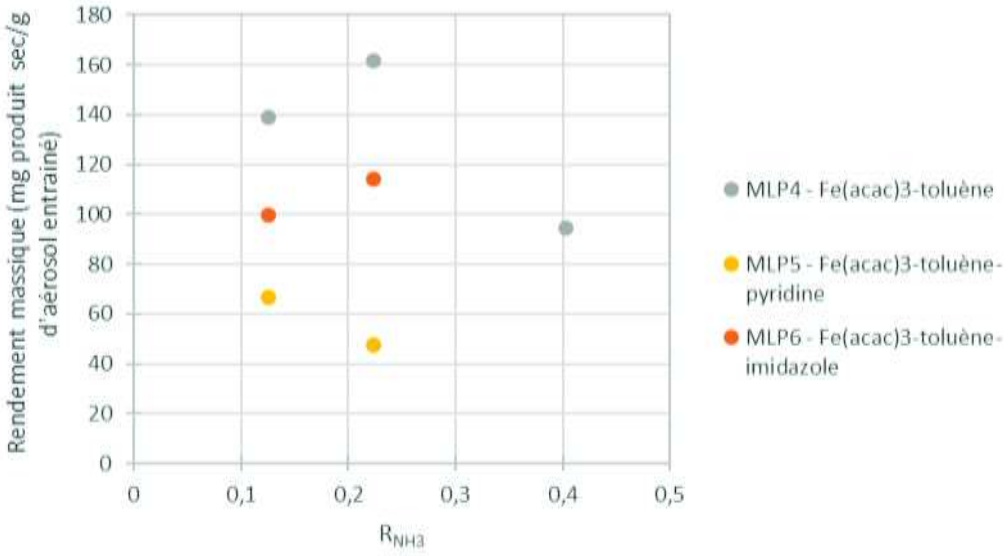


Figure IV. 6 : Rendement de production massique (mg de produit sec produit / g d'aérosol entrainé) en fonction de R_{NH3}.

Le rendement suit les mêmes évolutions que le taux de production en fonction de R_{NH3}. Il est ici beaucoup plus élevé et atteint au maximum environ 16% pour les matériaux issus du MLP4, 6% pour ceux issus du MLP5 et 12% pour ceux issu du MLP6.

Il semblerait que chaque MLP permet d'obtenir des gammes de taux de production et de rendement massique qui lui est propre. En effet, pour une valeur de R_{NH3} fixe, les matériaux obtenus avec de la pyridine (MLP5) ont un taux de production et un rendement massique deux fois plus faible que ceux obtenus avec de l'imidazole (MLP6), eux même obtenus en plus faible quantité horaire que ceux issus du MLP4. Nous pouvons donc penser que la nature du milieu liquide précurseur peut avoir un impact vis-à-vis de la formation de matière solide.

Le paragraphe suivant est dédié à la détermination de la teneur en fer et en carbone de ces matériaux.

IV.1.3 / Composition en fer et en carbone des poudres brutes

Grâce aux techniques de fluorescence des rayons X et à l'analyseur élémentaire, la teneur massique en fer et en carbone a été déterminée dans tous les matériaux, les résultats sont regroupés dans la Figure IV. 7 ci-dessous.

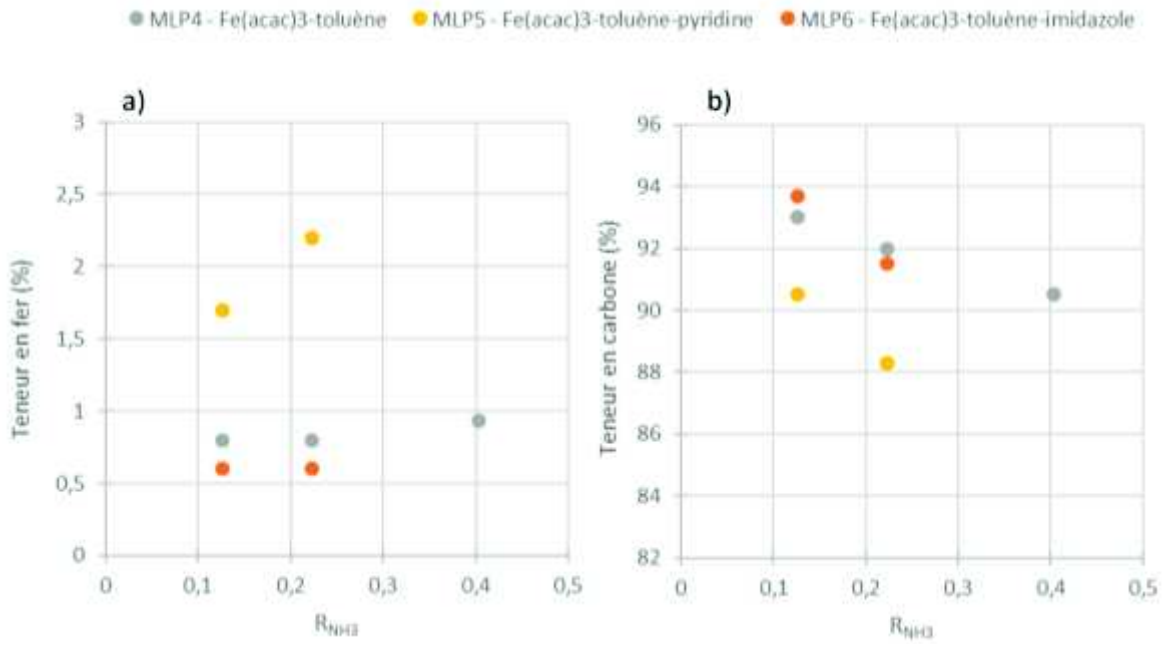


Figure IV. 7 : a) Pourcentage de fer déterminé en fluorescence X en fonction de R_{NH3}. b) Pourcentage en carbone déterminé par analyseur élémentaire en fonction de R_{NH3}.

Ces résultats montrent d'une part que la teneur en fer augmente avec R_{NH3} contrairement à la teneur en carbone qui, elle, diminue avec ce dernier pour tous les matériaux. Ce sont les mêmes tendances que celles observées dans le chapitre II, à la différence d'une teneur en fer beaucoup plus basse et d'une teneur en carbone plus élevée. Nous pouvons remarquer que les matériaux synthétisés avec de la pyridine (MLP5) contiennent 1% massique de plus de fer et 4% de moins de carbone que les matériaux obtenus avec les MLP4 ou MLP6. Ceci pourrait expliquer que le taux de production est plus faible dans ce cas.

La Figure IV. 8. regroupe la somme des teneurs en fer et en carbone.

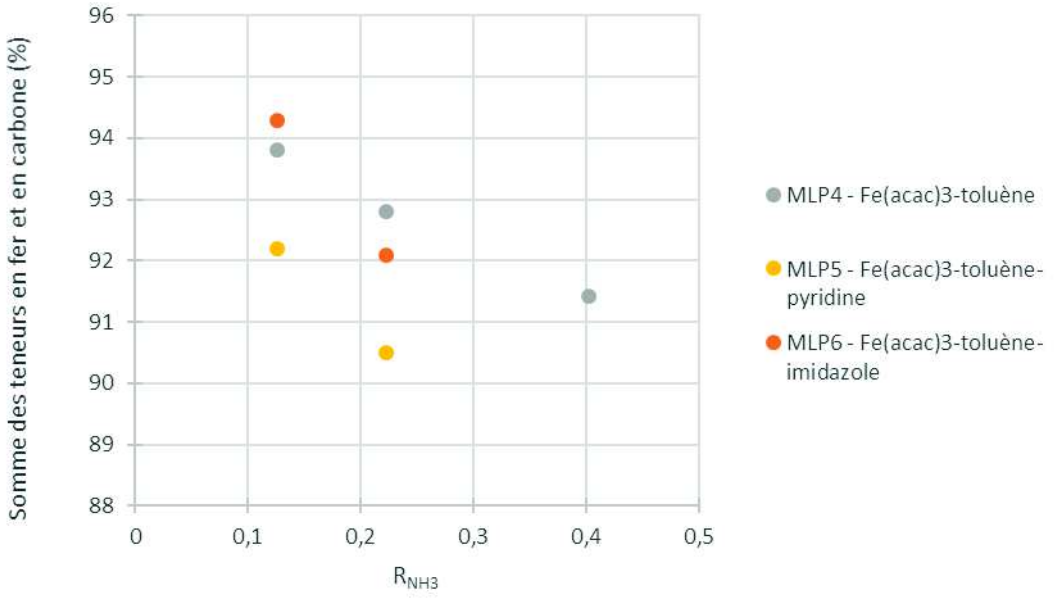


Figure IV. 8 : Somme des teneurs en fer et en carbone des matériaux secs en fonction de R_{NH3}.

Toutes les poudres sont constituées au moins à 90% de carbone et de fer. La somme des teneurs en fer et en carbone diminue quand R_{NH3} augmente pour toutes les poudres. Les quelques pourcentages manquants sont principalement attribués à l'azote et l'oxygène qui sont présents dans les précurseurs de synthèses. Ce résultat indique que plus R_{NH3} augmente et plus la teneur en azote augmente, ce qui sera confirmé par les analyses semi quantitatives issues de l'XPS qui sont montrées par la suite en partie IV.2.1. Ainsi à la vue des résultats des chapitres précédents, même si les valeurs de R_{NH3} étudiées ici sont faibles, il est possible que l'utilisation de pyridine (MLP5) permettent d'incorporer une plus grande proportion d'une phase de type nitrure de fer, (teneur en fer et en azote plus élevée) que dans les autres cas. Cette dernière ralentirait la croissance de la phase carbonée (taux de production et teneur en carbone plus faible) et formerait une phase carbonée plus riche en azote.

La partie suivante concernent la morphologie des matériaux.

IV.1.4 / Morphologie des poudres par microscopie électronique en transmission

La morphologie des différents matériaux secs est observée par microscopie électronique à balayage (MET) dont les clichés sont donnés en Figure IV. 9 pour deux valeurs de R_{NH3} dans chacune des familles.

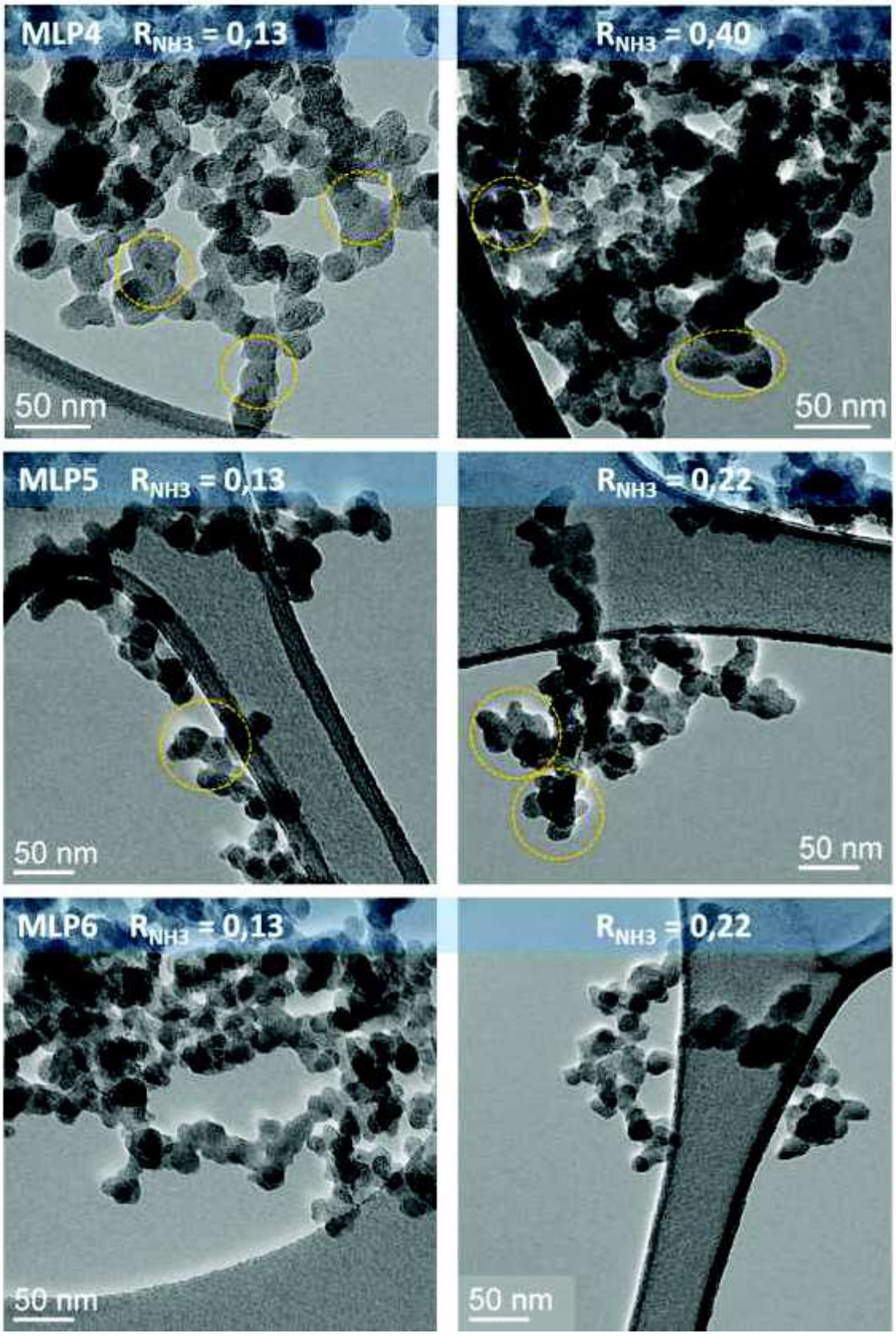


Figure IV. 9 : Clichés MET des poudres issus des trois MLP pour deux valeurs de R_{NH3}.

Les matériaux sont constitués de **nanoparticules agglomérées** dont la taille, calculée à l'aide du logiciel Image J, est **en moyenne de 20 nm** pour toutes les poudres. Il n'y a pas de différence de morphologie marquée d'une part entre les différents matériaux issus de MLP différents et d'autre part sur un même matériau en fonction de R_{NH3}.

Toutefois, à certains endroits nous pouvons remarquer la présence de plus petites particules qui ressortent en noir et sont mises en évidence par des cercles oranges sur les clichés des matériaux issus des MLP4 et MLP5. Il semblerait que certaines grosses nanoparticules incorporent en leur sein de plus petites nanoparticules d'environ 2 à 5 nm ressortant en noir (mise en évidence par des cercles oranges). La teneur en fer teneur en fer étant plus importante pour les matériaux des MLP4 et MLP5, il est fort probable que ces petites nanoparticules noires soient des particules inorganiques à base de fer.

Le dernier paragraphe concernant les caractérisations physico-chimiques des matériaux bruts concerne l'évaluation de leurs surfaces spécifiques.

IV.1.5 / Surface spécifique des nanoparticules par analyse BET

Des mesures de surface spécifiques (BET) sont réalisées sur tous les matériaux secs et les résultats sont présentés dans la Figure IV. 10.

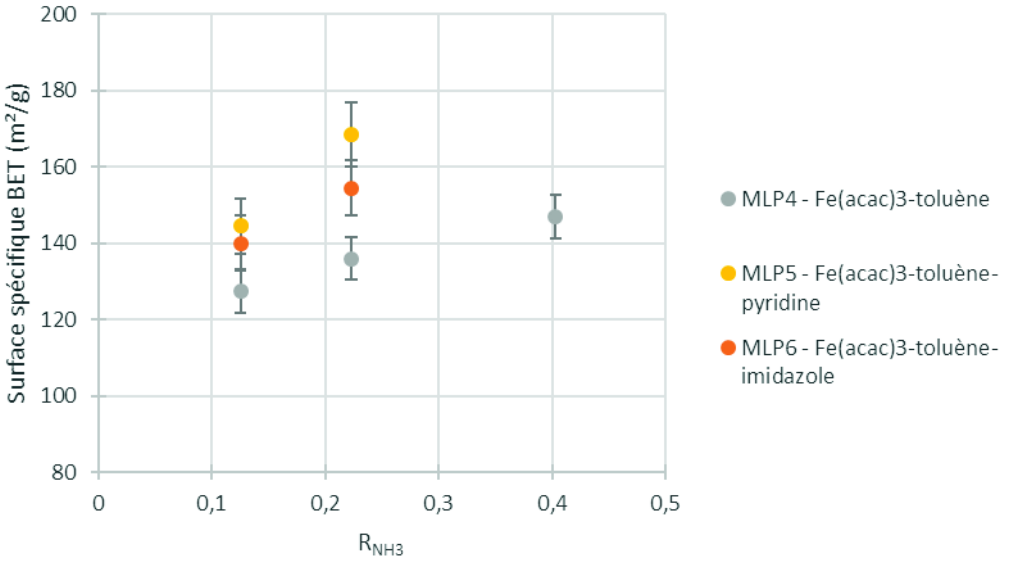


Figure IV. 10 : Surface spécifique BET des poudres brutes et sèches en fonction de R_{NH3}.

Pour les trois types de matériaux, la surface spécifique augmente avec le paramètre R_{NH3}. Les valeurs limites se situent entre 130 et 170 m²/g. Pour une valeur fixe de R_{NH3}, nous remarquons de légères différentes en fonction des MLP utilisés. Les matériaux issus du MLP5 ont de plus grandes surfaces BET alors que ceux obtenus avec le MLP4 ont des surfaces BET plus faibles.

La partie suivante regroupe les résultats électrochimiques de ces matériaux bruts vis-à-vis de la réduction de l'oxygène.

IV.2 / Réponse en réduction de O_2 et analyse par XPS des matériaux bruts

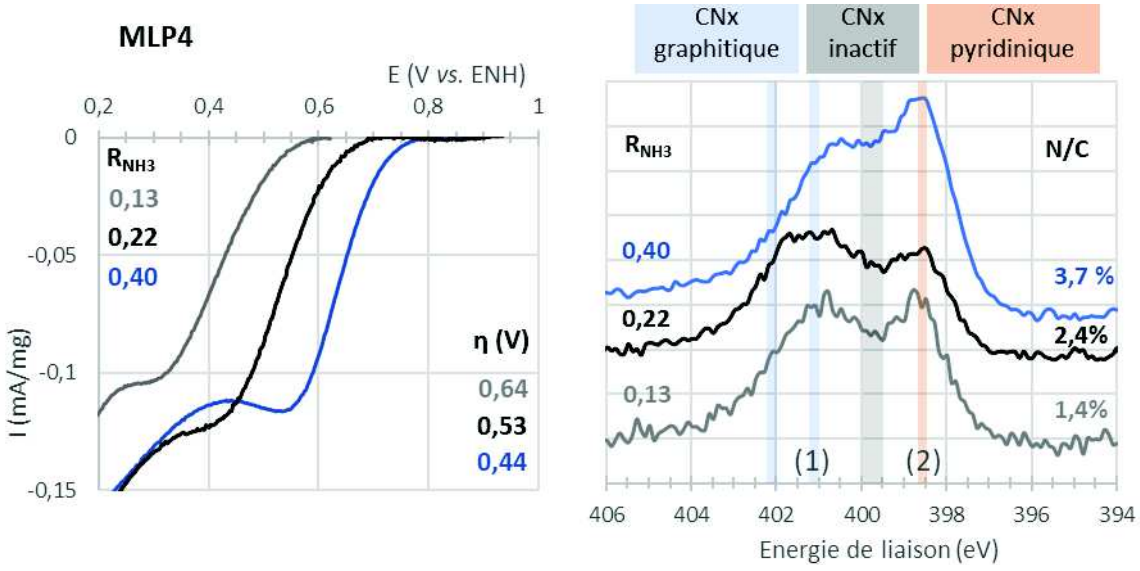
Dans cette partie, les différents matériaux bruts et secs sont utilisés pour réaliser des électrodes poreuses selon le protocole de fabrication décrit dans le chapitre III (partie III.1.1). Le chargement en catalyseur dans chacune des électrodes est compris entre 3 mg/cm² et 4 mg/cm². Elles sont toutes obtenues avec le feutre de carbone de type F2 combinant un feutre de carbone avec des nanotubes de carbone recuits (voir partie III.1.1 du chapitre III). Ces électrodes sont ensuite utilisées pour évaluer les performances électrochimiques de chaque matériau par voltampérométrie cyclique selon la procédure décrite dans le chapitre III (partie III.1.3). Pour rappel, la mesure consiste à réaliser une première étape d'imprégnation-conditionnement de l'électrode avant de lancer la mesure d'évaluation de l'activité électrochimique en elle-même par voltampérométrie cyclique à 5mV/s dans l'$HCLO_4$ à 1M.

Après la mesure électrochimique, les électrodes sont lavées et séchées puis sont utilisées pour effectuer des analyses par XPS. Elles nous permettent de relier l'activité électrochimique observée aux caractéristiques de surface du matériau.

IV.2.1 / Réponse électrochimique des matériaux bruts et analyses des spectres N1s en XPS en fonction de R_{NH3}

Les voltampérogrammes de chaque électrocatalyseur obtenus à partir des trois différents MLP4, MLP5 ou MLP6 sont donnés pour les différentes valeurs de R_{NH3} en Figure IV. 11. Ils reportent le courant pondéré par la masse de couche active dans l'électrode exprimée en mA/mg.

Les spectres N1s de chaque matériau sont donnés en Figure IV. 11 à côté des résultats électrochimiques correspondants. L'analyse semi quantitative ne détecte pas de fer en surface pour aucun des matériaux analysés. La quantité de carbone de surface est très majoritaire pour tous les matériaux et sa valeur est comprise entre 92%$_{at}$ et 96%$_{at}$. Par conséquent, nous exploiterons uniquement le rapport N/C à partir des analyses semi quantitatives. Il représente le rapport entre le pourcentage atomique d'azote sur celui de carbone. Le rapport N/C est reporté à côté de chaque spectres N1s dans la Figure IV. 11 suivante.



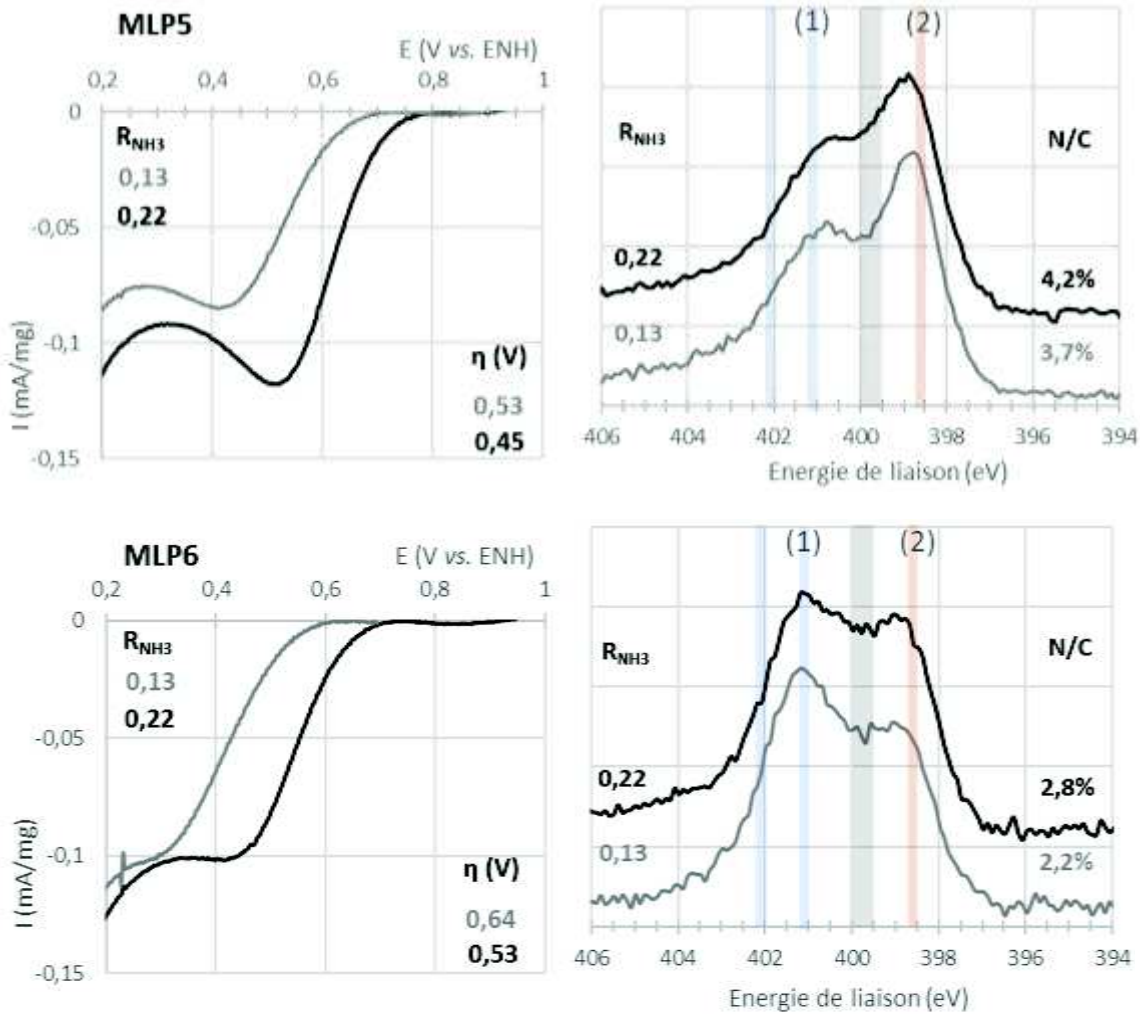


Figure IV. 11 : *Gauche :* Voltampérogrammes (O_2-Ar, 5mV/s, $HClO_4$ 1M) MLP4 électrodes chargées à 3,6 / 3,4 et 3,8 mg/cm² pour R_{NH3} = 0,13 / 0,22 et 0,40 respectivement , MLP5 électrodes chargées à 4,1 / 3,7 mg/cm² pour R_{NH3} = 0,13 et 0,22 respectivement et MLP6 électrodes chargées à 3,6 et 3,9 mg/cm² pour R_{NH3} = 0,13 et 0,22 respectivement –*Droite :* Spectres N1s en XPS des matériaux après électrochimie et rapport N/C en pourcentage pour chacun des spectres.

Quel que soit le MLP utilisé, nous constatons que **les performances électrochimiques sont d'autant meilleures que le paramètre R_{NH3} augmente.** Nous retrouvons les mêmes tendances que dans le chapitre précédent.

Tous les spectres N1s sont constitués de **deux maximums d'intensités**. Le premier à « haute » énergie situé à environ **401,0 eV** (numérotée (1) sur les spectres) et le second à plus « faible » énergie situé à environ **398,8 eV** (numéroté (2)). Ces valeurs d'énergies peuvent être attribuées aux sites actifs **CNx d'azote graphitiques** et **pyridiniques** respectivement. Les spectres comportent tous une intensité non négligeable comprise entre 399,5 eV et 400 eV qui est la zone d'énergie relative aux sites azotés inactifs comme les sites d'azote pyrroliques, les amines ou encore les nitriles.De plus, la quantification atomique nous indique que la quantité d'azote à la surface du matériau augmente avec R_{NH3}.

Nous nous intéressons maintenant à l'évolution de **l'allure des spectres N1s en fonction de R_{NH3}** pour chaque MLP.

Pour le MLP4, les spectres N1s à faible valeur de R_{NH3} sont très similaires avec des intensités quasi équivalentes à 401,0 eV et 398,8 eV. Au contraire, le spectre du matériau à R_{NH3} = 0,40 est différent et contient une contribution majoritaire à 398,8 eV.

Pour le MLP5, quelle que soit la valeur de $R_{NH3,}$ les deux spectres N1s sont très similaires l'un de l'autre. Ils ont une composante maximale à 398, 8 eV.

Pour le MLP6, là non plus, nous ne constatons pas de réelles différences quant à l'allure des spectres pour les deux différentes valeurs de R_{NH3}. Ils ressemblent aux spectres du MLP4 avec une intensité qui semblerait majoritaire à 401,0 eV.

Malgré la présence de fer détectée par fluorescence X (Figure IV. 7) dans tous les matériaux massifs brut, les analyses semi quantitatives de surface ne détectent pas de fer dans aucune de ces poudres. En effet, même si la profondeur sondée par la technique de l'XPS est difficile à déterminer précisément, elle concerne les quelques premiers nanomètres en surface de l'échantillon. De plus le seuil de détection est de 0,1% atomique. Par conséquent, l'absence de signal de fer, ne nous permet pas de considérer un signal relatif aux sites actifs FeNx (399,6eV) ni même un signal relatif aux nitrures de fer. Cela ne revient pas à dire que les éventuels sites actifs FeNx et phase de nitrures de fer ne sont pas présents dans ces matériaux mais seulement qu'ils ne sont pas détectables par cette technique d'analyse.

Ainsi, pour les trois familles de matériaux, l'amélioration des performances électrochimiques avec R_{NH3} serait principalement due à l'augmentation du rapport N/C. Pour le MLP4, les améliorations peuvent être dues, en plus de l'augmentation du rapport N/C, à une augmentation des sites CNx pyridiniques quand R_{NH3} augmente

Outre les sites actifs, comme nous l'avons évoqué dans le chapitre précédent, l'augmentation de conductivité électronique du matériau peut aussi contribuer à améliorer les performances électrochimiques. Plus R_{NH3} est élevé et plus la température de réaction doit augmenter, ce qui favorise la graphitisation du carbone et donc l'amélioration de la conductivité.

Enfin la surface spécifique qui augmente avec R_{NH3} (Figure IV. 10) pourrait aussi contribuer à l'amélioration de l'activité électrochimique quand R_{NH3} augmente.

Dans la partie suivante nous nous intéressons aux performances électrochimiques des différents matériaux pour une valeur de R_{NH3} fixe.

IV.2.2 / Réponse électrochimique des matériaux bruts et analyses des spectres N1s en XPS en fonction du MLP utilisé

Comme nous l'avons évoqué en début de chapitre, l'utilisation de toluène nous a permis de pouvoir synthétiser différentes familles de matériaux pour lesquelles le précurseur d'azote diffère pour chaque famille. Pour rappel, le MLP4 contient uniquement de l'ammoniac gazeux comme source d'azote, le MLP5 contient de la pyridine et de l'ammoniac et enfin le MLP6 contient du méthyl-imidazole et de l'ammoniac.

Pour une valeur de R_{NH3} fixe, il est donc possible d'évaluer l'éventuelle influence de la molécule d'azote de départ sur le matériau et plus particulièrement sur les performances électrochimiques et l'introduction de sites actifs.

Dans cet objectif, la Figure IV. 12 a) regroupe les réponses électrochimiques des trois matériaux issus des MLP4, MLP5 et MLP6 pour la valeur de R_{NH3} de 0,22. La Figure IV. 12 b) regroupe les spectres N1s de ces trois matériaux obtenus après la mesure électrochimique, le rapport N/C étant reporté en insert de la figure.

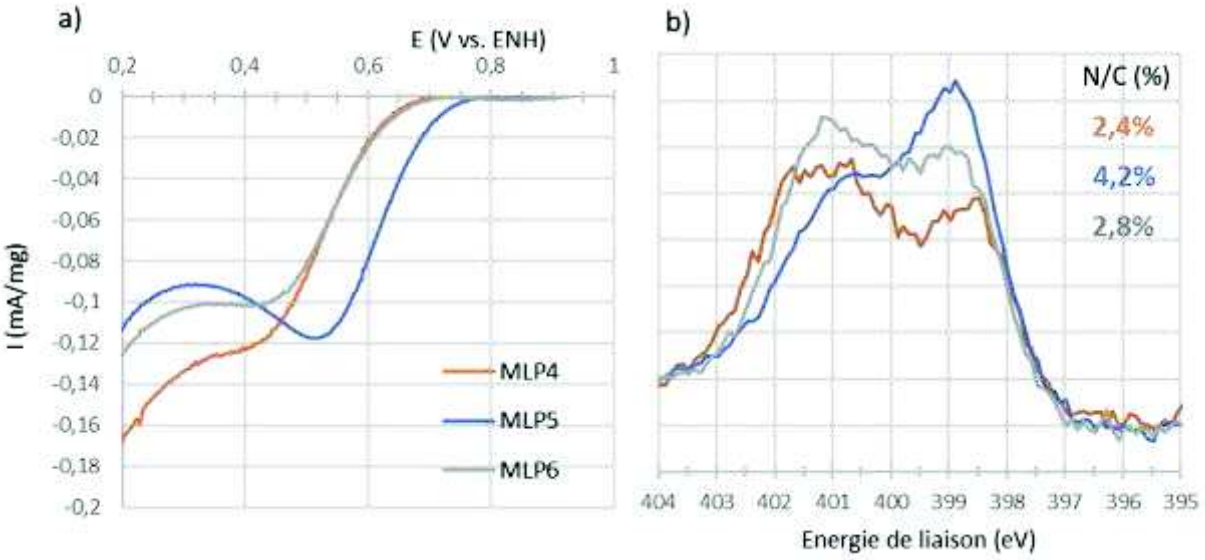


Figure IV. 12 : a) Voltampérogrammes (O_2-Ar, 5mV/s, $HClO_4$ 1M) des matériaux obtenus pour R_{NH3} = 0,22, le chargement en matériaux de chaque électrode est de 3,4 mg/cm², 3,7 mg/cm² et 3,9 mg/cm² pour les MLP4, MLP5 et MLP6 respectivement – b) Spectres N1s des matériaux après électrochimie et rapport N/C en pourcentage pour chacun des spectres.

Les performances électrochimiques sont meilleures pour le matériau issu du MLP5 (pyridine) avec une surtension plus faible de 0,08 V que pour les deux matériaux obtenus avec les MLP4 (NH_3) et le MLP6 (imidazole). Ces deux derniers ont des performances similaires vis-à-vis de la réduction de O_2.

Les analyses XPS montrent que le pourcentage N/C est largement supérieur dans le cas du MLP5 et qu'il est quasi équivalent pour les matériaux issus des deux autres milieux.

Les spectres N1s montrent aussi une nette différence d'allure entre les matériaux issus des MLP4 et MLP6 et celui issu du MLP5. Dans ce dernier, l'intensité à 398,8 eV correspondant aux CNx pyridiniques est largement majoritaire. Pour les deux autres milieux étudiés, les spectres se ressemblent, il ne semble pas y avoir une contribution plus intense qu'une autre. De légères différences d'intensité semblent se déceler à haute valeur d'énergie de liaison (401 eV) mais sans déconvolutions il est assez difficile de tirer plus d'informations de ces spectres.

Finalement, il semble que l'utilisation de pyridine dans le milieu liquide précurseur (MLP5) permet d'insérer une quantité plus importante d'azote dans le matériau, ce qui favoriserait l'insertion de sites d'azote pyridiniques actifs pour la réduction de O_2. Toutefois, le calcul des pourcentages massiques élémentaires de chaque MLP indique qu'il y a deux fois plus d'azote dans le MLP5 que dans le MLP6. Il est donc difficile de savoir si ces résultats sont dus à l'influence de la pyridine ou plutôt à celle d'une concentration en azote plus importante dans le milieu liquide précurseur.

Dans la partie suivante nous étudions certains matériaux synthétisés sans fer.

IV.2.3 / Comparaison de matériaux synthétisés en présence ou en absence de fer

Pour évaluer l'influence du fer, certains des matériaux ont été synthétisés sans fer. Ils sont obtenus dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment en utilisant les trois MLP privés de précurseur de fer.

La Figure IV. 13 suivante donne, de la même manière que la figure précédente, les résultats en voltampérométrie cyclique, les valeurs de surtensions, les rapport N/C et les spectres N1s après électrochimie pour chaque matériau avec et sans fer issus des trois MLP à R_{NH3} = 0,13.

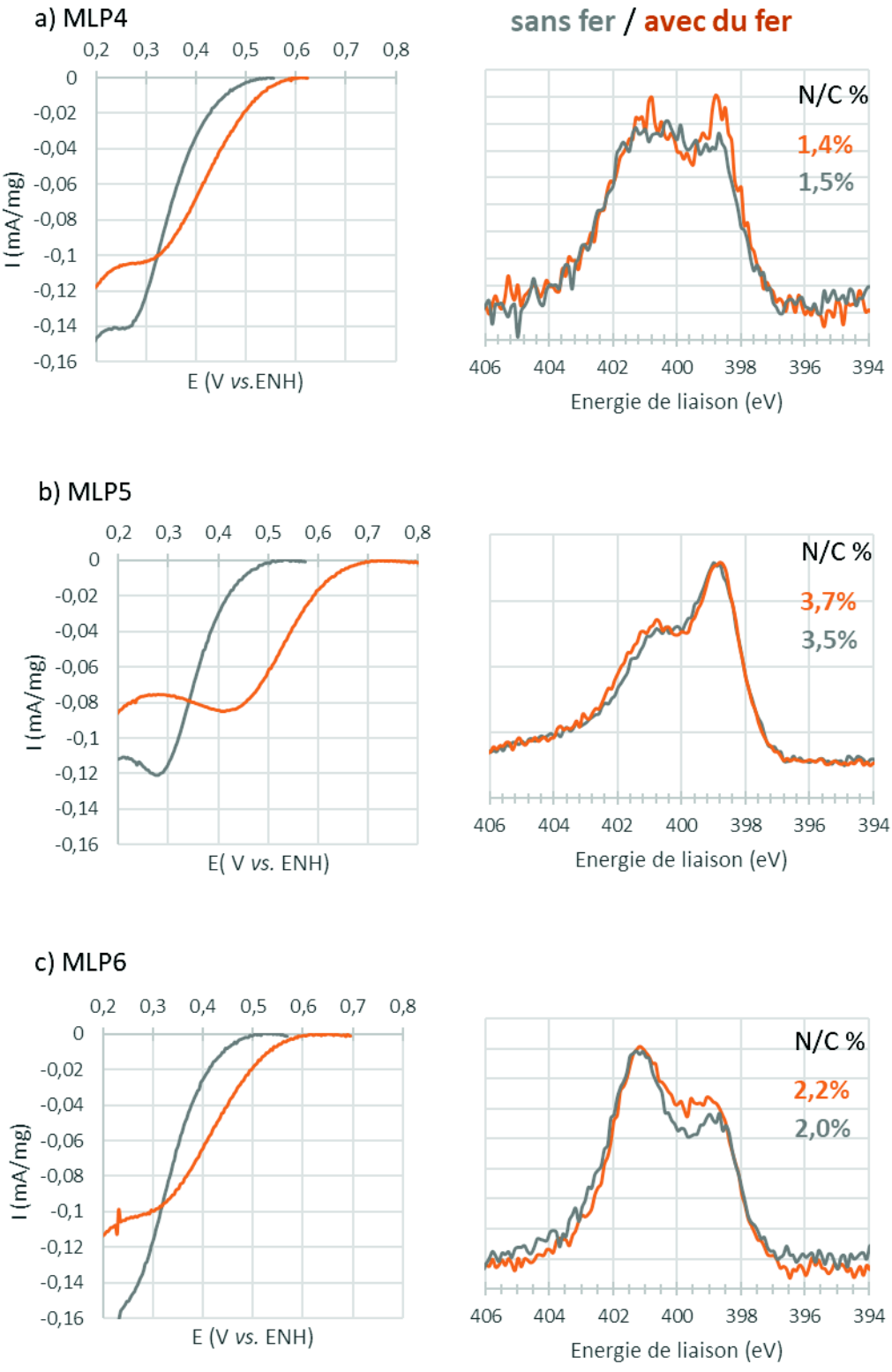


Figure IV. 13 : Gauche : Voltampérogrammes (O_2-Ar, 5mV/s, HCLO4 1M) pour les poudres obtenues à R_{NH3} = 0,13 avec et sans fer a) MLP4 électrodes avec et sans fer chargées respectivement à 3,6 et 3,5 mg/cm² b) MLP5 électrodes avec et sans fer chargées respectivement chargées à 4,1 et 4,0 mg/cm² et c) MLP3 électrodes avec et sans fer chargées respectivement à 3,6 et 3,9 mg/cm²– Droite : Spectres N1s après électrochimie et rapport N/C en pourcentage.

Les trois matériaux **sans fer ont de très faibles des performances électrochimiques** par rapport à leurs homologues avec du fer. La valeur de la surtension de tous les matériaux sans fer, égale à 0,73 V, est très proche de celle du support de feutre de carbone (F2) utilisé (cf. Figure III. 14). La présence de fer permet donc d'augmenter de manière significative les performances électrochimiques des matériaux. Cela confirme que la présence de fer est nécessaire, comme nous l'avons déjà observé dans le chapitre III.

Concernant les analyses par XPS, d'une part l'allure des spectres N1s des matériaux sans fer sont très similaires à ceux de leurs équivalents avec du fer. D'autre part, les rapport N/C sont les même pour les matériaux avec et sans fer, aux incertitudes de mesure près (+/-10%).

Etant donné que les spectres N1s de chaque couple de matériaux avec et sans fer sont quasiment identiques alors que les performances électrochimiques sont très différentes, ces résultats suggèrent finalement que **les sites FeNx, qui ne peuvent exister dans les matériaux sans fer, jouent un rôle prépondérant quant à l'activité des matériaux.** Ces résultats sont exactement les mêmes que ceux obtenus dans le chapitre III tant sur la réponse électrochimique que sur les analyses en XPS.

De plus, la surface spécifique d'un matériau peut influencer l'activité vis-à-vis de la réduction de O_2. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I de bibliographie, plus elle est grande et meilleures seront les performances du catalyseur. Ainsi, des mesures de surfaces spécifiques ont été conduites sur les matériaux sans fer. Elles sont systématiquement plus élevée (entre 20 et 40 m^2/g de plus) que celles de leur homologues avec du fer. Par conséquent, les plus faibles performances enregistrées sur les matériaux sans fer ne sont pas dues à une surface spécifique trop faible qui limiterait l'accès des sites actifs à l'oxygène pendant la mesure.

Enfin, les matériaux sans fer ne sont peut-être pas suffisamment bons conducteurs électriques pour atteindre de bonnes performances électrochimiques. En effet, la valeur de R_{NH3} utilisée est très faible et la température de la flamme n'est peut-être pas suffisante pour induire un phénomène de graphitisation, d'autant plus qu'il n'y a pas de fer susceptible de catalyser le phénomène de graphitisation du carbone.

La présence de nitrure de fer, comme nous en avions fait l'hypothèse dans les chapitres précédents n'a pas pu être vérifiée ici. Néanmoins, comme les tendances observées pour ces matériaux sont les mêmes que celles des matériaux précédemment étudiés, nous pouvons penser qu'une phase de nitrure de fer se forme aussi dans ces nouveaux matériaux. La proportion de cette dernière, si elle se forme pour une si faible valeur de R_{NH3}, serait largement minoritaire comparée à une phase de carbure de fer. Finalement, le rôle du fer se ferait vraisemblablement par la formation de sites actifs FeNx, qui ne peuvent exister dans les matériaux sans fer et qui permettent d'augmenter significativement les performances électrochimiques.

Pour résumer, dans cette partie nous avons établi que les performances électrochimiques des matériaux bruts sont d'autant meilleures que le paramètre R_{NH3} augmente. Elles seraient liées aux caractéristiques intrinsèques du matériau. Comme nous l'avons vu, les matériaux bruts obtenus avec des plus fortes valeurs de R_{NH3} contiennent plus de fer et plus d'azote. Il est donc très probable que des particules inorganiques de nitrure de fer se forment au sein de ces derniers. Le rôle du fer se ferait soit par la formation de site actifs FeNx, soit par la présence d'un plus grande proportion d'une phase de type nitrure de fer quand R_{NH3} augmente. Nous pensons que la présence de cette phase de nitrure

de fer favoriserait la croissance d'un réseau carbone-azote et ainsi incorporerait dans le matériau plus de sites CNx actifs en réduction de O_2 à base d'azote.

L'utilisation de ces trois nouveaux milieux liquides précurseurs a d'abord été motivé dans l'objectif de réaliser des recuits plus systématiques. Après avoir caractérisé d'un point de vue physico-chimique, électrochimiques et par XPS tous les matériaux bruts, nous disposons de quantités largement suffisantes pour effectuer des traitements thermiques sur ces différents matériaux. Les résultats concernant les matériaux recuits font donc l'objet de la partie suivante.

IV.3 / Traitements thermiques des matériaux bruts

Dans le cas de ces nouvelles synthèses utilisant du toluène, les matériaux bruts sont obtenus en quantité bien suffisante pour nous permettre plus de liberté quant au choix des paramètres de recuit qui sont explicités dans la partie suivante.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, un traitement thermique sous ammoniac améliore fortement les performances électrochimiques des poudres brutes obtenues par pyrolyse laser. De même, la littérature indique qu'un traitement thermique sous argon est aussi susceptible d'améliorer ces performances. C'est pourquoi ces deux gaz seront utilisés pour les traitements thermiques. Leur effet respectif sur l'activité des matériaux est évalué et comparé.

IV.3.1 / Conditions expérimentales des recuits thermiques

Les recuits thermiques ont été conduits sur les matériaux bruts et lavés suivant le même protocole que celui décrit dans le chapitre III (partie III.3.1). Comme nous l'avons évoqué à la fin du chapitre III, certains recuits ne sont pas reproductibles. Une des raisons à cela pourrait être un problème de diffusion de l'ammoniac dans la totalité de l'épaisseur de la poudre contenue dans le creuset. Aussi, pour limiter ces problèmes, nous avons choisi d'augmenter le temps de recuit de 12 à 20 minutes et d'augmenter la température de recuit de 900°C à 1100°C. La majorité des poudres ont été recuites sous ammoniac et certaines sous argon.

Les conditions de recuit sont les suivantes :

- Atmosphère de recuit : NH_3 ou Argon
- Vitesse de montée en température : 50°C/ minute
- Température de plateau : 1100°C
- Temps de recuit : 20 minutes
- Débit de gaz : 0,2 l/min

IV.3.2 / Caractérisation physicochimique des matériaux recuits

Dans cette partie, nous abordons les principales caractérisations physicochimiques des différents matériaux recuits.

Pour rappel, ils sont obtenus à partir de trois milieux liquides précurseurs (MLP) en condition de laser focalisé. Pour chaque famille de matériaux issus des différents MLP détaillés ci-dessous, seule la valeur de R_{NH3} a été modifiée.

Le MLP4 est constitué de $Fe(acac)_3$ dissous dans du toluène.
Le MLP5 est constitué de $Fe(acac)_3$ dissous dans un mélange de toluène et de pyridine à 25/75 en volume.
Le MLP6 est constitué de $Fe(acac)_3$ dissous dans du toluène dans lequel du 4-méthylimidazole à été ajouté à 220 g/l

IV.3.2.1 / Perte de masse et surface spécifique suite au recuit

La Figure IV. 14 suivante donne le pourcentage de perte de masse en fonction de R_{NH3} pour deux types de recuits, sous ammoniac a) et sous argon b). Sur chacune de ces figures la perte de masse obtenue pour les matériaux synthétisés sans fer est reportée par des marqueurs en forme de croix.

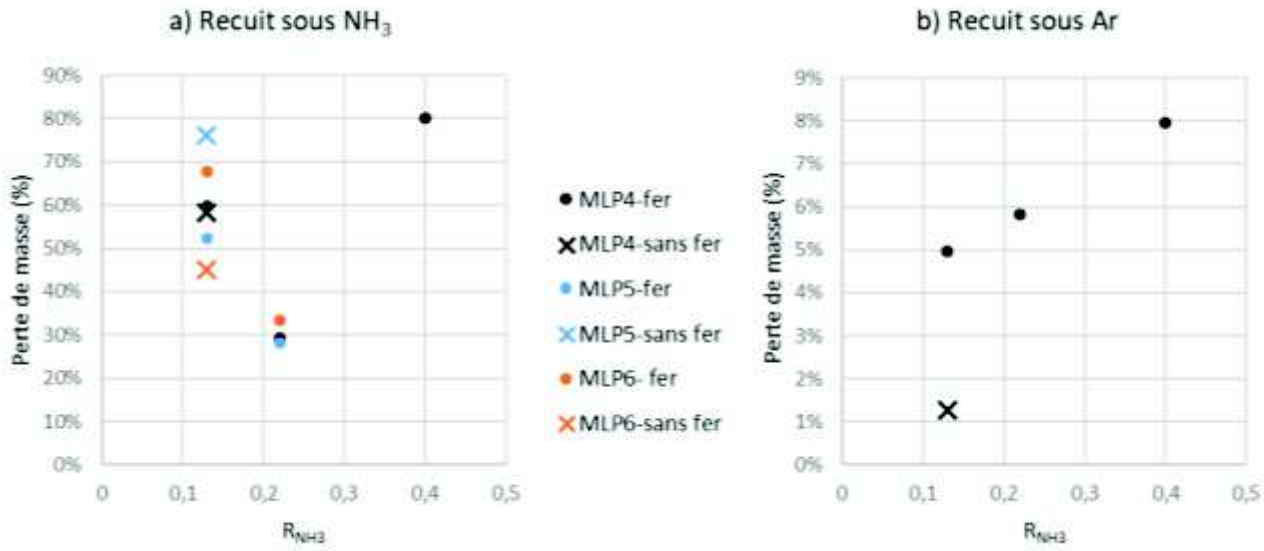


Figure IV. 14 : Pourcentage de perte de masse suite au recuit pendant 20 minute à 1100°C sous ammoniac a) et sous argon b) des matériaux obtenus avec et sans fer.

Le recuit sous argon (Figure IV. 14 b), réalisé uniquement sur les matériaux issus du MLP4, induit une perte de masse comprise entre 5% et 8%. Elle est beaucoup plus faible que celle provoquée par le recuit sous ammoniac sur les mêmes matériaux. En effet, l'argon ne corrode pas le carbone, la perte de masse est donc uniquement liée à l'élimination de groupements de surface à base d'azote (ou d'oxygène) qui ne sont pas stables à 1100°C ou encore à l'élimination de résidus secondaires de synthèse qui n'auraient pas été totalement éliminé pendant l'étape de lavage au soxhlet. La perte de masse des matériaux avec du fer augmente linéairement avec R_{NH3}. Ceci peut indiquer qu'il y aurait

plus de groupements instables ou de résidus de synthèse quand R_{NH3} augmente. La perte de masse du matériau sans fer est beaucoup plus faible comparé à celle de son équivalent avec du fer.

Le recuit sous ammoniac, quant à lui induit des pertes de masses beaucoup plus importantes comprises entre 30 et 80%. Il ne semble pas y avoir de corrélation entre l'évolution de la perte de masse et le paramètre R_{NH3}. Pour toutes les séries de matériaux, la perte de masse diminue quand R_{NH3} passe de 0,13 à 0,22. Puis pour R_{NH3} = 0,40 du MLP4 elle augmente de nouveau.

La perte de masse des matériaux obtenus sans fer (à R_{NH3} = 0,13) prend des valeurs assez éloignées en fonction du MLP dont il est issu. Elle sont respectivement de 60%, 76% et 45% pour les MLP4, MLP5 et MLP6 respectivement. Ceci pourrait indiquer des différences de proportions de carbone désorganisé car l'ammoniac attaque préférentiellement le carbone désorganisé.

De la même manière que pour les recuits sous ammoniac du chapitre III, il est surprenant que la perte de masse ne suive pas de tendances particulières avec l'évolution de R_{NH3}. Les mêmes hypothèses peuvent être avancées que celles évoquées dans le chapitre III (voir partie III.3.2.2). Il se trouve qu'ici aussi le seul paramètre qui varie d'un recuit à l'autre est la quantité de poudre brute introduite dans le creuset. La perte de masse semble diminuer quand on augmente la masse de poudre brute introduite dans le creuset (Figure IV. 15).

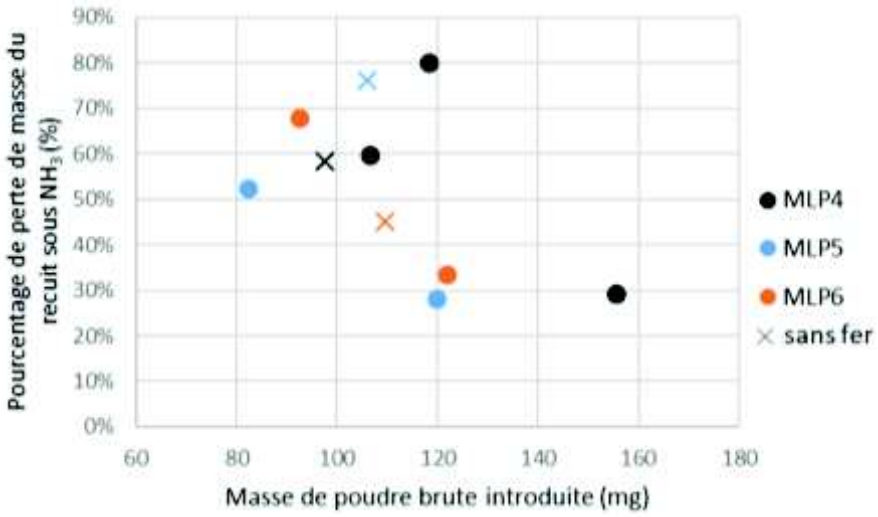


Figure IV. 15 : Pourcentage de perte de masse du recuit sous NH_3 en fonction de la masse de poudre brute introduite initialement.

Plus la quantité de matériau est importante plus son épaisseur dans le creuset est grande. Ainsi, il est probable que pour de grandes épaisseurs, l'ammoniac mette plus de temps à diffuser dans toute le volume et les porosités du matériau.

La perte de masse observée lors du recuit sous ammoniac est principalement due à la corrosion du carbone. Ce phénomène devrait provoquer une augmentation de la surface spécifique d'autant plus grande que le pourcentage de perte de masse augmente. Pour vérifier cela, des mesures de surfaces spécifiques sur les matériaux recuits sous ammoniac ont été réalisées par BET. Elles sont données en fonction du pourcentage de perte de masse (Figure IV. 16).

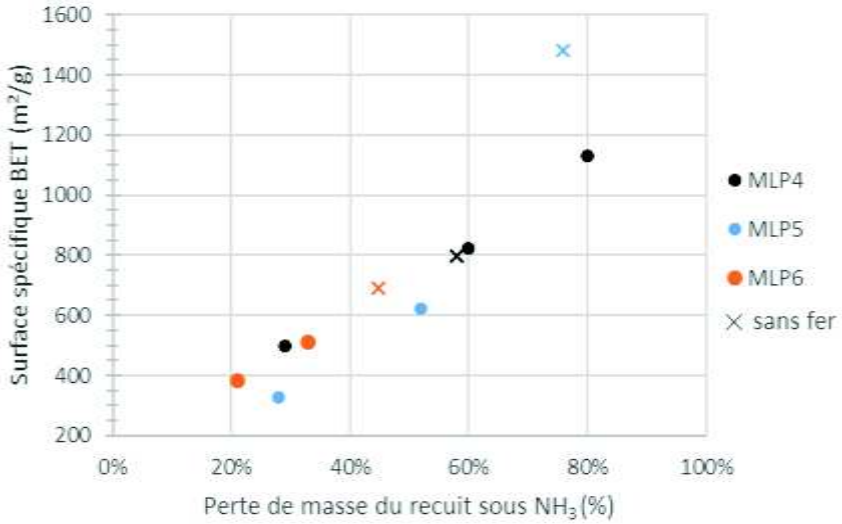


Figure IV. 16 : Surface spécifique BET en fonction de la perte de masse suite au recuit sous ammoniac.

La surface spécifique augmente quasi linéairement avec le pourcentage de perte de masse. Les surfaces spécifiques BET de ces matériaux recuits sont nettement plus élevées que celles des matériaux bruts. Elles se situent ici entre 330 et 1480 m²/g contre des valeurs situées entre 125 et 170 m²/g pour leurs équivalents non recuits (voir Figure IV. 10). Par ailleurs, il n'y a pas de corrélation entre l'évolution de la valeur de R_{NH3} et celle de la surface spécifique BET après le recuit.

Nous avons aussi effectué des mesures de surface BET sur les matériaux du MLP4 recuits sous argon. Les résultats sont exposés en fonction de R_{NH3} dans la Figure IV. 17 sur laquelle les résultats concernant les matériaux brut correspondants ont été ajoutés.

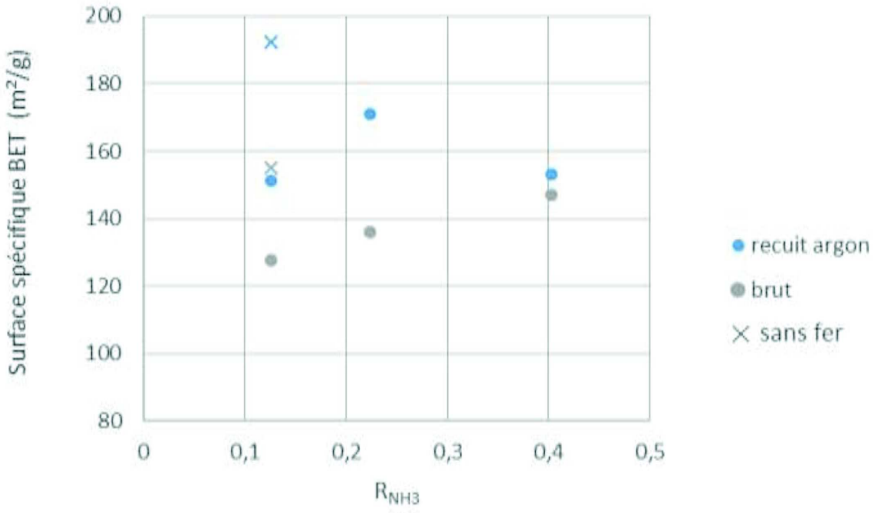


Figure IV. 17 : Surface BET (m²/g) des matériaux du MLP4 bruts et recuits sous argon en fonction de RNH_3.

La surface spécifique augmente entre 25 et 40 m²/g suite au recuit sous argon sauf pour le matériau à R_{NH3} = 0,40 qui garde une surface BET identique aux incertitudes de mesure près.

Des analyses RAMAN ont été conduites sur certains matériaux bruts, recuits sous argon ou recuits sous ammoniac issus du MLP4. Ces résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

IV.3.2.2 / Graphitisation du carbone par analyse RAMAN

Des analyses RAMAN ont été conduites pour évaluer les éventuelles modifications qu'induiraient les différents types recuits sur la phase carbonée du matériau. Un exemple de spectres RAMAN réalisés sur deux matériaux issus du MLP4 brut, recuits sous argon ou sous ammoniac est donné en Figure IV. 18 pour R_{NH3} = 0,13 a) et R_{NH3} = 0,22 b). A partir de la déconvolution des spectres, nous traçons le rapport ID_1/IG qui représente l'intensité de la bande D_1 (à 1355 cm^{-1} pour le carbone Désordonné) divisée par celle de la bande G (à 1585 cm^{-1} pour le carbone Graphitique) (voir chapitre II partie II.3.1.3). Ce rapport permet d'évaluer l'organisation du carbone, il est tracé en fonction de R_{NH3} dans la Figure IV. 18 c).

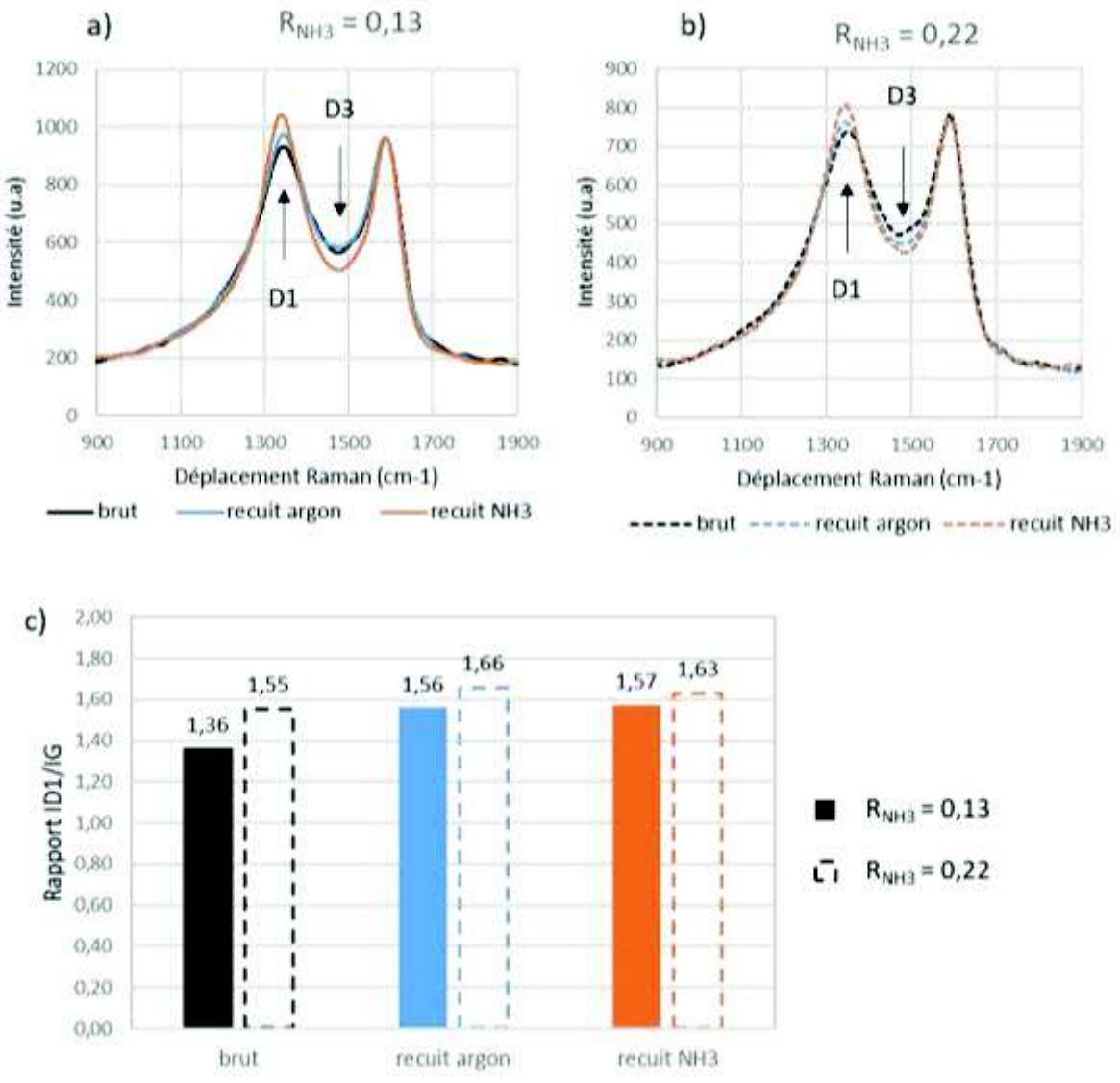


Figure IV. 18 : Spectres RAMAN des poudres brutes, recuites sous argon et recuites sous ammoniac issues du MLP4 pour a) R_{NH3} = 0,13 et b) R_{NH3} = 0,22) – c) Rapport ID_1/IG issu des déconvolutions des différents spectres.

Pour les deux valeurs de R_{NH3} considérées, les spectres RAMAN évoluent de la même manière vis-à-vis des différents recuits. L'intensité de la bande D1 (à 1355 cm^{-1}) augmente après le recuit sous argon.

L'augmentation est encore plus marquée après le recuit sous ammoniac. La bande D1 est attribuée à la présence de plans de graphites où la symétrie locale n'est plus la même[281]. Lors du recuit sous ammoniac, l'insertion d'atomes d'azote dans un réseau graphitique peut contribuer à l'augmentation de l'intensité de la bande D1.

L'intensité dans la zone de la bande D3 (à 1500 cm^{-1}) suit les tendances inverses. Elle semble diminuer suite au recuit sous argon et diminue clairement suite au recuit sous ammoniac. La bande D3 est attribuée à des défauts locaux comme par exemple un carbone en hybridation sp^2 dans un cycle non hexagonal [282]. Les deux types de recuit semblent donc éliminer certains défauts locaux de la phase carbonée.

Le rapport ID_1/IG des matériaux recuits (sous argon ou sous ammoniac) sont légèrement plus élevés que ceux des matériaux bruts correspondant. Les deux types de recuits ne semblent donc pas induire un phénomène de graphitisation du carbone. Comme nous l'avons vu précédemment le recuit sous ammoniac induit une forte augmentation de la surface spécifique via la corrosion du carbone. Ce phénomène induirait donc des défauts supplémentaires dans le réseau carboné.

Pour finir, nous remarquons aussi que le matériau à R_{NH3} = 0,13 a un rapport ID1/IG plus faible que celui du matériau à R_{NH3} = 0,22, ce dernier contiendrait donc plus de carbones désordonnés.

La partie suivante présente deux analyses par diffraction des rayons X sur un matériaux recuit sous argon ou sous ammoniac.

IV.3.2.3 / Identification des phases de fer présentes par diffraction des rayons X

Les matériaux recuits sous argon ou sous ammoniac issus du MLP4 à R_{NH3} = 0,40 sont analysés par la technique de diffraction des rayons X (Figure IV. 19).

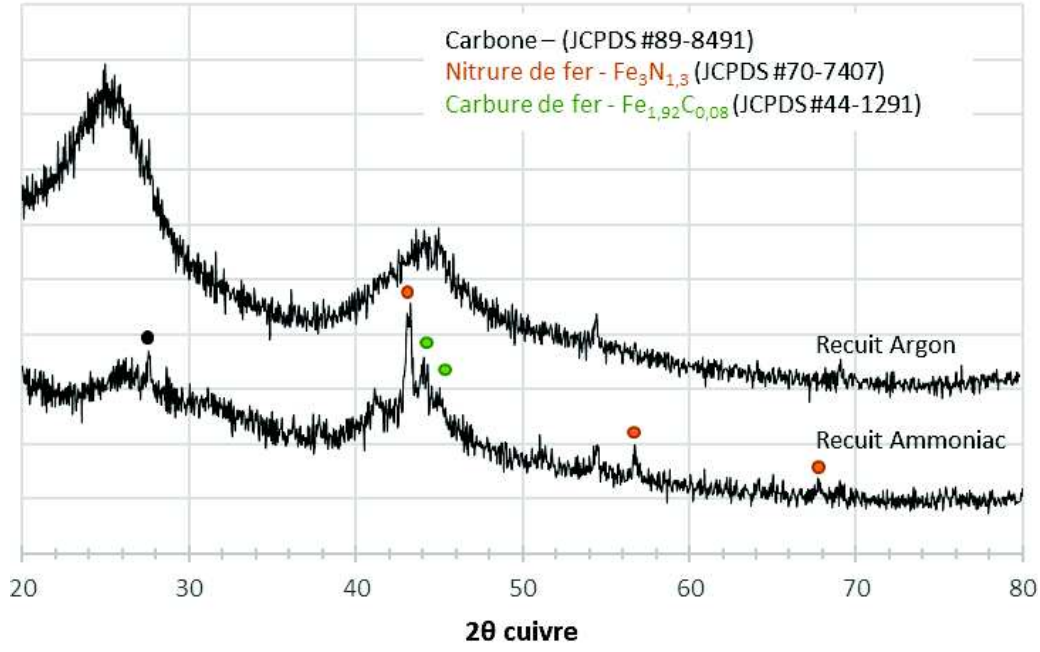


Figure IV. 19 : Diffraction des rayons X sur une poudre obtenue partir du MLP4 à R_{NH3}= 0,4 recuite sous ammoniac et sous argon à 1100°C.

Le matériau recuit sous ammoniac, est constitué d'une phase minérale à base de nitrure de fer **$Fe_3N_{1,3}$**, d'un carbure de fer de formule $Fe_{1,92}C_{0,08}$, et de carbone graphite. Un seul pic situé à 54,4°, se distingue du spectre du matériau recuit sous argon. Il pourrait correspondre à une phase de nitrure de carbone C_3N_4. Le recuit sous ammoniac permet donc l'observation d'une phase de nitrure de fer de même stœchiométrie que dans les matériaux étudiés dans les chapitres précédents. Nous ne pouvons pas déterminer si cette phase de nitrure de fer était déjà présente auparavant ou si elle s'est formée pendant l'étape de recuit. Dans le chapitre précédent nous avons vus que les particules de fer passaient dans un état semi fondu pour former de plus grosses particules de nitrure de fer. Ici comme la température de traitement est plus élevée le même phénomène est envisageable d'autant plus que la nitruration par l'ammoniac du α-Fe en une phase de Fe_3N_{1+x} débute à 400°C [283].

IV.3.2.4 / Morphologie par microscopie électronique en transmission

Des clichés en MET ont été réalisée sur la poudre issue du MLP4 à R_{NH3} = 0,40 ainsi que sur les matériaux obtenus à partir de celle-ci après les deux types de recuit (Figure IV. 20)

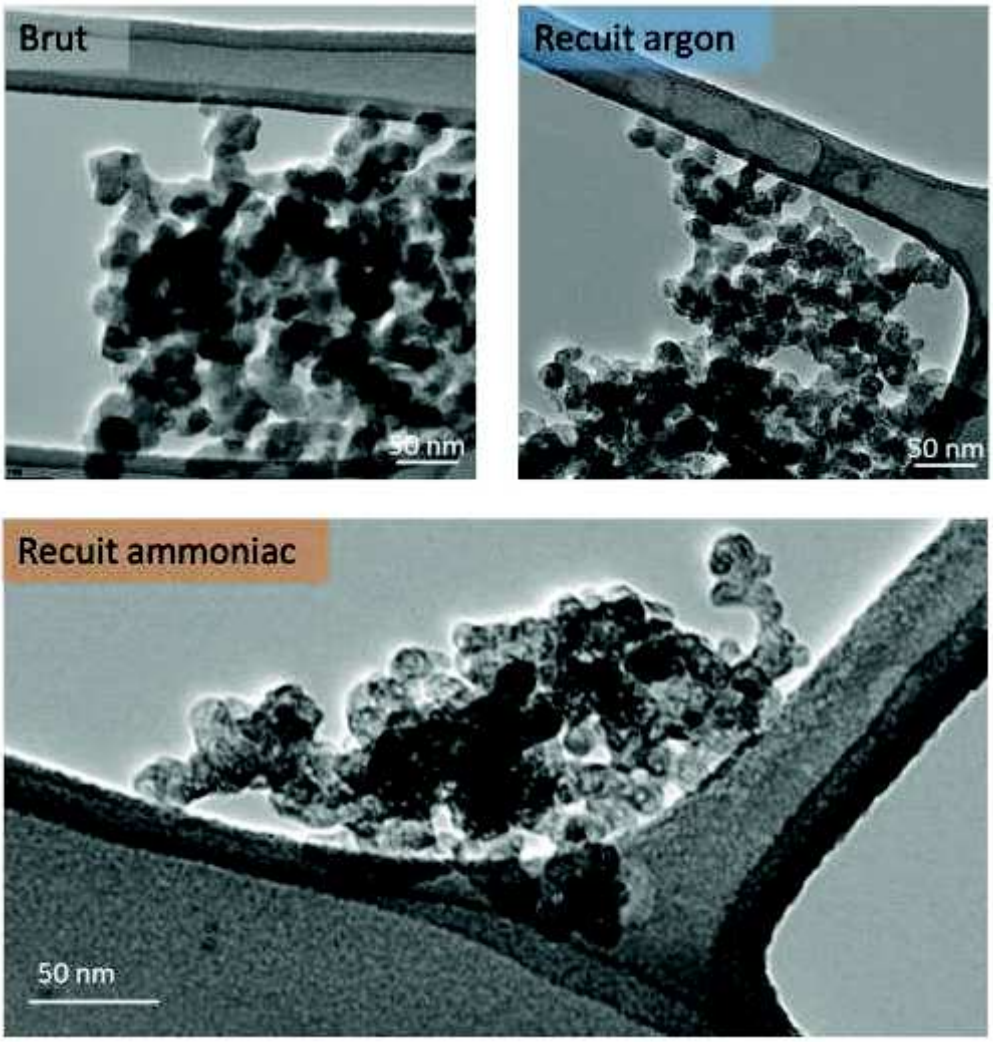


Figure IV. 20 : Clichés MET de la poudre issu du MLP4 à R_{NH3} = 0,40 brut, recuite sous argon et recuite sous ammoniac.

Le matériau brut est constitué de nanoparticules d'environ 20 nm de surface lisse qui sont fortement agglomérées entre elles. Comparé au matériau brut, le recuit sous argon ne semble pas induire de forte modification de morphologie même si les particules semblent être moins agglomérées. Le recuit sous ammoniac quant à lui semble modifier l'aspect des nanoparticules dont la surface ne semble pas être homogène ni lisse. L'augmentation de la surface spécifique pourrait expliquer cette différence d'aspect. En effet elle augmente de 980 m^2/g suite au recuit sous ammoniac.

Dans la partie suivante, nous abordons les résultats électrochimiques des matériaux recuits sous ammoniac obtenus pour les différentes familles de matériaux. L'objectif est de déterminer quel est l'effet du recuit sur les performances électrochimiques et sur l'insertion de sites actifs en réduction de O_2.

IV.3.3 / Résultats en réduction de O_2 et analyse en XPS des poudres recuites sous ammoniac à 1100°C

Pour rappel, les différents MLP à partir desquels les différentes familles de matériaux sont obtenues sont notés comme il suit :

MLP4 : $Fe(acac)_3$ + toluène
MLP5 : $Fe(acac)_3$ + toluène + pyridine
MLP6 : $Fe(acac)_3$ + toluène + imidazole

IV.3.3.1 / Performances électrochimiques en réduction de O_2 des matériaux Fe/C/N recuits sous ammoniac

Les performances électrochimiques sont évaluées de la même manière que précédemment sur les matériaux recuit sous ammoniac à 1100°C obtenus à partir des trois MLP. Les mesures sont effectuées directement sur des électrodes poreuses par voltampérométrie cyclique à 5mV/s en milieu $HClO_4$ 1M.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre III, le recuit sous ammoniac permet d'améliorer les performances électrochimiques liées à la formation de sites actifs CN_X graphitiques et pyridiniques pendant le recuit. De plus, comme nous l'avons vu dans la partie précédente, le recuit sous ammoniac à 1100°C induit de fortes augmentations de la surface spécifique, indépendantes du paramètre R_{NH3}, qui sont elles aussi susceptibles d'améliorer les performances électrochimiques du matériau. En effet pour un nombre de sites actifs identiques, l'augmentation de la surface spécifique permet d'augmenter les performances électrochimiques en rendant les sites actifs plus accessibles à l'oxygène.

Afin de différencier l'activité électrochimique liée à l'introduction de sites actifs de celle liée à l'augmentation de la surface spécifique, et pourvoir étudier uniquement l'effet du recuit sur l'introduction de sites actifs en réduction de O_2, il faudrait s'affranchir de l'effet induit par la surface spécifique. Pour cela, **le courant en réduction de O_2** a **été pondéré par la surface développée de couche active**. Cette surface se calcule facilement par multiplication de la masse de matériau déposée sur l'électrode (g) et de la surface spécifique (m^2/g).

La Figure IV. 21 ci-dessous regroupe d'une part les réponses électrochimiques des matériaux recuits et d'autre part la valeur de la surtension en fonction de R_{NH3} des matériaux recuits et de de leurs équivalents non recuits.

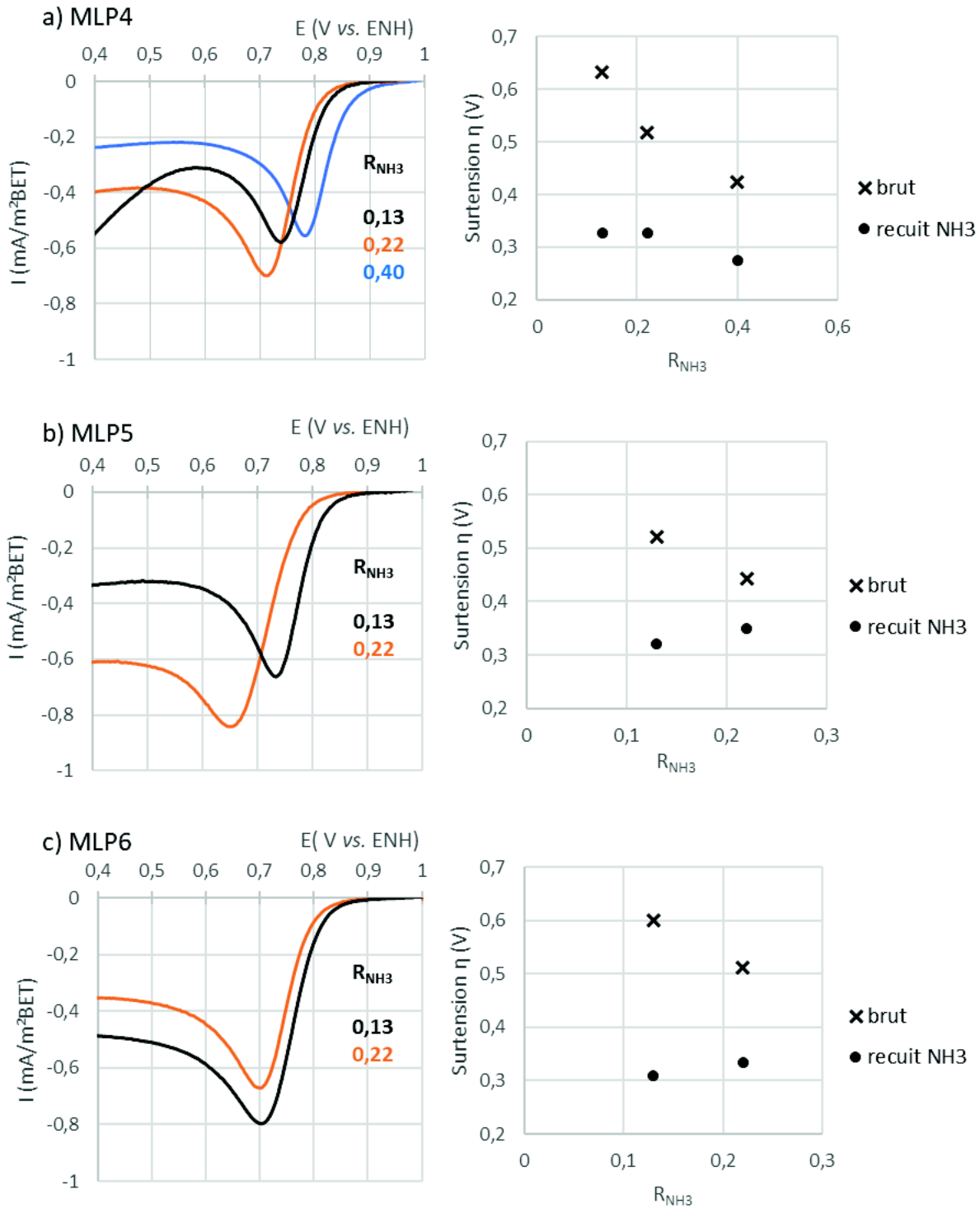


Figure IV. 21 : Gauche : Voltampérogrammes (O_2-Ar, 5mV/s, $HClO_4$ 1M) des matériaux recuits sous ammoniac issus du a) MLP4 avec des chargement d'électrode de 1,6 mg/cm², 1,8 mg/cm² et 1,8 mg/cm² pour R_{NH3} = 0,40 ; 0,22 et 0,13 respectivement – b) MLP5 électrodes à 1,9 mg/cm² et 1,7 mg/cm² pour R_{NH3} = 0,22 et 0,13 respectivement et c) MLP6 électrodes à 1,7 mg/cm et 1,0 mg/cm² pour R_{NH3} = 0,22 et 0,13. – Droite : Surtension en fonction du paramètre R_{NH3} pour matériaux recuits sous ammoniac à 1100°C et leur équivalents bruts.

Cette figure met en évidence **une amélioration systématique des performances électrochimiques des matériaux suite à leur recuit sous ammoniac**. Dans tous les cas, la surtension diminue entre 100 mV et 300 mV par rapport au matériau brut. Ces deux résultats sont en accord avec ce qui a été pointé dans le chapitre III. C'est-à-dire que les performances s'améliorent fortement après le recuit et les améliorations paraissent d'autant meilleures que le paramètre R_{NH3} est faible.

Pour les matériaux issus du MLP4, les performances sont d'autant meilleures que le paramètre R_{NH3} augmente. La surtension diminue de 100 mV quand R_{NH3} passe de 0,13 à 0,40. Pour les deux autres MLP, les performances semblent meilleures pour le matériau obtenu avec la plus faible valeur de R_{NH3} à 0,13. La surtension diminue de 27 mV pour le MLP et de 16 mV pour le MLP quand on passe de R_{NH3} = 0,22 à R_{NH3} = 0,13.

Dans la partie suivante, les spectres N1s en XPS sont analysés au regard des analyses électrochimiques.

IV.3.3.2 / Spectres N1s et analyse semi quantitatives en XPS : corrélation avec les réponses électrochimiques des matériaux Fe/C/N recuits sous ammoniac

La Figure IV. 22 regroupe les données concernant les matériaux recuits sous ammoniac obtenus à partir des différents MLP pour deux valeurs de R_{NH3}. Elle regroupe la réponse électrochimique des matériaux recuits et de leurs équivalents non recuits. A côté de chaque voltampérogramme, la figure rassemble les analyses semi quantitatives ainsi que les spectres N1s correspondants obtenus après la mesure électrochimique.

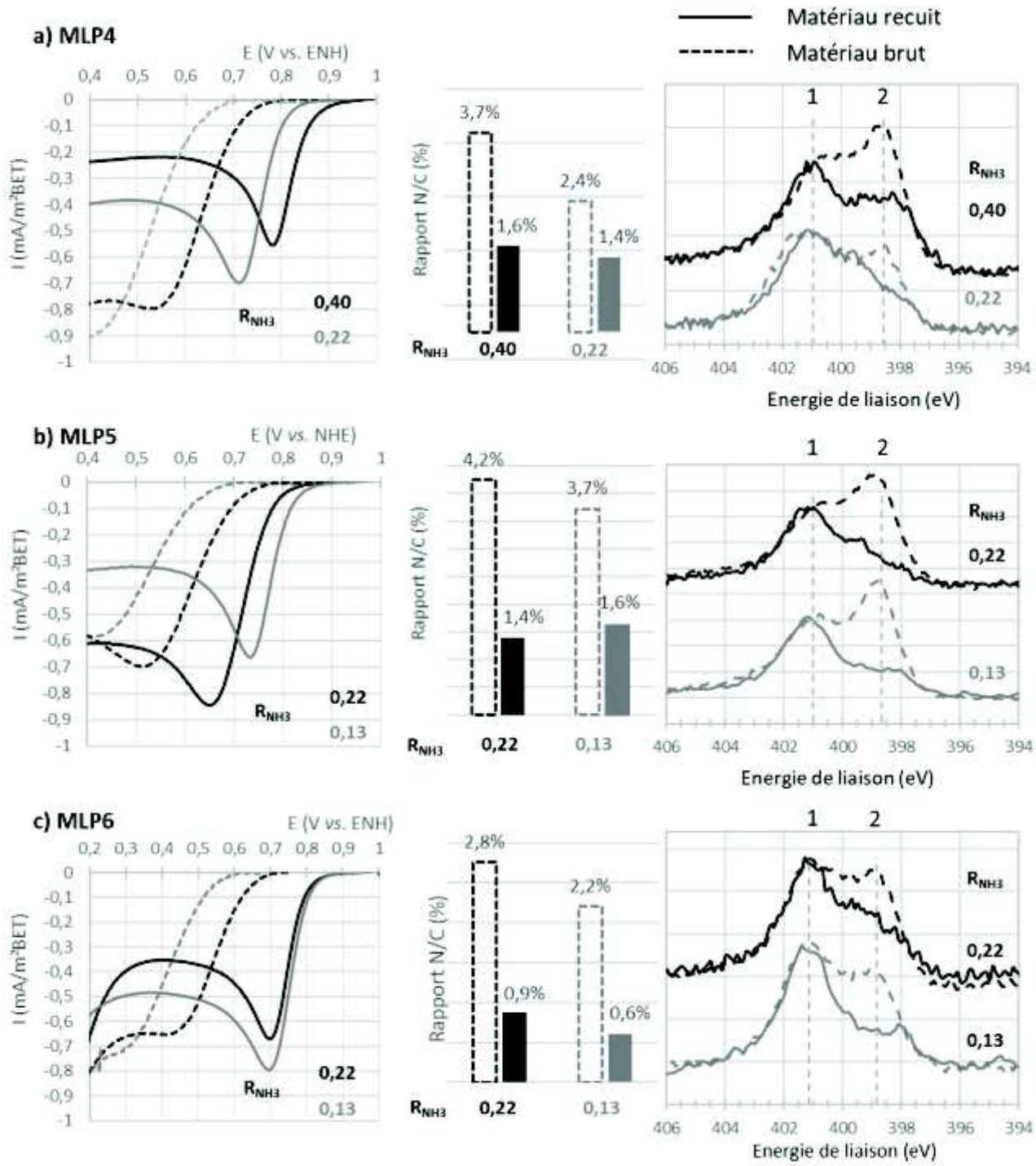


Figure IV. 22 : <u>*A gauche*</u> : Voltampérogrammes (O_2-Ar, 5mV/s, $HClO_4$ 1M) des poudres brutes et recuites sous ammoniac pour deux valeurs de R_{NH3} des familles a) MLP4 : R_{NH3} = 0,40 brut : 3,8 mg/cm² et recuit 1,6 mg/cm² - R_{NH3} = 0,22 brut : 3,4 et recuit : 1,8 mg/cm² b) MLP5 : R_{NH3} = 0,22 brut 3,7 et recuit 1,8 mg/cm² - R_{NH3} = 0,13 brut : 4,1 et recuit : 1,7 mg/cm² c) R_{NH3} = 0,22 brut : 3,9 et recuit : 1,8 mg/cm² - R_{NH3} = 0,13 brut : 3,6 et recuit 1,0 mg/cm² - <u>Au centre</u> *:* Analyse quantitative rapport N/C des matériaux bruts et recuits - <u>*A droite*</u> : Spectre N1s des matériaux bruts et recuits après électrochimie.

Après le recuit, les spectres changent totalement d'aspect et sont alors tous composés d'une intensité largement majoritaire centrée à **401,0 eV ±0,1 V** (noté en (1) sur les spectres)**.** Ce niveau d'énergie représente les **azotes graphitiques** qui sont font partie des sites actifs de la réduction de l'oxygène.
En plus de la contribution dans la zone des azotes graphitiques, les spectres bruts correspondants sont constitués d'un deuxième maximum d'intensité dans la zone des azotes pyridiniques (notée en (2) sur les spectres) qui devient largement minoritaire après le recuit. Ces tendances sont proches de celles observées sur les matériaux recuits étudiés au chapitre III. Elles montraient des spectres après recuit avec une contribution majoritaire dans la zone des azotes graphitiques (partie III.3.2.2).

Les analyses semis quantitatives issues des analyses XPS ne permettent pas la détection de fer pour aucune des poudres brutes ni recuites. Nous avons donc reporté exclusivement le rapport N/C pour chacun des matériaux bruts et recuits. Ces analyses nous informent que **le rapport N/C diminue systématiquement suite au recuit sous ammoniac quel que soit le matériau**. Ces résultats corrèlent avec ceux des matériaux étudiés du chapitre III.

Pour faciliter la comparaison des spectres des matériaux recuits issus des différents MLP, la Figure IV. 23 ci-dessous regroupe tous les spectres N1s des poudres recuites.

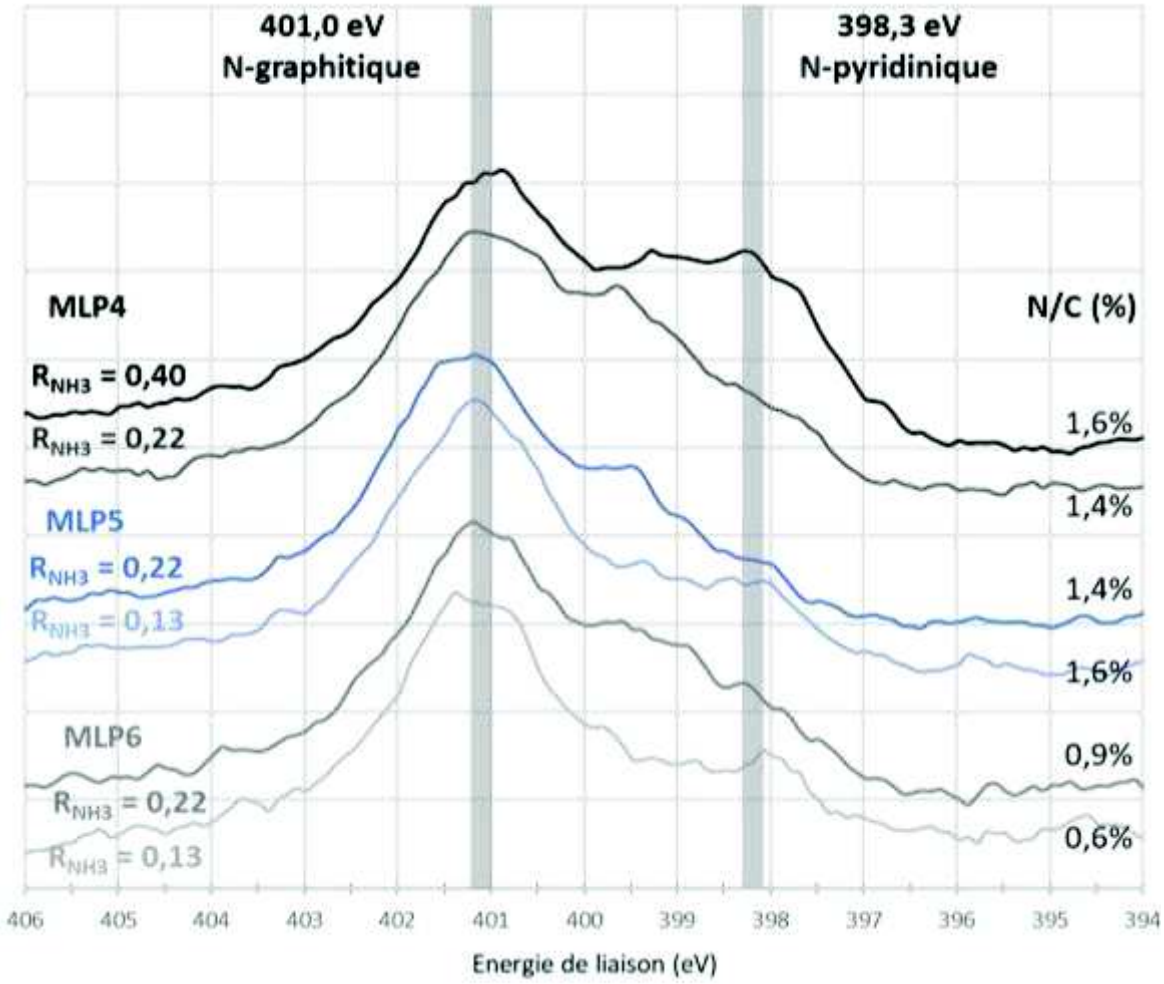


Figure IV. 23 : Spectres N1s des poudres recuites sous ammoniac à 1100°C après électrochimie.

Quel que soit le MLP utilisé, nous constatons que les spectres N1s des matériaux recuits sont tous très ressemblants les uns aux autres. Il semblerait que la molécule azotée de départ ne joue pas un rôle prépondérant quant à l'effet du recuit thermique. Le matériau le plus performant pour la réduction de O_2 est celui issu du MLP4 à R_{NH3} = 0,40. Le spectre N1s de ce dernier est le seul qui ait une intensité notable dans la zone des azotes pyridiniques à 398,3 eV. Il semblerait donc qu'un mélange de sites graphitiques et de sites pyridiniques soit favorable pour obtenir de bonnes performances en réduction de O_2. En effet lors de traitements thermiques à trop haute température, quand la proportion de sites pyridiniques devient trop faible par rapport à celle des azotes graphitiques, les performances électrochimiques diminuent [254].

L'amélioration de l'activité du matériau suite au recuit se traduirait donc par la présence de sites actifs CNx graphitiques mais accompagnée paradoxalement d'une diminution globale du nombre de sites à base d'azote. Tout comme dans le chapitre précédent plusieurs phénomènes peuvent expliquer la diminution de la teneur en azote malgré l'amélioration des performances et sont listées ci-dessous :

1/ A la température de recuit utilisé, le recuit sous ammoniac peut éliminer des sites à base d'azote inactifs instables thermiquement et ne pas avoir d'influence sur les sites les plus actifs dans le matériau. En effet, il est connu que certains sites inactifs comme les groupements nitriles et amines commencent à se décomposer à 300°C [268]. Ils passent alors sous forme gazeuses et leur élimination contribue à la fois à diminuer la teneur en azote et à augmenter les performances électrochimiques.

2/ Le recuit peut permettre la transformation de sites (inactif ou actifs) en sites d'azote plus actifs. Les sites d'azotes pyrroliques inactifs sont connus pour se décomposer à partir de 500°C environ. Une réaction d'ouverture de cycle puis de condensation peuvent former des sites d'azote graphitiques [284] à partir de sites pyrroliques. De la même manière, les azotes pyridiniques, présents de surcroit dans nos matériaux bruts, peuvent se transformer en sites d'azote graphitiques par condensation (voir chapitre III partie III. 3.2.1).

Des études sur des nanotubes de carbones dopées à l'azote traités thermiquement à différentes températures (entre 500°C et 1000°C) ont montrées que la proportion de sites CNx graphitiques augmentait avec la température alors que celle des sites CNx pyridiniques diminuait [270]. Parallèlement les performances électrochimiques sont meilleures pour les matériaux recuits à plus haute température.
Une autre étude sur des catalyseurs de type Fe/C/N recuits une première fois sous argon à différentes température (entre 850°C et 1150°C) puis recuits sous ammoniac à 950°C montre que le pourcentage atomique en azote diminue quand la température de traitement augmente. Néanmoins, la diminution en azote concerne uniquement l'élimination progressive des azotes de types pyrroliques et pyridiniques. La quantité de sites graphitiques reste inchangée sur toute la gamme de température étudiée [124]. De plus les performances électrochimiques sont d'autant meilleures que la température augmente jusqu'à 1050°C.

3/ Enfin il est possible que l'ammoniac permette l'introduction de nouveaux sites actifs pendant le recuit qui n'étaient pas présents dans le matériau brut. Dans ce cas la quantité d'azote introduite dans le réseau carboné serait plus faible que celle des sites instables éliminée par le traitement menant à une diminution globale du rapport N/C.

En plus de l'effet des sites actifs, la conductivité du matériau recuit, qui augmenterait si suffisamment de groupements de surface sont éliminés (analyses RAMAN (Figure IV. 18)) ou encore si la température et le temps de recuit sont suffisants à provoquer une graphitisation du carbone, pourrait expliquer les améliorations des performances suite au recuit. Par ailleurs, même si les courants en réduction de O_2 ont été pondérés par la surface développée du catalyseur, la surface spécifique augmente beaucoup après le recuit sous ammoniac. Notamment celle du matériau issu du MLP4 à R_{NH3} = 0,40 qui passe de 150 m²/g à 1130 m²/g. Il s'agit de plus du catalyseur ayant la plus faible surtension. Il est donc très vraisemblable que l'augmentation de la surface spécifique joue un rôle important dans l'augmentation des performances électrochimiques.

Dans la partie suivante nous abordons l'effet du recuit sous ammoniac sur les matériaux synthétisés sans fer.

IV.3.3.3 / Effet du recuit sous ammoniac sur les matériaux synthétisés sans fer

Afin d'évaluer l'effet du recuit sous ammoniac sur les matériaux synthétisés sans fer, ces deniers, décrits dans la partie IV.2.3, ont été recuits dans les mêmes conditions que précédemment (NH_3, 20 minutes à 1100°C). La Figure IV. 24 ci-dessous regroupe les résultats en électrochimie, en XPS et les surfaces spécifiques des matériaux bruts ou recuits sous ammoniac obtenus sans précurseur de fer. Pour rappel ils ont été obtenus R_{NH3} = 0,13, à partir des trois différents MLP pour lesquels nous n'avons pas ajouté de précurseur de fer $Fe(acac)_3$.

Le recuit sous ammoniac permet d'améliorer fortement les performances électrochimiques des matériaux ne contenant pas de fer. La surtension diminue de près de 300 mV pour les trois matériaux étudiés.

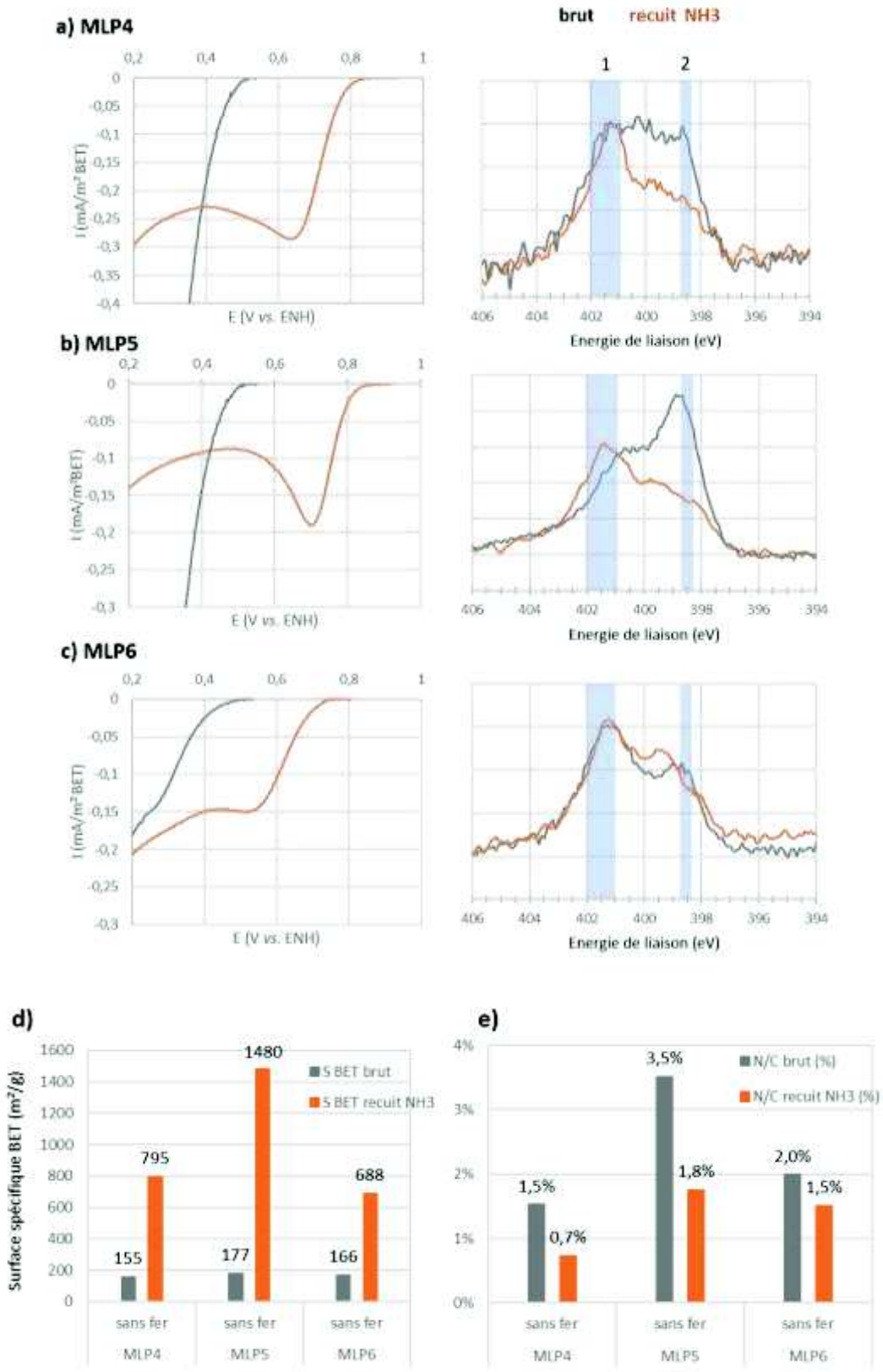


Figure IV. 24 : Gauche : Voltampérogrammes (O_2-Ar, 5mV/s, $HCLO_4$ 1M)de poudre sans fer brutes ou recuites sous NH_3 a) MLP4 électrodes brute 3,5 mg/cm² et recuite 2,5 mg/cm², b) MLP5 électrodes brute 4,0 mg/cm² et recuite 2,7 mg/cm² et c) MLP6 électrodes brute à 3,9 mg/cm et recuite 2,8 mg/cm² - Droite : Spectres N1s XPS des matériaux après électrochimique - d) Histogrammes des surface BET et e) Histogramme des rapport N/C.

Les spectres des matériaux recuits sous ammoniac se ressemblent tous entre eux et sont constitués d'un maximum situé à 401 eV, zone des azotes graphitiques (zone 1). Les quantifications atomiques nous informent que le rapport N/C diminue après le recuit sous ammoniac.
Concernant la surface BET des matériaux, on constate ici aussi qu'elle augmente fortement suite au recuit ce qui participe à l'augmentation des performances. Enfin, l'amélioration de la conductivité suite au recuit thermique peut aussi contribuer à l'amélioration des performances électrochimiques.

Ces résultats sont exactement les mêmes que ceux concernant les matériaux recuits sous ammoniac contenant du fer et étudiés dans les deux parties précédentes. Les hypothèses pouvant expliquer l'augmentation des performances électrochimiques suite au recuit sont donc les mêmes.

Maintenant, si nous comparons l'effet du recuit en fonction des différents MLP, il semblerait que les performances électrochimiques soient meilleures pour MLP5 (η= 0,37 V) puis pour le MLP4 (η= 0,40 V) et enfin pour le MLP6 (0,49 V). Ainsi on a le classement suivant MLP5 > MLP4 > MLP6.
Les spectres N1s en XPS subissent des modifications après le recuit qui sont beaucoup plus marquées pour le MLP5 et le MLP4 alors que pour le MLP6 elles sont minimes. Parallèlement, le rapport N/C des matériaux recuits suit l'évolution suivante de la valeur de N/C la plus élevée à la plus faible : MLP5 > MLP6 > MLP4. Avant le recuit, l'intensité relative aux azotes pyridiniques à 398,6 eV (zone 2) semble plus être la plus élevée dans le matériau issu du MLP5 et la plus faible pour celui du MLP6. Ainsi plus la proportion de sites pyridiniques de départ est élevée et plus la quantité de sites graphitiques (capable de se former à partir des sites pyridiniques) serait élevée. La quantité de départ en site pyridiniques pourrait donc expliquer les améliorations des performances électrochimiques et les modifications dans l'allure des spectres XPS.

De plus, il est possible que les améliorations soient d'autant meilleures que la surface spécifique du matériaux recuit est élevée. En effet et de manière analogue à l'évolution de la surtension, la surface BET des matériaux recuits suit l'évolution suivante de la valeur la plus élevée à la plus faible : MLP5 > MLP4 > MLP6.

Nous avons vu que, globalement, après le recuit sous ammoniac, les résultats pour les matériaux sans fer sont les mêmes que ceux concernant du fer. Il semblerait donc que le recuit permette d'augmenter de manières significative les performances électrochimiques qu'il y ait du fer ou non dans les matériaux de départ. Pour évaluer le rôle du fer sur l'effet du recuit sous ammoniac, dans la partie suivante nous comparons les principaux résultats des matériaux recuits sans fer avec leurs équivalents contenant du fer.

IV.3.3.4 / Rôle du fer sur l'effet du recuit sous ammoniac : Comparaison entre les matériaux recuits sous ammoniac en présence ou en absence de fer

La question qui se pose ici est de savoir si le fer contenu dans les précurseurs de départ a une influence sur l'effet du recuit thermique sous ammoniac. La Figure IV. 26regroupe les résultats en électrochimie, en XPS et les surfaces spécifiques des matériaux recuits sous ammoniac obtenus avec ou sans précurseur de fer.

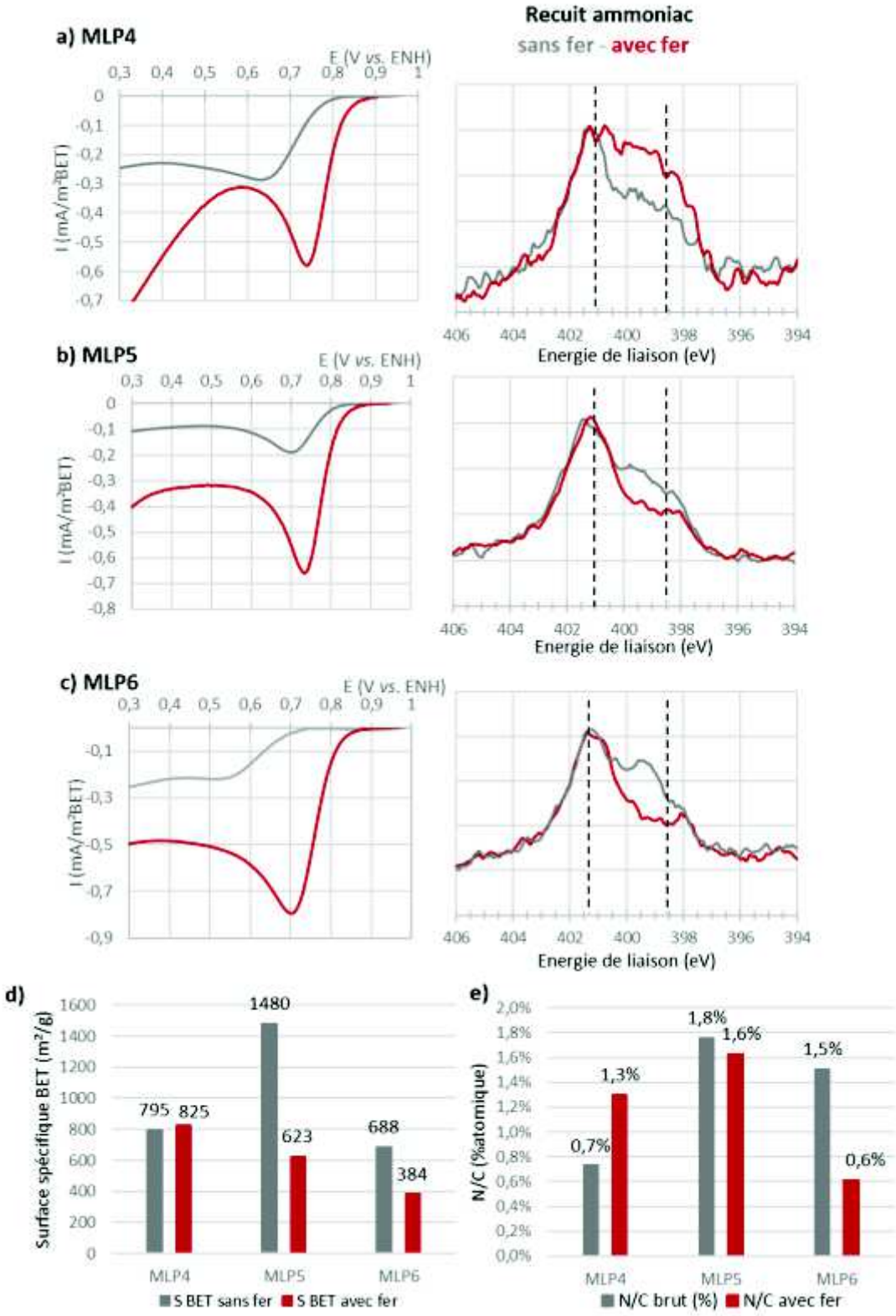


Figure IV. 25 : : Gauche : Voltampérogrammes (O_2-Ar, 5mV/s, $HCLO_4$ 1M) des matériaux recuits sous ammoniac à R_{NH3} = 0,13 pour a) MLP4 avec fer 1,8 mg/cm² et sans fer 2,5 mg/cm² b) MLP2 avec fer 1,7 mg/cm² et sans fer 2,7 mg/cm² et c) pour le MLP3 avec fer 1,0 mg/cm² et sans fer 2,8 mg/cm² - Droite : Spectres N1s après électrochimie d) Histogrammes des surface BET - e) Histogramme des rapport N/C.

Nous constatons que les performances des matériaux recuits ne contenant pas de fer sont plus faibles que celle de leurs équivalents avec du fer. Le fer aurait donc une influence sur les performances électrochimiques des matériaux recuits.

Les surfaces spécifiques des matériaux recuits sans fer sont supérieures ou égales à celles de leurs homologues contenant du fer. Ainsi les différences d'activité observées ne seraient *a priori* pas dues à des surfaces spécifiques BET plus élevée pour les matériaux sans fer.

Les spectres N1s de tous les matériaux recuits, qu'ils contiennent du fer ou non, comportent une intensité maximale dans la zone des azotes graphitiques à 401,0 eV. Les modifications dues à l'absence de fer peuvent se visualiser sur les spectres N1s dans la zone à plus base énergie située entre 398,5 eV et 399,5 eV. A cette gamme d'énergie se trouvent d'une part les azotes CNx pyridiniques mais aussi les azotes pyrroliques, à 399,5 eV, inactifs pour la réduction de O_2. Nous ajouterons qu'il n'est pas possible de considérer un signal relatif aux sites actifs FeNx, qui sortirait dans cette zone d'énergie, puisque le fer n'est pas détecté dans aucun des matériaux.

Les évolutions des spectres N1s se traduisent différemment selon le MLP de départ. Pour le MLP4 le matériau sans fer a une intensité plus faible dans la zone centrée à 399 eV avec un rapport N/C plus faible que son équivalent sans fer. Au contraire, pour les MLP5 et MLP6, le matériau sans fer a une contribution à 399 eV plus élevée ainsi qu'un rapport N/C plus élevé que son équivalent avec fer.

L'augmentation de l'intensité dans la zone des azotes inactifs couplée à une plus forte valeur du rapport N/C pour matériaux sans fer des MLP5 et MLP6 pourrait expliquer leurs performances moindres en réduction de O_2. Il y aurait dans ces matériaux, plus de sites inactifs pour la réduction de O_2 comme des azotes pyrroliques. Pour le cas du MLP4 le matériau sans fer a quasiment deux fois moins d'azote que son équivalent avec du fer. La plus faible quantité de sites actifs expliqueraient dans ce cas les différences d'activité observées.

Des analyses de fluorescence X ont été menées sur les électrodes, après la mesure électrochimique, constituées des matériaux recuits sous ammoniac à 1100°C contenant du fer. Il s'avère qu'il reste entre 0,8 et 2,5 % de fer après la mesure électrochimique. Cela atteste que les sites actifs FeNx présents dans les matériaux bruts, dont la présence a été prouvée précédemment (partie IV.2.3) sont stables suite au recuit sous ammoniac. La présence de ces sites actifs FeNx, qui ne peuvent exister dans le matériau sans fer expliquent les résultats observés en électrochimie.

Finalement, ces résultats prouvent que le recuit thermique est plus efficace pour les matériaux contenant du fer. Cela confirme l'importance de la présence de fer dans le matériau pour l'obtention de bonnes performances électrochimiques.

Nous avons donc vu tout le long de la partie IV.3.3 que le recuit sous ammoniac à 1100°C permettait d'améliorer fortement les performances électrochimiques. Ce type de recuit permet d'une part d'augmenter fortement la surface spécifique du matériau par corrosion du carbone. D'autre part il implique une réorganisation de la phase carbone-azote laissant place à une majorité de sites d'azote graphitiques. Nous ne pouvons pas savoir si le recuit en lui-même permet d'insérer de nouveaux sites actifs à base d'azote à travers l'utilisation d'ammoniac ou s'il s'agit seulement d'un effet de la température de recuit qui élimine les sites inactifs les moins stables et permet la transformation de sites azotés actifs ou inactifs en sites d'azote CNx graphitiques. Les études menées sur les matériaux

synthétisés sans fer prouvent qu'il est indispensable que le catalyseur contienne du fer pour obtenir de bonnes performances. L'amélioration des performances électrochimiques induite par le recuit sous ammoniac pourrait finalement venir de deux effets qui s'ajoutent. Le premier serait l'augmentation de la surface spécifique qui permet une meilleure accessibilité aux sites à base d'azote et de fer. Le second serait dû à la création et/ou transformation de sites azotés en sites actifs pour la réduction de O_2.

Afin de pouvoir faire le tri entre les différentes hypothèses expliquant les améliorations dues au recuit sous ammoniac, nous avons effectué des recuits sous argon qui n'induisent pas de fortes augmentations de la surface spécifique et ne permettent pas l'insertion d'atomes d'azotes dans le réseau carboné. Pour cela la partie suivante aborde les résultats obtenus sur une série de matériaux recuits sous argon.

IV.3.4 / Résultats en réduction de O_2 et analyse en XPS des poudres traitées thermiquement sous Argon à 1100°C

IV.3.4.1 / Comparaison entre les matériaux bruts et les matériaux recuits sous argon

Pour évaluer uniquement l'effet de la température de recuit sur les matériaux, des traitements thermiques sous argon ont été menés dans les même conditions que précédemment en remplaçant simplement l'ammoniac par de l'argon. Ils ont été réalisés sur les matériaux obtenus à partir du MLP4 pour les trois différentes valeurs de R_{NH3}.

La Figure IV. 26 a) suivante regroupe pour les trois valeurs de R_{NH3} les réponses en réduction de O_2 des matériaux recuits sous argon et de leurs équivalents non-recuits. Le courant de réduction est pondéré par la surface BET de couche active dans l'électrode. Comme nous l'avons vu dans la partie IV.3.2.1 en Figure IV. 17, le recuit sous argon induit une faible augmentation de la surface spécifique entre 25 et 40 m^2/g par rapport au matériaux non recuit. La surtension obtenue à partir de tous ces voltampérogrammes est tracée fonction de R_{NH3} en Figure IV. 26 b). Les spectres N1s obtenus par XPS sur les électrodes après électrochimie sont données en Figure IV. 26 c) ainsi que le rapport N/C issus des analyses semi quantitatives (Figure IV. 26 d)

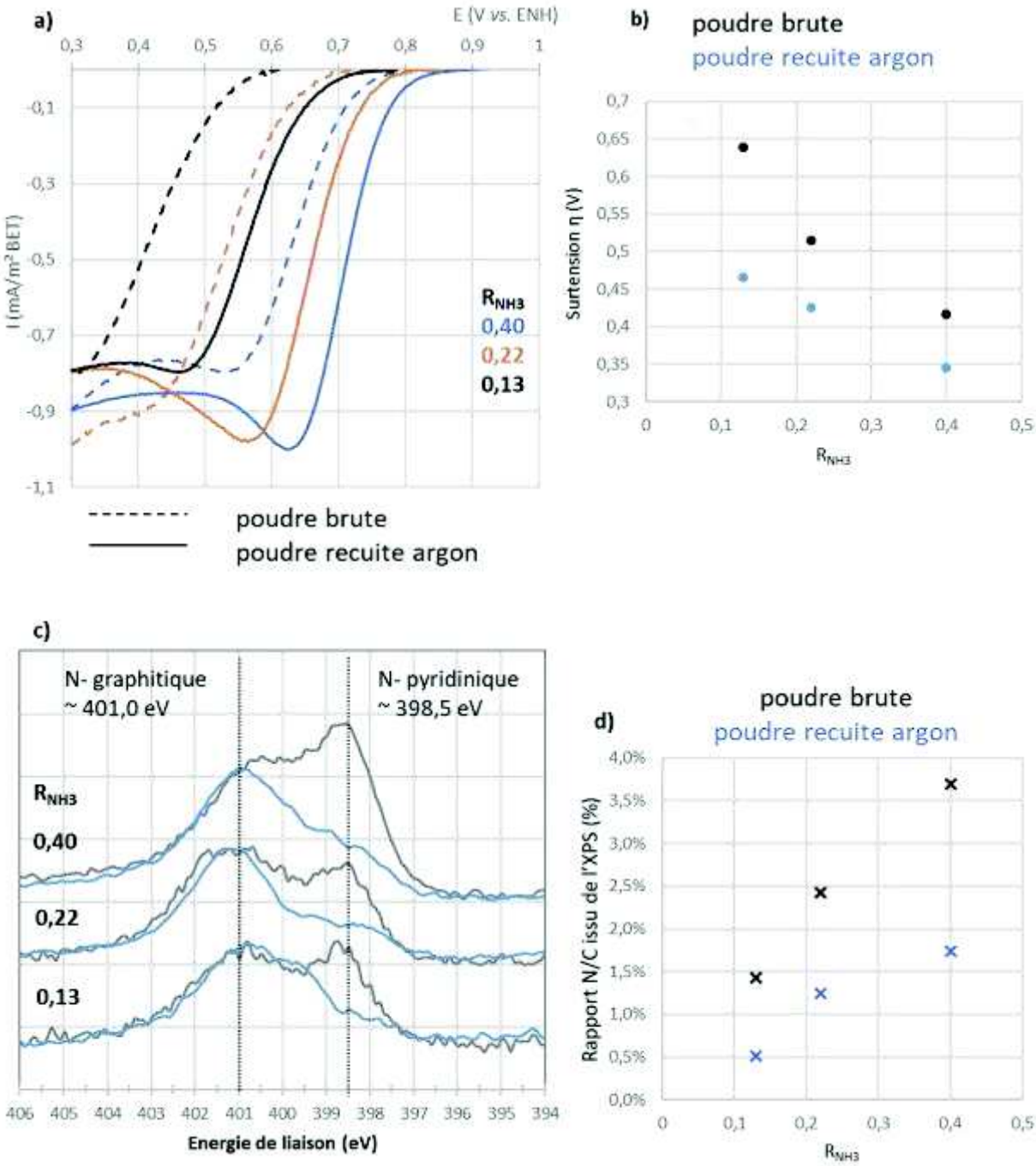


Figure IV. 26 : a) Voltampérogrammes (O_2-Ar, 5mV/s, $HClO_4$ 1M) pour les matériaux obtenus à partir du MLP4 pour R_{NH3} = 0,13 : brut (électrode à 3,6 mg/cm²) et recuit (électrode à 3,6 mg/cm²) - R_{NH3} = 0,22 : brut (électrode à 3,4 mg/cm²) et recuit (électrode à 3,2 mg/cm²) - R_{NH3} = 0,40 : brut (électrode à 3,8 mg/cm²) et recuit (électrode à 3,8 mg/cm²) - b) Surtension des matériaux bruts et recuit sous argon en fonction de R_{NH3} - c) Spectres N1s des poudres brutes et recuites sous argon après électrochimie - d) Rapport N/C en fonction de R_{NH3} pour les poudre brutes et recuites après électrochimie.

Suite au traitement sous argon, les performances électrochimiques vis à vis de la réduction de O_2 s'améliorent fortement. Il semblerait que les améliorations soient d'autant plus marquées que la valeur de R_{NH3} est faible. Quand R_{NH3} diminue, les matériaux contiennent une proportion plus importante d'une phase de type carbure de fer. Une étude menée par le groupe de H. Meng [147] sur une porphyrine de fer imprégnée sur un noir de carbone recuite pendant 20 minutes à 950°C sous

ammoniac ou sous argon a mis en évidence un phénomène de graphitisation autour de particules inorganiques de carbure de fer Fe_3C qui n'est pas observé autour de particules de nitrure de fer Fe_3N.

Nous pensons donc que le même phénomène est probable dans notre cas et que la phase de carbure de fer favoriserait la graphitisation du carbone et permettrait ainsi d'augmenter la conductivité du matériau et donc d'améliorer les performances électrochimiques.

Les spectres N1s des poudres recuites ont tous une intensité majoritaire dans la zone des azotes graphitiques à 401,0 eV. A ces températures de recuit et comme nous l'avons déjà évoqué, la littérature indique que la plupart des sites inactifs sont éliminés et les sites d'azotes pyridiniques et pyrroliques peuvent aboutir à la formation de sites graphitiques. C'est d'ailleurs ce que nous constatons quand on compare les spectres des matériaux bruts à ceux des matériaux recuits ; l'intensité dans la zone des azotes pyridiniques (398,5 eV) devient largement minoritaire.

La Figure IV. 26 d) indique que le rapport N/C diminue systématiquement après le recuit. La diminution du rapport N/C semble être d'autant plus importante que R_{NH3} augmente. Ceci est probablement dû à une plus grande quantité de groupement azotés inactifs instable à 1100°C pour les fortes valeurs de R_{NH3}, étant donné que le rapport N/C des matériaux bruts augmente avec R_{NH3}. Ceci pourrait aussi s'expliquer par l'étape de lavage au soxhlet qui aurait été moins efficace pour les fortes valeurs de R_{NH3} laissant une quantité de produit secondaire (groupement nitriles, voir chapitre II. Figure II.20) plus importante qui serait alors totalement éliminée par le recuit.

Le rapport N/C des matériaux recuits est d'autant plus grand que R_{NH3} augmente. Puisque dans les matériaux bruts, le rapport N/C et la contribution des azotes pyridiniques augmente avec R_{NH3}, il y aurait donc une plus grande proportion de sites pyridiniques qui se transforment en sites graphitiques pour les fortes valeurs de R_{NH3}, ce type de réaction n'impliquant pas de perte d'azote.

Finalement, le recuit thermique sous argon permet **d'améliorer fortement les performances électrochimiques.** Ce type de recuit ne permet pas d'incorporer de nouveaux sites actifs à base d'azote ni de créer de la porosité dans la phase carbonée. Par conséquent, les améliorations des performances passent par l'élimination des sites d'azotes inactifs et par la création de sites actifs graphitiques obtenus à partir de la transformation des sites pyridiniques et pyrroliques présents au départ. Elles peuvent aussi s'expliquer par une amélioration de la conductivité du matériau qui augmente par l'élimination des groupements azotés de surface. Les performances sont d'autant **meilleures que R_{NH3} est élevé** et l'analyse des spectres N1s en XPS indique une augmentation du rapport N/C avec R_{NH3}. L'amélioration des performances électrochimiques suivant R_{NH3} seraient donc dues à un plus grand nombre de sites graphitiques dans les matériaux à plus forte valeur de R_{NH3}.

Dans le paragraphe suivant, nous comparons les résultats concernant les matériaux recuits sous argon à ceux recuits sous ammoniac.

IV.3.4.2 / Comparaison des matériaux recuits sous argon ou sous ammoniac : réponses en réduction de O2 et spectres N1s correspondant

Nous venons de voir que les recuits thermiques sous ammoniac ou sous argon permettent d'améliorer les performances électrochimiques des matériaux bruts. Ici nous comparons les principaux résultats en électrochimie et en XPS des matériaux obtenus à partir du MLP4 recuits sous argon et recuits sous ammoniac (Figure IV. 27).

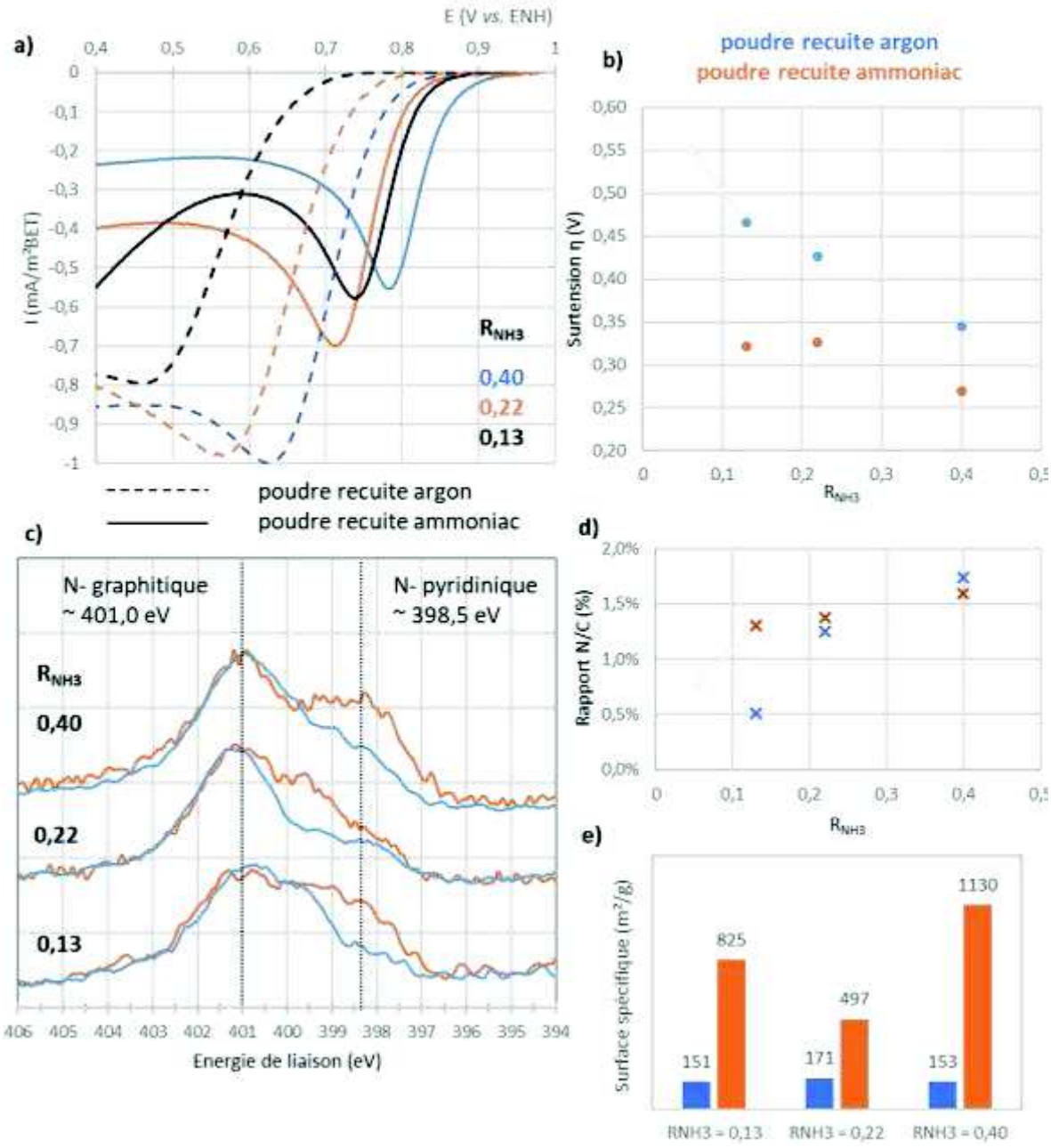


Figure IV. 27 : a) Voltampérogrammes (O_2-Ar, 5mV/s, $HClO_4$ 1M) des matériaux issus du MLP4 – R_{NH3} = 0,13 : recuit NH_3 (1,8 mg/cm²) et recuit Ar (3,6 mg/cm²) - R_{NH3} = 0,22 : recuit NH_3 (1,8 mg/cm²) et recuit Ar (3,2 mg/cm²) – R_{NH3} = 0,40 : recuit NH_3 (1,6 mg/cm²) et recuit Ar (3,8 mg/cm²) b) Surtension des matériaux bruts et recuit sous argon en fonction de RNH_3 c) Spectres N1s des poudres correspondantes après électrochimie d) Rapport N/C en fonction de R_{NH3} e) Histogrammes des surfaces spécifiques .

Les matériaux recuits sous argon sont moins performants vis-à-vis de la réduction de O_2 que ceux recuits sous ammoniac. Les écarts semblent d'autant plus marqués que le paramètres R_{NH3} est faible.

Seules de faibles différences s'observent dans la zone à faible énergie sur les N1s. Les poudres recuites sous argon ont une contribution plus faible dans la zone basse énergie correspondant aux sites d'azote pyridiniques. Comme nous l'avons évoqué lors de la comparaison des spectres recuits entre eux (Figure IV. 23), il semblerait qu'un mélange de sites pyridiniques et graphitiques soit meilleur pour l'obtention de bonnes performances électrochimiques.

Les rapport N/C n'évoluent pas de manière significative entre les matériaux recuits sous argon et ceux recuits sous ammoniac, hormis pour la poudre à la plus faible valeur de R_{NH3}. Pour les matériaux où le rapport N/C ne change pas (R_{NH3} = 0,40 et R_{NH3} = 0,22), l'évolution des performances ne peut pas être attibuée à des sites supplémentaires d'azote qui se seraient formés pendant le recuit sous ammoniac et qui n'existeraient pas pour les matériaux recuit sous argon. Il semblerait donc que pour ces deux matériaux les deux types de recuit ait le même effet sur la transformation des sites à base d'azote et que finalement l'ammoniac de permette pas d'insérer de nouveaux sites actifs. Les plus faibles performances des matériaux recuits sous argon seraient donc dues à une plus faible surface spécifique (Figure IV. 27 e))

Le recuit sous argon à 1100°C permet donc d'améliorer les performances électrochimiques par rapport aux matériaux bruts mais ces dernières sont plus faibles que pour les mêmes matériaux recuits sous ammoniac. La différence entre ces deux types de recuit est finalement l'effet chimique de l'ammoniac. *A posteriori*, l'ammoniac ne semble pas insérer de nouveaux sites actifs à base d'azote dans le matériau. L'effet de l'ammoniac sur les matériaux se traduirait donc principalement par une augmentation considérable de la surface spécifique par corrosion du carbone.

Jusqu'à présent nous avons évalué l'activité électrochimique sur la base de la surtension. Un autre paramètre important permettant de juger des performances d'un catalyseur est la sélectivité (notée n) de la réduction de l'oxygène. Dans la partie suivante, nous présentons une étude portant sur la détermination de ce paramètre via une méthode développée au laboratoire.

IV.4 / Mesure de la sélectivité de O_2 en fonction du chargement d'électrocatalyseur dans l'électrode

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre I, la mise en place d'une nouvelle méthode pour la détermination de la sélectivité de la réduction de O_2 a débuté au laboratoire depuis plusieurs années[169,170]. Ces études de développement ont été motivées pour trouver une méthode alternative à l'utilisation d'électrodes tournantes généralement utilisées pour la détermination de la sélectivité notée n. L'intérêt de la mesure telle que nous la réalisons est qu'elle est effectuée directement sur des électrodes poreuses contenant le matériau à étudier. Cette dernière partie présente donc une étude de la mesure de la sélectivité sur deux de nos matériaux. Les deux électrocatalyseurs que nous avons choisi pour cette étude sont ceux obtenus à partir du MLP4 à R_{NH3} = 0,40 recuit sous ammoniac pour le premier et recuit sous argon pour le second.

IV.4.1 / Détermination expérimentale du nombre moyen d'électrons impliqués dans la réduction de O_2 : Sélectivité (n)

Pour rappel, la sélectivité de la réduction de l'oxygène notée n représente le nombre moyen d'électrons échangés par molécule d'O_2 pendant sa réduction. En effet, la réduction de l'oxygène peut conduire à la formation d'eau ou d'eau eau oxygénée selon les réactions suivantes :

$$O_2 + 2H^+ + \mathbf{2}\boldsymbol{e}^- \rightarrow H_2 0_2 \qquad E^0 = 0{,}670\ V\ vs.ENH \qquad n = 2$$

$$O_2 + 4H^+ + \mathbf{4}\boldsymbol{e}^- \rightarrow 2H_2O \qquad E^0 = 1{,}229\ V\ vs.ENH \qquad n = 4$$

La méthode de détermination de n consiste à coupler l'exploitation de la mesure de la réduction de l'oxygène par **chronoampérométrie** à un potentiel déterminé avec l'utilisation d'un système **enzyme/colorant** sensible à la détection de l'eau oxygénée. Pour plus de détails concernant la méthode le lecteur peut se référer à la partie 3.1.2 du chapitre I ainsi qu'aux travaux de X. Cheng [285].

Expérimentalement, le montage utilisé est le même qui celui utilisé précédemment auquel un barreau aimanté est ajouté et dans lequel le bullage en oxygène n'est pas retiré pendant toute le temps de la mesure (30 minutes). Ces deux variantes permettent d'homogénéiser la concentration en H_2O_2 formée dans tout le volume de l'électrolyte. L'électrolyte utilisé est toujours l'$HCLO_4$ mais à une concentration plus faible de 0,1 M afin que le milieu ne soit pas trop acide pour ne pas altérer l'enzyme.

Avant la mesure de chronoampérométrie, des voltampérogrammes sont enregistrées à la vitesse de balayage de 5 mV/s dans l'électrolyte saturé en oxygène. Cette mesure permet de choisir le potentiel pour l'expérience de chronoampérométrie, potentiel qui relie le courant mesuré à la réduction de l'oxygène.

Après avoir choisi le potentiel de travail, la mesure de **chronoampérométrie** est lancée. Elle consiste à **suivre l'évolution de la charge induite par la réduction de O_2 en fonction du temps** lorsqu'un système est soumis à une surtension. Des **prélèvements du milieu aqueux** sont effectués à 17, 23 et 27 minutes pour **doser la quantité d'eau oxygénée** contenue dans le milieu et au même instant **la charge induite par la réduction de O_2 est lue** sur le chronoampérogramme. Les temps de prélèvement choisis sont suffisamment long pour avoir une quantité de H_2O_2 suffisante pour le dosage et suffisamment court pour limiter les problèmes de dismutation de H_2O_2 dans la cellule. La dismutation peut notamment être causée par la présence de la contre-électrode de platine et/ou être catalysée par le fer présent dans nos matériaux.

La quantité éventuelle d'eau oxygénée contenue dans le milieu aqueux est dosée par spectrométrie UV-visible grâce à l'utilisation d'une enzyme et d'un colorant spécifique. L'absorbance lue sur l'appareil et l'utilisation d'une courbe de calibration, établie au préalable, permet de déterminer de manière précise la quantité d'eau oxygénée contenue dans la cellule à un instant t (temps de prélèvement) et de déduire la quantité totale de H_2O_2 contenu dans la cellule de mesure à un instant t. Par comparaison de la charge et de la quantité totale d'eau oxygénée au même temps, il est facile de déterminer la sélectivité n.

La méthode que nous venons de décrire a été mise en œuvre sur deux collections d'électrodes poreuses de chargement variable en matériaux Fe/C/N. Chacune de ces collections correspondent respectivement aux matériaux obtenus à partir du MLP4 à R_{NH3} = 0,40 suite au recuit sous argon ou sous ammoniac. Les résultats obtenus pour les variations de n en fonction du chargement en Fe/C/N sont rapportés dans le paragraphe suivant.

IV.4.2 / Sélectivité de la réduction de O_2 en fonction du chargement en catalyseur sur l'électrode

Les études systématiques en fonction du chargement se justifient par les travaux précédents réalisée au laboratoire. Ils montrent que la sélectivité n évolue avec le chargement jusqu'à devenir indépendant de celui-ci. Par ailleurs, il est connu, dans la littérature utilisant des électrodes tournantes, que la sélectivité n, est susceptible de varier avec le chargement en catalyseur [286].

Les chargements choisis pour réaliser les collections d'électrodes sont les suivants. Pour le matériau recuit sous ammoniac la gamme de chargement choisie se situent entre 0,4 et 2,3 mg/cm² et pour celui recuit sous argon elle et s'étend entre 0,7 et 4,2 mg/cm².

La Figure IV. 28 suivante regroupe les valeurs de la sélectivité (n) en fonction du chargement en électrocatalyseur Fe/C/N (en mg/cm²) pour les deux matériaux étudiés.

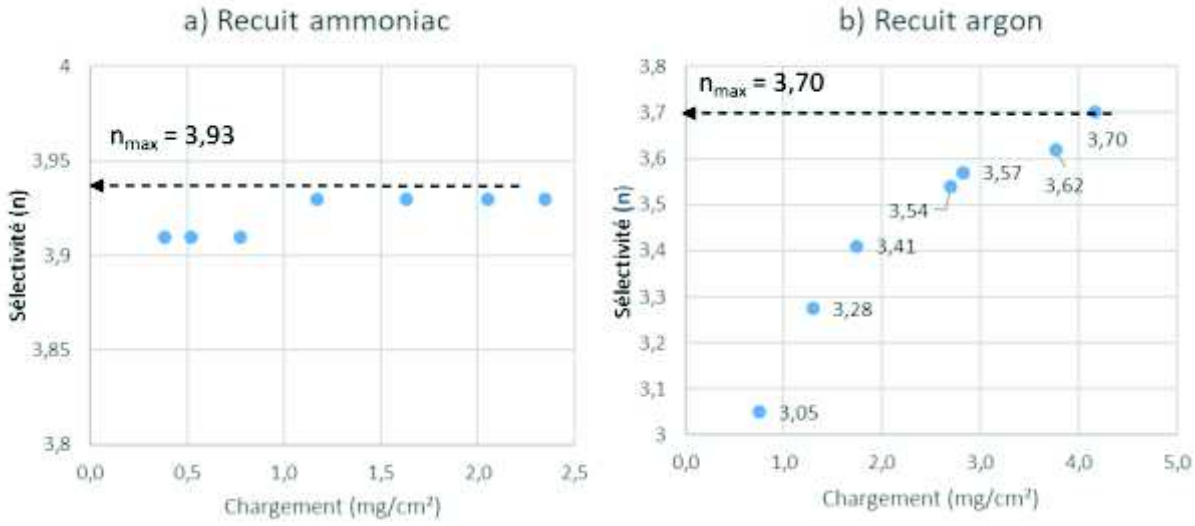


Figure IV. 28 : Sélectivité de la réduction de O_2 en fonction du chargement en Fe/C/N dans l'électrode pour le matériau issu du MLP4 à R_{NH3} = 0,40 recuit sous ammoniac a) et recuit sous argon b).

L'évolution de la sélectivité n en fonction du chargement pour les deux collections d'électrodes présente la même allure. Ces tendances sont exactement les mêmes que celles observées précédemment au laboratoire sur des structures associant des nanoparticules de platine greffées d'une composante organique et des nanotubes de carbone non azotés [169] ou encore sur des nanotubes de carbone azotés [170].

La sélectivité n augmente de manière plus ou moins marquée avec le chargement en catalyseur pour atteindre une valeur maximale constante. Cette **valeur constante apparait indépendante du chargement** au-delà d'une certaine valeur, appelée valeur critique. La valeur maximale de la sélectivité notée n_{max} est de 3,93 électrons pour la poudre recuite sous ammoniac et de 3,70 électrons pour la poudre recuite sous argon. Ces mesures de sélectivité confirment donc que le matériau recuit sous ammoniac est plus performant que celui recuit sous argon.

IV.5 / Conclusion

Dans ce chapitre nous avons synthétisé de nouveaux matériaux Fe/C/N et C/N par pyrolyse laser à partir de nouveaux milieux liquides précurseurs (MLP) constitués de toluène, de $Fe(acac)_3$ et de différentes sources d'azotes. Nous avons ainsi obtenu trois différentes familles de matériaux pour lesquelles la source d'azote est différente. De la même manière que les matériaux étudiés dans le chapitre II et III, nous avons fait varier le paramètre R_{NH3}. L'utilisation de toluène nous a permis d'obtenir des quantités de matériaux bruts bien supérieures à celles obtenues pour les matériaux étudiés précédemment dans le chapitre III, ce qui nous a permis d'étudier de manière plus systématique l'effet du recuit thermique.

Un résultat remarquable est le fait que nous retrouvons exactement les mêmes tendances sur ces nouveaux matériaux bruts que celles obtenues dans les deux chapitres précédents. Plus précisément, nous avons vu que les caractéristiques physicochimiques des matériaux évoluent de façon monotone avec R_{NH3}. De plus, nous retrouvons les mêmes tendances concernant les performances électrochimiques et les caractéristiques de surface. Plus R_{NH3} augmente, meilleures sont les performances électrochimiques, et plus le rapport N/C augmente et plus le matériau contient des azotes en configuration pyridinique. Ainsi les mêmes conclusions peuvent expliquer ces tendances systématiques. La formation d'une plus grande proportion de phase de nitrure de fer dans les matériaux à haute valeur de R_{NH3}, permettrait la croissance d'un réseau carbone-azote incorporant des sites actifs pour la réduction de O_2. Les synthèses de matériaux sans fer ont prouvées l'importance du rôle du fer pour l'obtention de meilleures performances électrochimiques.

La plus grande proportion de sites actifs CNx à base d'azote et de sites FeNx quand R_{NH3} augmente expliquerait les améliorations de l'activité de matériaux bruts quand R_{NH3} augmente.

Deux autres paramètres peuvent contribuer à l'amélioration des performances électrochimiques. Il s'agit de la conductivité, que nous n'avons pas déterminée, mais qui augmenterait avec la température de synthèse, donc quand R_{NH3} augmente. Le second paramètre est l'effet de la surface spécifique du matériau qui augmente avec R_{NH3}.

Par ailleurs nous n'avons pas pu établir de lien entre la molécule d'azote de départ utilisée dans le MLP et les sites d'azote formés dans le matériau. Il semblerait toutefois que l'utilisation de pyridine permette d'obtenir de meilleures performances pour de plus faibles valeurs de R_{NH3}. Des synthèses complémentaires mériteraient d'être effectuées pour trancher sur la question en fixant une même teneur initiale en azote dans tous les MLP.

Nous avons vu que les traitements thermiques post synthèse sous ammoniac permettaient d'améliorer systématiquement et de manière significative les performances électrochimiques quelles que soient les conditions de synthèses initiales. Les surtensions enregistrées pour les matériaux recuits sont de

100 à 300 mV plus basses que pour celles des matériaux bruts. Les sites actifs en réduction de O_2 incorporés dans de tels matériaux sont des azotes en configuration graphitique et des sites FeNx qui ne se dégradent pas dans les conditions utilisées. L'amélioration des performances suite au recuit sous ammoniac est guidé par plusieurs phénomènes. D'une part, l'élimination des groupements de surface à base d'azote, inactifs pour la réduction de O_2 induirait une augmentation de la conductivité du matériau. D'autre part la transformation de sites d'azote pyridiniques et pyrroliques via des réactions de condensations aboutissent à la création de nouveaux sites graphitiques. Pour finir, l'effet corrosif de l'ammoniac sur le carbone permet une augmentation considérable de la surface spécifique des matériaux recuits.

Des traitements thermiques réalisés sous argon, dans les mêmes conditions que ceux sous ammoniac, ont montré que les performances électrochimiques des matériaux recuits sous argon sont meilleures que celles des matériaux bruts. L'amélioration des performances peuvent s'expliquer avec les mêmes hypothèses que celles évoquées pour le recuit sous ammoniac à la différence que l'argon n'induit pas d'augmentation de la surface spécifique. L'effet principal du recuit sous argon passerait par une augmentation de la conductivité du matériau et par une plus grande proportion de sites actifs CNx graphitiques et pyridiniques. Des mesures de conductivité seraient nécessaires pour confirmer la première hypothèse.

Toutefois, les performances des matériaux recuits sous argon sont moins bonnes que celles obtenues suite au recuit sous ammoniac. De plus les analyses en XPS, indiquent que les spectres XPS et les rapports N/C sont quasiment identiques quel que soit le gaz de recuit. Cela prouve d'une part que l'ammoniac ne permet pas de créer de nouveaux sites actifs à base d'azote dans le matériau. D'autre part, cela confirme, comme il est connu dans la littérature, l'importance d'une grande surface spécifique pour l'obtention de matériaux performants.

Pour finir, des mesures de la sélectivité de la réduction de O_2 confirment que le recuit sous ammoniac permet d'obtenir les meilleures performances électrochimiques. La sélectivité atteint comme valeur maximale **3,70 électrons et 3,93 électrons** pour les matériaux recuits sous argon et sous ammoniac respectivement.

Conclusion Générale

L'objectif de cette thèse était d'obtenir de nouveaux électrocatalyseurs vis-à-vis de la réduction de l'oxygène pour le développement de piles à combustible en milieu acide (PEMFC).

Dans un premier temps, nous avons réalisé des synthèses, en une seule étape, de nanocomposites à base de fer enrobés de carbone et d'azote (Fe/C/N) par la méthode de pyrolyse laser en voie liquide. Cette méthode est utilisée au Laboratoire Edifice Nanométriques (LEDNA) du CEA depuis de nombreuses années. L'avantage de la pyrolyse laser réside dans sa souplesse quant à la grande liberté qu'elle offre sur le choix des paramètres de synthèse. Dans un second temps, nous avons caractérisé ces matériaux d'un point de vue physico-chimique. Ensuite, nous les avons testés afin d'évaluer leurs performances électrochimiques vis-à-vis de la réduction de O_2. Les performances ont été évaluées, par une méthode développée au laboratoire, grâce à la mise en œuvre d'électrodes poreuses constituées d'un feutre de carbone sur lequel sont déposés les matériaux à tester. Toutes ces caractérisations ont été menées sur les matériaux directement issus de la synthèse.

Pour la synthèse, deux précurseurs de fer ont été utilisés ; un sel de fer d'acétylacétonate de fer III ($Fe(acac)_3$) ou bien des nanoparticules préformées d'oxo-hydroxyde de fer, la goethite (FeOOH), mélangés à de la pyridine (accompagnés ou non de méthylimidazole) en présence d'ammoniac. **Le paramètre que nous avons fait varier de manière systématique lors des synthèses est la fraction volumique d'ammoniac** introduite dans le réacteur que nous avons **nommé R_{NH3}.**Ainsi, à partir des différentes conditions de synthèses et des deux milieux liquides précurseurs, nous avons obtenu quatre séries de matériaux.

Un grand nombre de caractérisations physico-chimiques ainsi que des analyses de surface ont été menées sur les différents matériaux. Le résultat remarquable qui ressort de cette étude est le fait que **toutes ces caractéristiques physico-chimiques évoluent de façon monotone avec le paramètre R_{NH3} quelle que soit la série de matériaux étudiée.**

D'un point de vue morphologique, les matériaux se présentent sous forme de nanoparticules de fer enrobées d'une couche de carbone et d'azote. Les nanoparticules obtenues sont fortement agglomérées (leur taille est d'environ 20 nanomètres) et elles incorporent pour certaines, des plus petites particules de l'ordre de quelques nanomètres. A ces structures s'ajoutent de grosses particules pouvant avoir des diamètres de plusieurs micromètres et dont la proportion augmente avec le paramètre R_{NH3}. L'observation de ces grosses particules suggère un phénomène de croissance d'une structure carbonée à partir de particules de fer.

La présence de grosses particules, nous a permis de déterminer les phases cristallines présentes dans nos matériaux qui sont majoritairement du carbure de fer Fe_3C, du nitrure de fer $Fe_3N_{1,3}$, de l'oxyde de fer FeO et du fer métal.

La détermination de la teneur massique et de la composition atomique de surface, a montré que les matériaux sont constitués de plus en plus d'azote et de fer et de moins en moins de carbone quand R_{NH3} augmente. Les résultats par XPS nous ont permis d'avancer l'hypothèse selon laquelle une **phase de type nitrure de fer se formerait préférentiellement dans les matériaux obtenus avec des valeurs de R_{NH3} intermédiaires à élevées** (supérieures à R_{NH3} = 0,30-0,40). Pour les faibles valeurs de R_{NH3} où le

taux de carbone est maximum et celui de fer et d'azote minimum, nous pensons qu'une phase de type carbure de fer se formerait majoritairement.

Nous avons ensuite évalué l'activité vis-à-vis de la réduction de O_2 de tous les **matériaux Fe/C/N**. Il apparait que **les performances électrochimiques sont d'autant meilleures que le paramètre R_{NH3} augmente.** L'analyse des sites actifs pour la réduction de O_2 a été conduite par XPS et il ressort de ces études que les matériaux les plus actifs sont ceux contenant une plus grande proportion de sites à base d'azote en configuration **graphitiques et pyridiniques**. Nous pensons donc que **la présence d'une phase de type nitrure de fer permettrait la croissance d'une structure carbonée dopée à l'azote incorporant des sites à base d'azote graphitiques et pyridiniques, qui sont des sites actifs pour la réduction de O_2**.

Les analyses électrochimiques des matériaux C/N synthétisés sans fer, ont montré de très mauvaises performances vis-à-vis de la réduction de O_2. La présence de fer apparait donc indispensable pour l'obtention de matériaux performants. **Le fer permettrait aussi de former des sites à base de fer et d'azote actifs pour la réduction de O_2**. Des résultats préliminaires obtenus sur certains de ces matériaux recuits sous ammoniac ont permis de voir l'effet positif de ce dernier sur les performances électrochimiques.

Enfin, de nouvelles synthèses par pyrolyse laser ont été conduites en utilisant de nouveaux milieux liquides précurseurs. Grâce à l'utilisation de toluène (mélangé à de la pyridine ou à du méthylimidazole) en présence ou non de $Fe(acac)_3$ nous avons obtenus trois nouvelles séries de matériaux Fe/C/N ou C/N à différentes valeurs de R_{NH3}. Nous retrouvons exactement les mêmes tendances en fonction de R_{NH3} que pour les matériaux précédents, tant sur les caractéristiques physico-chimiques que sur l'évolution des performances électrocatalytiques. Les matériaux C/N étudiés (sans fer) sont moins actifs que ceux contenant du fer, cela confirme que la présence de fer favorise la formation de sites actifs. Des recuits sous argon (Ar) ou sous ammoniac (NH_3) à 1100°C améliorent fortement l'activité de tous les matériaux. Cela est principalement dû à l'élimination de sites azotés inactifs à la température de recuit utilisée et à la transformation de sites pyridiniques présents dans les matériaux de départ en sites graphitiques. Le recuit sous NH_3 est plus efficace que celui sous Ar. L'efficacité du recuit sous NH_3 est liée à la réactivité de l'ammoniac sur le carbone et implique une augmentation de la surface spécifique de tous les matériaux ($S_{spé}$ maximale > 1100 m^2/g). La sélectivité de la réduction de l'oxygène, qui correspond au nombre moyen d'électrons échangés pendant la réduction de O_2 a été mesurée pour un même matériau recuit sous Ar ou sous NH_3. Elle atteint 3,70 électrons contre 3,93 électrons respectivement. Ces mesures confirment l'efficacité du recuit sous NH_3 pour obtenir des électrocatalyseur performants.

Pour conclure, des électrocatalyseurs prometteurs vis-à-vis de la réduction en O_2 ont été obtenus. Le plus actif d'entre eux est obtenu à partir de précurseurs de $Fe(acac)_3$ et de toluène synthétisé avec une valeur de R_{NH3} = 0,40 et recuit sous NH_3 à 1100°C. Il atteint une surface spécifique de 1130 m^2/g Sa sélectivité est proche de 4 et son potentiel de départ de la réduction de l'oxygène est supérieur à 950 mV *vs.* ENH ce qui est comparable avec ce qui est obtenu avec des catalyseurs à base de platine.

Perspectives

Nous avons vu que la méthode de synthèse de nanomatériaux par pyrolyse laser permettait une grande souplesse quant au choix des paramètres de synthèse qu'elle offre. Nous avons pointé la difficulté à déterminer précisément quel était le paramètre de synthèse prépondérant jouant sur les caractéristiques des matériaux. Dans ce travail, c'est la fraction volumique d'ammoniac introduite dans le réacteur (R_{NH3}) que nous avons fait varier de manière systématique sur une large gamme. Sa variation induit des modifications interdépendantes, sur la composition chimique dans la zone de réaction, sur l'énergie fournie aux précurseurs (elle-même qui dépend du temps de résidence du flux de précurseurs dans la tache laser et de la puissance absorbée dans la zone de réaction) et enfin, sur la taille de la flamme (qui influence le temps de résidence du flux de précurseurs dans la flamme (zone chaude) et donc sur la durée des réactions chimiques. Pour évaluer uniquement l'influence de l'énergie fournie au système, il serait envisageable de réaliser des synthèses, faisant varier uniquement la puissance laser, pour une valeur fixe de R_{NH3}.

La pyrolyse laser peut aussi s'utiliser en configuration « double étage » avec deux lasers et deux réacteurs en parallèle. Ainsi, il serait envisageable de synthétiser au premier étage, nos matériaux Fe/C/N de la même manière que celle décrite dans ce manuscrit puis de les traiter thermiquement *in situ* au deuxième étage dans une flamme d'ammoniac. Cela pourrait permettre d'améliorer les performances électrochimiques des matériaux bruts. L'utilisation d'un autre absorbant de la radiation laser comme par exemple du SF_6, pourrait être combiné à l'utilisation d'ammoniac, pour obtenir des matériaux Fe/C/N dopés au soufre. Un double dopage à l'azote et au soufre a été décrit dans la littérature et permet d'améliorer les performances électrochimiques par rapport à un simple dopage à l'azote.

Nous avons pu observer expérimentalement l'importance de la présence de fer mais nous n'avons pas pu prouver l'existence de sites FeNx. Il serait donc intéressant d'effectuer des caractérisations par spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) pour confirmer la présence de sites FeNx en surface du matériau ou encore par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) pour déterminer sa géométrie locale. Une autre technique possible serait d'effectuer une dégradation de la surface de nos matériaux par bombardement atomique à l'argon puis d'effectuer de nouvelles analyses en XPS pour identifier les sites actifs plus en profondeur. Si l'on veut identifier plus précisément le rôle électrocatalytique du fer, des tests d'empoisonnement en utilisant par exemple des anions cyanures, connus pour se coordonner rapidement sur le fer, pourraient être mis en œuvre facilement en les ajoutant dans l'électrolyte.

Concernant les études électrochimiques, les tendances établies doivent être complétées par des mesures systématiques de la sélectivité de la réduction de O_2 sur les matériaux ainsi que des tests de durabilité.

Pour finir, le but ultime de ces travaux serait de réaliser des test en pile.

Table des Figures

Figure I. 1 : Evolution temporelle du développement des piles à combustible[5]. 21
Figure I. 2 : Les différents types de PAC. 22
Figure I. 3 : Schéma d'une cellule élémentaire d'une PEMFC. 22
Figure I. 4 : Formule semi- développée du Nafion®. 23
Figure I. 5 : Gauche : Schéma d'un composite platine noir de carbone Droite : Schématisation d'un point triple. 24
Figure I. 6 : Voies de la réduction de l'oxygène proposé par l'équipe de Wroblowa[10]. 25
Figure I. 7 : Courbe de polarisation par voltampérométrie cyclique obtenue sur le platine commercial sous oxygène dans HCLO4 0,1 M à 5mV/s sur un électrode tournant à 900 rpm [13].....26
Figure I. 8 : a) Courbe de polarisation b) Courbe de densité de puissance pour trois catalyseurs issues de [15]. 27
Figure I. 9 : Différentes faces cristallines présentes dans le platine issues de [22]. 28
Figure I. 10 : Cliché MET et représentation 3D d'un nanoparticule de platine cubo-octaédrique avec ses plans (100) et (111) issu de [22].....29
Figure I. 11 : Activité spécifique d'alliage binaire de platine avec différents métaux de transition issu de[35]. 29
Figure I. 12 : Synthèses d'une monocouche de platine par UPD sur différents cœurs bimétalliques non nobles [43]. 31
Figure I. 13 : Activité massique des différentes associations de monocouche de platine issu de [43]. 32
Figure I. 14 : Structure d'une phtalocyanine métallée (Me est un métal de transition pouvant être du cobalt, du fer, du nickel ou du cuivre entre autres) issu de [72].....36
Figure I. 15 : Différents types de précurseurs pour la synthèse d'électrocatalyseur Fe/C/N [19].....38
Figure I. 16 : Structures des macrocycles azotés les plus utilisés. 39
Figure I. 17 : Activité de phtalocyanines polyuriques avec différents centres métalliques issu de [72]. 39
Figure I. 18 : Formule semi-développée des principaux ligands azotés. 41
Figure I. 19 : a) Réduction de l'oxygène en milieu acide avec RDE des catalyseurs à base de précurseurs azoté de type pyridinique b) Formules semi développées des quatre précurseurs azotés et leur rapport N/C c) Densité de courant à 0,8 V vs. ENH en fonction du rapport N/C dans le précurseur azoté issu de [95]. 42
Figure I. 20 : Schématisation de la polymérisation de l'aniline par l'APS pour donner les trois formes de PANI. ...43
Figure I. 21 : Clichés MEB du PANI brut a) et recuit à 800°C b) 900°C c) et 1000°C d) issu de [102]. 44
Figure I. 22 : Cliché MET d'une tétraphenyl porphyrine recuite à 700°C sur silice fumée et lavée au KOH [106]. 46
Figure I. 23 : Cliché MEB SnC2O4-CoTMPP avant lavage acide a) et après le lavage acide b) issu de [117]. 47
Figure I. 24 : a) Structure locale de la complexation de centres Métal-N4 b) Structure du réseau selon la direction (100) (turquoise : métal / bleu foncé : azote / gris : carbone) issu de [121]. 48
Figure I. 25 : Cliché MEB du catalyseur Fe/C/N optimisé à base de ZIF de Zinc issu de [15]. 49
Figure I. 26 : Potentiels de départ des différents catalyseur de la réduction de O_2 en milieu acide issu de [133]. 51
Figure I. 27 : Schéma de chaque type d'azote inséré dans un réseau graphitique du carbone et leur énergie de liaison [142,143]. 54
Figure I. 28 : Exemple de spectre N1S en XPS et sa déconvolution sur un noir de carbone traité à 900°C sous acétonitrile pendant deux heures issu de [138].....55
Figure I. 29 : Différents groupement à base d'azote pouvant se trouver à la surface d'une structure carbonée. ..55
Figure I. 30 : Sites actifs en réduction de O_2 à base de fer, d'azote et de carbone. 56
Figure I. 31 : Spectre XPS N1S avant et après traitement thermique issu de [146]. 57
Figure I. 32 : a) Clichés MEB du Composite nanotubes de carbone/ nanoparticules de platine et électrode utilisées pour le test en pile b) test en pile à la cathode pour deux chargements d'électrode différents. 58

Figure I. 33 : a) Spectre d'absorption de la solution contenant HRP (0,021 mg/ml) et ABTS (0,0144 mM) dans le PBS (pH=7,4) avec différentes concentrations d'eau oxygénée a) et courbe de calibration issu de la figure de gauche donnant l'intensité du pic d'absorption à 414 nm en fonction de la concentration en H_2O_2. 60
Figure I. 34 : Sélectivité (n) de la réduction de O_2 en fonction du chargement en platine dans l'électrode, pour des taux de couverture différents des NTC par le platine issu de la référence [169]. 61
Figure I. 35 : Cliché MEB des structures cœur coquilles décrites dans [194]. 62
Figure I. 36 : Cliché MET d'une structure de carbone incorporant du fer issu de [200]. 63
Figure I. 37 : Schématisation du réacteur de pyrolyse laser. 64
Figure I. 38 : Spectre infrarouge de l'ammoniac dont la zone du laser CO2 est représentée en orange, source [203]. 65
Figure I. 39 : Photographie du système de nébulisation Pyrosol RBI. 66
Figure I. 40: Régimes d'agglomération, intermédiaire et de coalescence complète, d'après R. Alayan206 et repris de la thèse de J. Source[207] 67
Figure I. 41 : Mécanisme simplifié de la formation d'une particule à partir d'une gouttelette d'aérosol. 68
Figure I. 42 : Diagramme schématique du mécanisme de formation de particules à partir d'aérosol selon la concentration en précurseur dans la goutte. 69
Figure I. 43 : Schématisation des mécanismes de formation impliquant ou non une réaction chimique. 69

Figure II. 1 : Schéma de l'expérience de pyrolyse laser. 72
Figure II. 2 : a) Photographie du laser PRC 2200 W b) Profil spatial du laser PRC en sortie direct à 1000, 1500 et 2000 W sur une plaque que de PMMA. 73
Figure II. 3 : Test d'impact représentant la tache laser non focalisée et à gauche et focalisé à droite. 73
Figure II. 4 : Réacteur de synthèse de pyrolyse laser. 74
Figure II. 5 : Schématisation du système buse – cheminée pour l'introduction et le confinement du flux de précurseur dans le réacteur. 75
Figure II. 6 : Photographie d'une barrière filtrante avec son collecteur en verre. 75
Figure II. 7 : Croix d'insertion de l'ammoniac. 76
Figure II. 8 : Formule semi développée des deux précurseurs de fer utilisés. 77
Figure II. 9 : Représentation des différents précurseurs d'azote et de carbone. 78
Figure II. 10 : Photographie du système de nébulisation Pyrosol RBI. 78
Figure II. 11 : Diagramme binaire de phase Fer-Azote [212]. 80
Figure II. 12 : Puissance laser absorbée en fonction de R_{NH3}. 81
Figure II. 13 : Schéma des deux zones de réaction à gauche, la zone laser et à droite la zone chaude. 81
Figure II. 14 : Débit total en fonction du débit en ammoniac. 82
Figure II. 15 : Energie fournie dans la zone de réaction en fonction de R_{NH3} pour les synthèse en condition de focalisation laser. 83
Figure II. 16 : Photographie de flamme de pyrolyse à gauche avec R_{NH3} = 0,04 et à droite avec R_{NH3} = 0,59 pour le mélange MLP3. 84
Figure II. 17 : Photographie de la flamme de pyrolyse pour le mélange MLP3-défocalisé a) et MPL3-focalisé b) avec une valeur de R_{NH3} de 0,22. 84
Figure II. 18 : Schéma du montage de l'extraction au Soxhlet. 86
Figure II. 19 : Spectre infra-rouge du produit secondaire et de la poudre sèche correspondante sur des lames de CaF_2 pour la poudre issue du MLP2. 87
Figure II. 20 : Exemple d'évolution du taux de production des poudres brutes et sèches en fonction de R_{NH3} pour la poudre issue du MLP2. 88
Figure II. 21 : Rendement massique de la poudre sèche en fonction de R_{NH3} pour les poudres issues des trois milieux de précurseur liquide différent. 89

Figure II. 22 : Evolution du rendement massique de synthèse en fonction de R_{NH3} avec et sans lentille de focalisation pour les poudres issues du milieu 3 : $Fe(acac)_3$-pyridine-imidazole. 90
Figure II. 23 : Puissance laser absorbée en fonction de R_{NH3} pour les matériaux issus des MLP3 et MLP3-focalisé. 90
Figure II. 24 : Image MEB du précurseur de Goethite. 92
Figure II. 25 : Clichés MEB en fonction de R_{NH3} pour les poudres issues du MLP1: FeOOH-EtOH-pyrdine focalisé. 92
Figure II. 26 : Grossissement du cliché MEB de la poudre produite à R_{NH3} = 0,62 avec le MLP1. 93
Figure II. 27 : Cartographie EDX des éléments Fe, N, O et C de la poudre produite à R_{NH3} = 0,33 à gauche et uniquement le signal du carbone à droite. 94
Figure II. 28 : Image MEB des nanoparticules produites à R_{NH3} = 0,14 à gauche et à R_{NH3} = 0,49 à droite. 94
Figure II. 29 : Clichés MEB des trois différentes séries de poudre obtenues avec l'acétylacétonate de fer pour deux valeurs extrêmes de R_{NH3} à gauche une faible valeur et à droite une valeur élevée. 95
Figure II. 30 : Cliché MET pour les trois systèmes pour une faible valeur de R_{NH3} à gauche et une haute valeur de R_{NH3} à droite. 97
Figure II. 31 : Evolution de la surface spécifique en fonction du paramètre R_{NH3}. 98
Figure II. 32 : Teneur massique en carbone en fonction de R_{NH3} pour les quatre famille de matériaux. 99
Figure II. 33 : a) Spectre de fluorescence X d'une électrode b) Courbe de calibration obtenue pour des électrodes à base de nanotube de carbone à 6,5% massique en fer et c) Aire de la raie Kα du fer en fonction du pas choisi. 101
Figure II. 34 : Comparaison de la teneur en fer déterminée par ATG ou fluorescence X. 102
Figure II. 35 : Teneur en fer et fluorescence X en fonction de R_{NH3} pour les différentes conditions de synthèse en bleu : MLP1 , FeOOH-EtOH-pyrdine focalisé, en vert : MLP2, $Fe(acac)_3$-pyridine focalisé, en rouge : MLP3, $Fe(acac)_3$-pyridine-imidazole focalisé, en noir : MLP 3 défocalisé $Fe(acac)_3$ + pyridine+ imidazole défocalisé. ... 103
Figure II. 36 : Somme des teneurs massiques en fer et en carbone en fonction de R_{NH3}. 104
Figure II. 37 : Exemple d'un spectre RAMAN dans la zone des liaisons carbone-carbone pour une poudre obtenue à partir du MLP2 : Fe(acac)3-pyridine focalisé à R_{NH3} = 0,17. 105
Figure II. 38 : Spectres RAMAN de la zone carbone pour trois valeurs de R_{NH3} pour des matériaux issus des conditions de laser focalisé a) MLP1, FeOOH-EtOH-pyridine , b) MLP2, Fe(acac)3-pyridine et c) MLP3, Fe(acac)3-pyridine-imidazole. 106
Figure II. 39 : Rapport d'intensité I_{D1}/I_G en fonction de R_{NH3}. 107
Figure II. 40 : Comparaison de deux spectres RAMAN de poudre obtenues en mode de laser focalisé à R_{NH3} = 0,33 avec le MLP3 avec et sans fer. 108
Figure II. 41 : Spectre Mössbauer typique d'une poudre à base de goethite issue du MLP1 à RNH3 = 0,14 et ses sous spectres de déconvolution. 109
Figure II. 42 : Histogramme des pourcentages relatif de chaque phase de fer pour trois valeurs de R_{NH3} des poudres à base de FeOOH. 110
Figure II. 43 : Spectre DRX des poudres synthétisée avec la goethite pour différentes valeurs de R_{NH3}. 111
Figure II. 44 : Spectre DRX de la poudre obtenue à R_{NH3} = 0,61. 112
Figure II. 45 : Spectre de diffraction de poudres obtenues avec le MLP3-défocalisé pour différentes valeurs de R_{NH3}. 113
Figure II. 46 : Photographie du passeur d'échantillon et des électrodes d'or recouvertes du matériau à analyser. 115
Figure II. 47 : Spectre N1s (à gauche) et quantification atomique de l'azote et du fer en fonction de R_{NH3} (à droite) pour les matériaux issus des mélanges : a) MLP1, b) MLP2, c) MLP3 et d) MLP3-défocalisé. 116
Figure II. 48 : Spectre Fe2p pour deux hautes valeurs de R_{NH3} des poudres issues de : a) MLP1 et b) MLP2. 118
Figure II. 49 : Quantification atomique du carbone et de l'oxygène en fonction de R_{NH3} pour les matériaux issus des conditions suivantes : a) MLP1, b) MLP2 c) MLP3 d) MLP3-défocalisé en fonction de de R_{NH3}. 118

Figure II. 50 : Spectre O1S a) et C1S b) spectre C1s la région I : carbone sp2/sp3, région II carbone environné d'atomes d'azotes, région III carbone environné d'atomes d'oxygène 119
Figure II. 51 : Histogramme des teneurs en fer déterminée par fluorescence X sur les poudres à base de a) MLP1, FeOOH et b) MLP2, MLP3, MLP3 défocalisé Fe(acac)3 avant et après le traitement à l'acide sulfurique. 121
Figure II. 52: Clichés MEB de poudres traitées à H_2SO_4 pour R_{NH3} = 0,62 à gauche et 0,49 à droite des poudres à base du MLP1..... 122
Figure II. 53 : Spectre Mössbauer avant et après traitement acide pour des poudres à base du MLP1 à R_{NH3} = 0,14 à gauche et R_{NH3} = 0,32 à droite 123
Figure II. 54 : Histogramme des % relatifs des phases présentent dans les poudre issues du MLP1 à R_{NH3} = 0,14 et R_{NH3} = 0,33 avant et après le traitement à l'acide sulfurique. 123
Figure II. 55 : Spectre DRX avant et après traitement acide des poudres issues du MLP1 124
Figure II. 56 : Spectres DRX des poudres à base de goethite traitées à l'acide pour différentes valeurs de R_{NH3}. 125
Figure II. 57 : Spectres N1s (gauche) et quantification atomique (droite) avant et après traitement acide pour les matériaux obtenus par le MLP1 pour trois valeurs de R_{NH3}. 126
Figure II. 58 : Spectres N1s (gauche) et quantification atomique (droite) avant et après traitement acide pour les matériaux obtenus avec MLP2 : Fe(acac)3-pyridine focalisé pour deux valeur de R_{NH3}. 127

Figure III. 1 : Représentation schématique de la fabrication des électrodes poreuses. 135
Figure III. 2 : a) Photographie d'une électrode poreuse dont la couche active s'est décollée, b) Cliché MEB d'une couche fissurée et c) Cliché MEB d'une couche active décollée de son support. 135
Figure III. 3 : Photographie du montage à trois électrodes (ou cellule de mesure) tirée de la thèse de X. Cheng[171]. 136
Figure III. 4 : a) Courbe de polarisation (O_2, $HCLO_4$ 1M, 1 V vs. ENH) de trois électrodes à base du MLP2 chargées à 2,2 ; 2,0 et 2,3 mg/cm² pour R_{NH3} = 0,04 ; 0,30 et 0,62 respectivement et b) Evolution du courant de départ en fonction de R_{NH3}. 137
Figure III. 5 : Voltampérogrammes des cycles n° 1, 2, 3 et 120 à 100 mV/s d'une électrode à 3,2 mg/cm^2 à base d'un matériau brut issu du MLP3-défocalisé R_{NH3} = 0,36 dans $HCLO_4$ 1M saturé en oxygène. 138
Figure III. 6 : Voltampérogramme du cycle n°1 à 100mV/s dans $HCLO_4$ 1M saturé d'oxygène pour différentes valeurs de R_{NH3} sur des électrodes chargées à 2,6 ; 2,8 et 2,6 mg/cm² constituées des poudres issues du MLP2. 140
Figure III. 7 : Voltampérogramme d'une électrode de Fe/C/N à base de matériaux issu du MLP3-défocalisé (2,7mg/cm² R_{NH3} = 0,46) dans $HCLO_4$ 1M saturé en oxygène à 100 mV/s : a) Derniers cycles stables avec le premier électrolyte chargé en fer, b) Cycle stable suite à la même mesure avec un nouvel électrolyte. 140
Figure III. 8 : Histogramme représentant le pourcentage massique de fer déterminé par Fluorescence X avant et après la phase d'imprégnation-conditionnement pour différentes valeurs de R_{NH3}. 141
Figure III. 9 : Voltampérogrammes des cycles n°1, 2, 10 et 500 à 100mV/s à base de matériaux issu du MLP2 R_{NH3} = 0,62 dans $HCLO_4$ 1M saturé en oxygène pour a) Electrode de matériaux bruts à 0,78mg/cm² et b) Electrode du même matériau traité à l'acide sulfurique à 1,07 mg/cm². 142
Figure III. 10 : Teneur en fer avant et après électrochimie sur des matériaux traités à l'acide sulfurique issus du MLP2 : Fe(acac)$_3$-pyridine focalisé pour trois valeurs de R_{NH3}. 142
Figure III. 11 : Exemple de voltampérogramme à 5mV/s dans $HClO_4$ 1M sur une électrode à base de matériaux issu du MLP3 R_{NH3} = 0,59 sur une électrode chargée à 0,96 mg/cm². 143
Figure III. 12 : Voltampérogrammes (5mV/s , $HCLO_4$ 1M, O_2-Ar) enregistré sur des électrodes à base du matériau issu du MLP3 d'un catalyseur « performant » (R_{NH3} = 0,49 sur une électrode à 3,2mg/cm²) en vert et d'un catalyseur « moins performant » (R_{NH3} = 0,14 sur une électrode à 3,05 mg/cm²) en rouge. 144
Figure III. 13 : a) Voltampérogramme (5mV/s, $HCLO_4$ 1M, O_2-Ar) d'une électrode de Fe/C/N issu du MLP2 : Fe(acac)$_3$+pyridine focalisé (3,8 mg/cm² R_{NH3} = 0,18) en ayant changé ou non l'électrolyte après la phase de conditionnement 145

Figure III. 14 : Voltampérogrammes (5mV/s, $HCLO_4$ 1M, O_2-Ar) des deux feutres de carbone F1 et F2 utilisés. . 146
Figure III. 15 : Cliché MEB d'une électrode à 2,1 mg/cm² issu du MLP3-défocalisé à R_{NH3} = 0,22. 146
Figure III. 16 : Résultats sur les matériaux issus du MLP1 : a) Voltampérogramme (5mV/s, $HCLO_4$ 1M, O_2-Ar avec le courant en mA/mg après la mesure) pour quatre électrodes de densité de départ de : 2,7 mg/cm² (R_{NH3} = 0,14) 3,8 mg/cm² (R_{NH3} = 0,32) 2,9 mg/cm² (R_{NH3} = 0,49) 2,8 mg/cm² (R_{NH3} = 0,62) et en insert la surtension en fonction de R_{NH3} b) Spectres N1s en XPS des matériaux bruts lavés avant électrochimie. 148
Figure III. 17 : a) Voltampérogrammes du cycle 1 de la phase d'imprégnation-conditionnement sur des électrodes chargée initialement à 2,8mg/cm² pour R_{NH3} = 0,62 - 2,4mg/cm² pour R_{NH3} = 0,49 et 3,3 mg/cm² pour R_{NH3} = 0,14 b) Teneur en fer avant et après électrochimie pour les trois mêmes électrodes 149
Figure III. 18 : a) Voltampérogramme (O_2-Ar, 5mV/s, $HCLO_4$ 1M) donne le courant en mA/mg de matériaux après la mesure en fonction du potentiel pour six électrodes de densité finale de : 1,6 mg/cm² et 2,4 mg/cm² (R_{NH3} = 0,14 brut et acide), 0,4 mg/cm² et 2,1 mg/cm² (R_{NH3} = 0,49 brut et acide) et de 0,5 mg/cm² et 1,6 mg/cm² (R_{NH3} = 0,62 brut et acide) b) Tracé de la surtension η en fonction de R_{NH3}. 149
Figure III. 19 : *Gauche* - Voltampérogrammes (O_2-Ar, 5mV/s, $HCLO_4$ 1M) et surtension, η, en fonction de R_{NH3} *Droite* - Spectres N1s en XPS sur les matériaux bruts purifiés pour des électrodes à base du **a)** MLP2 à 1,5 mg/cm² (R_{NH3} = 0,04), 3,7 mg/cm² (R_{NH3} = 0,17), 2,6mg/cm² (R_{NH3} =0,30), 1,8 mg/cm² (R_{NH3} = 0,68) **b)** MLP3 à 3,8 mg/cm² (R_{NH3} = 0,13), 3,0 mg/cm² (R_{NH3} =0,39), 1,0 mg/cm² (R_{NH3} = 0,59) et 1,0 mg/cm² (R_{NH3} =0,67) et **c)** MLP3 défocalisé à 4,3 mg/cm² (R_{NH3} = 0,22), 3,7 mg/cm² (R_{NH3} = 0,30), 3,2 mg/cm² (R_{NH3} =0,37). 151
Figure III. 20 : Représentation des sites à base d'azote, de carbone avec du fer ou non possiblement présent dans nos matériaux et leurs énergies de liaisons de l'azote N1s associée pour chacun des sites. 153
Figure III. 21 : Spectres N1s après électrochimie les matériaux issus du MLP2 et du MLP3. 154
Figure III. 22 : Histogramme des quantification atomiques de l'azote, du fer et du rapport N/C correspondant aux matériaux présentés dans la figure précédente. 156
Figure III. 23 : a): Voltampérogrammes (O_2-Ar, 5 mV/s, $HCLO_4$ 1M) des matériaux issus du MLP3 avec et sans fer avec des valeurs de R_{NH3} respectives de R_{NH3} = 0,39 et R_{NH3} = 0,32 (respectivement chargées à 3,0 et 2,7 mg/cm²) b) Spectres N1s des matériaux bruts après électrochimie avec et sans fer c) Surtension des deux matériaux considérés d) Quantification atomique en fer, en azote et rapport N/C. 158
Figure III. 24 : Photographie du montage du four de recuit. 161
Figure III. 25 : Photographie et réacteur en quartz contenant le creuset et la poudre à recuire déposé dans la zone isotherme du four tubulaire. 162
Figure III. 26 : Schématisation des réactions de condensation des azotes pyridiniques et pyrroliques [145]. 165
Figure III. 27 : Evolution du pourcentage de perte de masse suite au traitement thermique sous NH3 à 900°C en fonction du paramètre R_{NH3} pour les quatre matériaux synthétisés par pyrolyse laser. 166
Figure III. 28 : Evolution de la perte de masse en fonction de la masse de départ introduite dans le creuset. ... 167
Figure III. 29 : Evolution de la surface spécifique des matériaux bruts et recuits issu du MLP3 en fonction du pourcentage de perte de masse. 167
Figure III. 30 : a) Spectre Raman de poudre recuites superposées à leur équivalente brutes pour différentes valeurs de R_{NH3} sur les matériaux issus du MLP3. 168
Figure III. 31 : Spectre DRX de deux poudres recuites obtenues avec le MLP3 à R_{NH3}= 0,13 et R_{NH3} = 0,39 et leurs homologues non recuits. 169
Figure III. 32 : Clichés MET du matériau issu du MLP3 à R_{NH3} = 0,39 brut et recuit. 170
Figure III. 33 : Voltampérogrammes (O_2-Ar, $HCLO_4$ 1M 5mV/s) et surtension en fonction du paramètre R_{NH3} pour les trois matériaux à base de sel de fer recuits sous ammoniac à 900°C sur des électrodes dont le chargement est de a) MLP2 - 2,42 ; 2,80 et 2,80 mg/cm² pour les poudre à RNH3 = 0,04 ; 0,17 et 0,30 et b) MLP3 - 2,84 ; 2,80 ; 2,62 et 2,68 mg/cm² pour les poudres à RNH3 = 0,04 ; 0,13 ; 0,24 et 0,39 171
Figure III. 34 : *A gauche* : Voltampérogrammes (O_2-Ar, 5mV/s, HCLO4 1M) des poudres brutes et recuites à pour les matériaux issus des MLP2 a) et MLP3 b) pour deux valeurs de R_{NH3} a) R_{NH3} = 0,04 brut (2,1 mg/cm²) et recuite

(2,9 mg/cm²) - R_{NH3} = 0,30 brut (4,1 mg/cm²) et recuite (2,6 mg/cm²) b) R_{NH3} = 0,04 brut (2,3 mg/cm²) et recuite (2,4 mg/cm²)- R_{NH3} = 0,13 brut : (2,7 mg/cm²) et recuite (2,8 mg/cm²) *A droite* : Spectre N1s correspondants 172
Figure III. 35 : Spectres N1s des poudres recuites sous ammoniac à 900°C après électrochimie. 173
Figure III. 36 : Quantification atomique en azote, en fer et rapport N/C issu des spectres XPS de la Figure III. 35 174

Figure IV. 1 : Formule semi développées des précurseurs de fer, d'azote et de carbone. 178
Figure IV. 2 : Résumé des conditions et paramètres de synthèses. 179
Figure IV. 3 : Puissance laser absorbée en fonction de R_{NH3}. 180
Figure IV. 4 : Energie fournie dans la zone de réaction en fonction de $R_{NH3.}$ 181
Figure IV. 5 : Taux de production des matériaux sec en fonction de $R_{NH3.}$ 181
Figure IV. 6 : Rendement de production massique (mg de produit sec produit / g d'aérosol entrainé) en fonction de $R_{NH3.}$ 182
Figure IV. 7 : a) Pourcentage de fer déterminé en fluorescence X en fonction de R_{NH3}. b) Pourcentage en carbone déterminé par analyseur élémentaire en fonction de R_{NH3}. 183
Figure IV. 8 : Somme des teneurs en fer et en carbone des matériaux secs en fonction de R_{NH3}. 184
Figure IV. 9 : Clichés MET des poudres issus des trois MLP pour deux valeurs de R_{NH3}. 185
Figure IV. 10 : Surface spécifique BET des poudres brutes et sèches en fonction de $R_{NH3.}$ 186
Figure IV. 11 : *Gauche :* Voltampérogrammes (O_2-Ar, 5mV/s, $HCLO_4$ 1M) MLP4 électrodes chargées à 3,6 / 3,4 et 3,8 mg/cm² pour R_{NH3} = 0,13 / 0,22 et 0,40 respectivement , MLP5 électrodes chargées à 4,1 / 3,7 mg/cm² pour R_{NH3} = 0,13 et 0,22 respectivement et MLP6 électrodes chargées à 3,6 et 3,9 mg/cm² pour R_{NH3} = 0,13 et 0,22 respectivement –*Droite :* Spectres N1s en XPS des matériaux après électrochimie et rapport N/C en pourcentage pour chacun des spectres. 188
Figure IV. 12 : a) Voltampérogrammes (O_2-Ar, 5mV/s, $HCLO_4$ 1M) des matériaux obtenus pour R_{NH3} = 0,22, le chargement en matériaux de chaque électrode est de 3,4 mg/cm², 3,7 mg/cm² et 3,9 mg/cm² pour les MLP4, MLP5 et MLP6 respectivement – b) Spectres N1s des matériaux après électrochimie et rapport N/C en pourcentage pour chacun des spectres. 190
Figure IV. 13 : Gauche : Voltampérogrammes (O_2-Ar, 5mV/s, HCLO4 1M) pour les poudres obtenues à R_{NH3} = 0,13 avec et sans fer a) MLP4 électrodes avec et sans fer chargées respectivement à 3,6 et 3,5 mg/cm² b) MLP5 électrodes avec et sans fer chargées respectivement chargées à 4,1 et 4,0 mg/cm² et c) MLP3 électrodes avec et sans fer chargées respectivement à 3,6 et 3,9 mg/cm²– Droite : Spectres N1s après électrochimie et rapport N/C en pourcentage..... 192
Figure IV. 14 : Pourcentage de perte de masse suite au recuit pendant 20 minute à 1100°C sous ammoniac a) et sous argon b) des matériaux obtenus avec et sans fer. 195
Figure IV. 15 : Pourcentage de perte de masse du recuit sous NH_3 en fonction de la masse de poudre brute introduite initialement. 196
Figure IV. 16 : Surface spécifique BET en fonction de la perte de masse suite au recuit sous ammoniac. 197
Figure IV. 17 : Surface BET (m²/g) des matériaux du MLP4 bruts et recuits sous argon en fonction de RNH_3. 197
Figure IV. 18 : Spectres RAMAN des poudres brutes, recuites sous argon et recuites sous ammoniac issues du MLP4 pour a) R_{NH3} = 0,13 et b) R_{NH3} = 0,22) – c) Rapport ID_1/IG issu des déconvolutions des différents spectres. 198
Figure IV. 19 : Diffraction des rayons X sur une poudre obtenue partir du MLP4 à R_{NH3}= 0,4 recuite sous ammoniac et sous argon à 1100°C..... 199
Figure IV. 20 : Clichés MET de la poudre issu du MLP4 à R_{NH3} = 0,40 brut, recuite sous argon et recuite sous ammoniac. 200
Figure IV. 21 : Gauche : Voltampérogrammes (O_2-Ar, 5mV/s, $HCLO_4$ 1M) des matériaux recuits sous ammoniac issus du a) MLP4 avec des chargement d'électrode de 1,6 mg/cm², 1,8 mg/cm² et 1,8 mg/cm² pour R_{NH3} = 0,40 ; 0,22 et 0,13 respectivement – b) MLP5 électrodes à 1,9 mg/cm² et 1,7 mg/cm² pour R_{NH3} = 0,22 et 0,13

respectivement et c) MLP6 électrodes à 1,7 mg/cm et 1,0 mg/cm² pour R_{NH3} = 0,22 et 0,13. – Droite : Surtension en fonction du paramètre R_{NH3} pour matériaux recuits sous ammoniac à 1100°C et leur équivalents bruts. 202
Figure IV. 22 : *A gauche* : Voltampérogrammes (O_2-Ar, 5mV/s, $HClO_4$ 1M) des poudres brutes et recuites sous ammoniac pour deux valeurs de R_{NH3} des familles a) MLP4 : R_{NH3} = 0,40 brut : 3,8 mg/cm² et recuit 1,6 mg/cm² - R_{NH3} = 0,22 brut : 3,4 et recuit : 1,8 mg/cm² b) MLP5 : R_{NH3} = 0,22 brut 3,7 et recuit 1,8 mg/cm² - R_{NH3} = 0,13 brut : 4,1 et recuit : 1,7 mg/cm² c) R_{NH3} = 0,22 brut : 3,9 et recuit : 1,8 mg/cm² - R_{NH3} = 0,13 brut : 3,6 et recuit 1,0 mg/cm² - Au centre *:* Analyse quantitative rapport N/C des matériaux bruts et recuits - *A droite* : Spectre N1s des matériaux bruts et recuits après électrochimie..... 204
Figure IV. 23 : Spectres N1s des poudres recuites sous ammoniac à 1100°C après électrochimie..... 205
Figure IV. 24 : Gauche : Voltampérogrammes (O_2-Ar, 5mV/s, $HClO_4$ 1M)de poudre sans fer brutes ou recuites sous NH_3 a) MLP4 électrodes brute 3,5 mg/cm² et recuite 2,5 mg/cm², b) MLP5 électrodes brute 4,0 mg/cm² et recuite 2,7 mg/cm² et c) MLP6 électrodes brute à 3,9 mg/cm et recuite 2,8 mg/cm² - Droite : Spectres N1s XPS des matériaux après électrochimique - d) Histogrammes des surface BET et e) Histogramme des rapport N/C issu de la quantification en XPS 208
Figure IV. 25 : : Gauche : Voltampérogrammes (O_2-Ar, 5mV/s, $HClO_4$ 1M) des matériaux recuits sous ammoniac à R_{NH3} = 0,13 pour a) MLP4 avec fer 1,8 mg/cm² et sans fer 2,5 mg/cm² b) MLP2 avec fer 1,7 mg/cm² et sans fer 2,7 mg/cm² et c) pour le MLP3 avec fer 1,0 mg/cm² et sans fer 2,8 mg/cm² - Droite : Spectres N1s après électrochimie d) Histogrammes des surface BET - e) Histogramme des rapport N/C. 210
Figure IV. 26 : a) Voltampérogrammes (O_2-Ar, 5mV/s, $HClO_4$ 1M) pour les matériaux obtenus à partir du MLP4 pour R_{NH3} = 0,13 : brut (électrode à 3,6 mg/cm²) et recuit (électrode à 3,6 mg/cm²) - R_{NH3} = 0,22 : brut (électrode à 3,4 mg/cm²) et recuit (électrode à 3,2 mg/cm²) - R_{NH3} = 0,40 : brut (électrode à 3,8 mg/cm²) et recuit (électrode à 3,8 mg/cm²) - b) Surtension des matériaux bruts et recuit sous argon en fonction de R_{NH3} - c) Spectres N1s des poudres brutes et recuites sous argon après électrochimie - d) Rapport N/C en fonction de R_{NH3} pour les poudre brutes et recuites après électrochimie. 213
Figure IV. 27 : a) Voltampérogrammes (O_2-Ar, 5mV/s, $HClO_4$ 1M) des matériaux issus du MLP4 – R_{NH3} = 0,13 : recuit NH_3 (1,8 mg/cm²) et recuit Ar (3,6 mg/cm²) - R_{NH3} = 0,22 : recuit NH_3 (1,8 mg/cm²) et recuit Ar (3,2 mg/cm²) – R_{NH3} = 0,40 : recuit NH_3 (1,6 mg/cm²) et recuit Ar (3,8 mg/cm²) b) Surtension des matériaux bruts et recuit sous argon en fonction de RNH_3 c) Spectres N1s des poudres correspondantes après électrochimie d) Rapport N/C en fonction de R_{NH3} pour les poudre correspondantes et e) Histogrammes des surfaces spécifiques BET. 215
Figure IV. 28 : Sélectivité de la réduction de O_2 en fonction du chargement en Fe/C/N dans l'électrode pour le matériau issu du MLP4 à R_{NH3} = 0,40 recuit sous ammoniac a) et recuit sous argon b). 218

Bibliographie

(1) Bossel, U.; Grove, W. R.; Schoenbein, C. F. The Birth of the Fuel Cell: 1835-1845: Including the First Publicaton of the Complete Correspondence from 1839 to 1868 Between Christian Friedrich Schoenbein (Discoverer of the Fuel Cell) and William Robert Grove (Inventor of the Fuel Cell). In *European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Switzerland*; 2000.

(2) Grove, W. R. On a New Voltaic Combination. *Philos. Mag. Ser. 3* **1838**, *13* (84), 430–431.

(3) Grove, W. R. On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum. *London Edinburgh Philos. Mag. J. Sci.* **1839**, *14* (3), 127-130–420.

(4) Bacon, F. T. The High Pressure Hydrogen-Oxygen Fuell Cell. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1960**, *52* (4), 301–203.

(5) Andújar, J. M.; Segura, F. Fuel Cells: History and Updating. A Walk along Two Centuries. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2009**, *13* (9), 2309–2322.

(6) Grubb, W. T.; Niedrach, L. W. Batteries with Solid Ion-Exchange Membrane Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **1960**, *107* (2), 131.

(7) Maréchal, M.; Souquet, J. L.; Guindet, J.; Sanchez, J. Y. Solvation of Sulphonic Acid Groups in Nafion® Membranes from Accurate Conductivity Measurements. *Electrochem. commun.* **2007**, *9* (5), 1023–1028.

(8) O'Hayre, R.; Barnett, D. M.; Prinz, F. B. The Triple Phase Boundary. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152* (2), A439.

(9) Morozan, A.; Jousselme, B.; Palacin, S. Low-Platinum and Platinum-Free Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction at Fuel Cell Cathodes. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (4), 1238.

(10) Wroblowa, H. S.; Yen-Chi-Pan; Razumney, G. Electroreduction of Oxygen : A New Mechanistic Criterion. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1976**, *69* (2), 195–201.

(11) Stonehart, P.; Ross, P. N. The Use of Porous Electrodes to Obtain Kinetic Rate Constants for Rapid Reactions and Adsorption Isotherms of Poisons. *Electrochim. Acta* **1976**, *21* (6), 441–445.

(12) Gloaguen, F.; Andolfatto, F.; Durand, R.; Ozil, P. Kinetic Study of Electrochemical Reactions at Catalyst-Recast Ionomer Interfaces from Thin Active Layer Modelling. *J. Appl. Electrochem.* **1994**, *24* (9), 863–869.

(13) Garsuch, A.; D'Eon, R.; Dahn, T.; Klepel, O.; Garsuch, R. R.; Dahn, J. R. Oxygen Reduction Behavior of Highly Porous Non-Noble Metal Catalysts Prepared by a Template-Assisted Synthesis Route. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155* (3), B236.

(14) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications, 2nd Edition*; 2001.

(15) Proietti, E.; Jaouen, F.; Lefèvre, M.; Larouche, N.; Tian, J.; Herranz, J.; Dodelet, J.-P. Iron-Based Cathode Catalyst with Enhanced Power Density in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 416.

(16) Shao, M.; Chang, Q.; Dodelet, J.-P.; Chenitz, R. Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (6), 3594–3657.

(17) Nie, Y.; Li, L.; Wei, Z. Recent Advancements in Pt and Pt-Free Catalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (8), 2168–2201.

(18) Vesborg, P. C. K.; Jaramillo, T. F. Addressing the Terawatt Challenge: Scalability in the Supply of Chemical Elements for Renewable Energy. *RSC Adv.* **2012**, *2* (21), 7933.

(19) Jaouen, F. Heat-Treated Transition Metal-NxCy Electrocatalysts for the O2 Reduction Reaction in Acid PEM Fuel Cells. *Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA.* **2014**, *1*, 29–115.

(20) https://energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-polymer-electrolyte-membrane-fuel-cell-components.

(21) Steinbach, A. 2014 Annual Merit Review DOE Hydrogen and Fuel Celles and Vehicles Technologies Programs. High Performance , Durable , Low Cost Membrane Electrode Assemblies for Transportation Applications Project ID : FC104. 2014.

(22) Schmidt, T. J.; Markovic, N. M.; Ross, P. N.; Stamenković, V. Oxygen Reduction Reaction on Pt and Pt Bimetallic Surfaces : A Selective Review. *Fuel Cells* 2001, *2* (1), 105–116.

(23) Ahmadi, T. S.; Wang, Z. L.; Henglein, A.; El-Sayed, M. A. "Cubic" Colloidal Platinum Nanoparticles. *Chem. Mater.* 1996, *8* (6), 1161–1163.

(24) Ahmadi, T. S.; Wang, Z. L.; Green, T. C.; Henglein, A.; El-Sayed, M. A. Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Platinum Nanoparticles. *Science (80-.).* 1996, *272* (5270), 1924–1925.

(25) Kinoshita, K. Particle Size Effects for Oxygen Reduction on Highly Dispersed Platinum in Acid Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 1990, *137* (3), 845.

(26) Jalan, V. M.; Landsman, D. A. Noble Metal-Refactory Metal Alloys as Catalyst and Method for Making. US4186110, 1980.

(27) Jalan, V. M.; Landsman, D. A.; Lee, J. M. Electrochemical Cell Electrode Incorporating Noble Metal-Base Metal Alloy Catalyst. US4192907, 1980.

(28) Gasteiger, H. A.; Kocha, S. S.; Sompalli, B.; Wagner, F. T. Activity Benchmarks and Requirements for Pt, Pt-Alloy, and Non-Pt Oxygen Reduction Catalysts for PEMFCs. *Appl. Catal. B Environ.* 2005, *56* (1–2), 9–35.

(29) Markovic, N. Surface Science Studies of Model Fuel Cell Electrocatalysts. *Surf. Sci. Rep.* 2002, *45* (4–6), 117–229.

(30) Paulus, U. A.; Wokaun, A.; Scherer, G. G.; Schmidt, T. J.; Stamenkovic, V.; Markovic, N. M.; Ross, P. N. Oxygen Reduction on High Surface Area Pt-Based Alloy Catalysts in Comparison to Well Defined Smooth Bulk Alloy Electrodes. *Electrochim. Acta* 2002, *47* (22–23), 3787–3798.

(31) Paulus, U. a; Wokaun, A.; Scherer, G. G.; Schmidt, T. J.; Stamenkovic, V.; Radmilovic, V.; Markovic, N. M.; Ross, P. N. Oxygen Reduction on Carbon-Supported Pt–Ni and Pt–Co Alloy Catalysts. *J. Phys. Chem. B* 2002, *106* (16), 4181–4191.

(32) Stamenković, V.; Schmidt, T. J.; Ross, P. N.; Marković, N. M. Surface Composition Effects in Electrocatalysis: Kinetics of Oxygen Reduction on Well-Defined Pt 3 Ni and Pt 3 Co Alloy Surfaces. *J. Phys. Chem. B* 2002, *106* (46), 11970–11979.

(33) Toda, T.; Igarashi, H.; Watanabe, M. Enhancement of the Electrocatalytic O2 Reduction on Pt–Fe Alloys. *J. Electroanal. Chem.* 1999, *460* (1–2), 258–262.

(34) Toda, T. Enhancement of the Electroreduction of Oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni, and Co. *J. Electrochem. Soc.* 1999, *146* (10), 3750.

(35) Stamenkovic, V. R.; Mun, B. S.; Arenz, M.; Mayrhofer, K. J. J.; Lucas, C. A.; Wang, G.; Ross, P. N.; Markovic, N. M. Trends in Electrocatalysis on Extended and Nanoscale Pt-Bimetallic Alloy Surfaces. *Nat. Mater.* 2007, *6* (3), 241–247.

(36) Chen, M.; Kim, J.; Liu, J. P.; Fan, H.; Sun, S. Synthesis of FePt Nanocubes and Their Oriented Self-Assembly. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, *128* (22), 7132–7133.

(37) Zhang, J.; Yang, H.; Fang, J.; Zou, S. Synthesis and Oxygen Reduction Activity of Shape-Controlled Pt3Ni Nanopolyhedra. *Nano Lett.* 2010, *10* (2), 638–644.

(38) Cui, C.; Gan, L.; Li, H.; Yu, S.; Heggen, M.; Strasser, P. Octahedral PtNi Nanoparticle Catalysts: Exceptional Oxygen Reduction Activity by Tuning the Alloy Particle Surface Composition. *Nano Lett.* 2012, *12* (11), 5885–5889.

(39) Carpenter, M. K.; Moylan, T. E.; Kukreja, R. S.; Atwan, M. H.; Tessema, M. M. Solvothermal Synthesis of Platinum Alloy Nanoparticles for Oxygen Reduction Electrocatalysis. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, *134* (20),

8535–8542.

(40) Wu, Y.; Cai, S.; Wang, D.; He, W.; Li, Y. Syntheses of Water-Soluble Octahedral, Truncated Octahedral, and Cubic Pt–Ni Nanocrystals and Their Structure–Activity Study in Model Hydrogenation Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, *134* (21), 8975–8981.

(41) Wang, Y.-J.; Zhao, N.; Fang, B.; Li, H.; Bi, X. T.; Wang, H. Carbon-Supported Pt-Based Alloy Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: Particle Size, Shape, and Composition Manipulation and Their Impact to Activity. *Chem. Rev.* 2015, *115* (9), 3433–3467.

(42) Han, B.; Carlton, C. E.; Suntivich, J.; Xu, Z.; Shao-Horn, Y. Oxygen Reduction Activity and Stability Trends of Bimetallic Pt 0.5 M 0.5 Nanoparticle in Acid. *J. Phys. Chem. C* 2015, *119* (8), 3971–3978.

(43) Zhang, J.; Lima, F. H. B.; Shao, M. H.; Sasaki, K.; Wang, J. X.; Hanson, J.; Adzic, R. R. Platinum Monolayer on Nonnoble Metal-Noble Metal Core-Shell Nanoparticle Electrocatalysts for O2 Reduction. *J. Phys. Chem. B* 2005, *109* (48), 22701–22704.

(44) Adzic, R. R.; Zhang, J.; Sasaki, K.; Vukmirovic, M. B.; Shao, M.; Wang, J. X.; Nilekar, A. U.; Mavrikakis, M.; Valerio, J. A.; Uribe, F. Platinum Monolayer Fuel Cell Electrocatalysts. *Top. Catal.* 2007, *46* (3–4), 249–262.

(45) Hammer, B.; N?rskov, J. K. Theoretical Surface Science and Catalysis -Calculations and Concepts. In *Advances in Catalysis*; 2000; Vol. 45, pp 71–129.

(46) Zhang, J.; Vukmirovic, M. B.; Xu, Y.; Mavrikakis, M.; Adzic, R. R. Controlling the Catalytic Activity of Platinum-Monolayer Electrocatalysts for Oxygen Reduction with Different Substrates. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2005, *44* (14), 2132–2135.

(47) Shao, M.; He, G.; Peles, A.; Odell, J. H.; Zeng, J.; Su, D.; Tao, J.; Yu, T.; Zhu, Y.; Xia, Y. Manipulating the Oxygen Reduction Activity of Platinum Shells with Shape-Controlled Palladium Nanocrystal Cores. *Chem. Commun.* 2013, *49* (79), 9030.

(48) Chen, Y.; Shi, J. The Synthesis of High-Dispersed Ni/Pt/C Nano-Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *J. Fuel Cell Sci. Technol.* 2015, *12* (2), 21005.

(49) Jung, N.; Chung, Y.-H.; Chung, D. Y.; Choi, K.-H.; Park, H.-Y.; Ryu, J.; Lee, S.-Y.; Kim, M.; Sung, Y.-E.; Yoo, S. J. Chemical Tuning of Electrochemical Properties of Pt-Skin Surfaces for Highly Active Oxygen Reduction Reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, *15* (40), 17079.

(50) Ishihara, A.; Imai, H.; Ota, K. Transition Metal Oxides, Carbides, Nitrides, Oxynitrides, and Carbonitrides for O 2 Reduction Reaction Electrocatalysts for Acid PEM Fuel Cells. In *Non-Noble Metal Fuel Cell Catalysts - First Edition - Chapter 5*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2014; pp 183–204.

(51) Ishihara, A.; Ohgi, Y.; Matsuzawa, K.; Mitsushima, S.; Ota, K. Progress in Non-Precious Metal Oxide-Based Cathode for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Electrochim. Acta* 2010, *55* (27), 8005–8012.

(52) Liu, Y.; Ishihara, A.; Mitsushima, S.; Kamiya, N.; Ota, K. Zirconium Oxide for PEFC Cathodes. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2005, *8* (8), A400.

(53) Kim, J.-H.; Ishihara, A.; Mitsushima, S.; Kamiya, N.; Ota, K.-I. Catalytic Activity of Titanium Oxide for Oxygen Reduction Reaction as a Non-Platinum Catalyst for PEFC. *Electrochim. Acta* 2007, *52* (7), 2492–2497.

(54) Takasu, Y.; Suzuki, M.; Yang, H.; Ohashi, T.; Sugimoto, W. Oxygen Reduction Characteristics of Several Valve Metal Oxide Electrodes in HClO4 Solution. *Electrochim. Acta* 2010, *55* (27), 8220–8229.

(55) Seo, J.; Cha, D.; Takanabe, K.; Kubota, J.; Domen, K. Particle Size Dependence on Oxygen Reduction Reaction Activity of Electrodeposited TaO X Catalysts in Acidic Media. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, *16* (3), 895–898.

(56) Isogai, S.; Ohnishi, R.; Katayama, M.; Kubota, J.; Kim, D. Y.; Noda, S.; Cha, D.; Takanabe, K.; Domen, K. Composite of TiN Nanoparticles and Few-Walled Carbon Nanotubes and Its Application to the Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction. *Chem. - An Asian J.* 2012, *7* (2), 286–289.

(57) Fang, C. M.; Orhan, E.; de Wijs, G. a.; Hintzen, H. T.; de Groot, R. a.; Marchand, R.; Saillard, J.-Y.; de With, G. The Electronic Structure of Tantalum (Oxy)nitrides TaON and Ta3N5. *J. Mater. Chem.* 2001, *11* (4), 1248–1252.

(58) Maekawa, Y.; Ishihara, A.; Kim, J.-H.; Mitsushima, S.; Ota, K. Catalytic Activity of Zirconium Oxynitride Prepared by Reactive Sputtering for ORR in Sulfuric Acid. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2008, *11* (7), B109.

(59) Ishihara, A.; Lee, K.; Doi, S.; Mitsushima, S.; Kamiya, N.; Hara, M.; Domen, K.; Fukuda, K.; Ota, K. Tantalum Oxynitride for a Novel Cathode of PEFC. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2005, *8* (4), A201.

(60) Chisaka, M.; Ishihara, A.; Uehara, N.; Matsumoto, M.; Imai, H.; Ota, K. Nano-TaOxNy Particles Synthesized from Oxy-Tantalum Phthalocyanine: How to Prepare Precursors to Enhance the Oxygen Reduction Reaction Activity after Ammonia Pyrolysis? *J. Mater. Chem. A* 2015, *3* (32), 16414–16418.

(61) Easton, E. B.; Bonakdarpour, A.; Yang, R.; Stevens, D. a.; Dahn, J. R. Magnetron Sputtered Fe–C–N, Fe–C, and C–N Based Oxygen Reduction Electrocatalysts. *J. Electrochem. Soc.* 2008, *155* (6), B547.

(62) Yang, R.; Dahn, J. R.; Bonakdarpour, A.; Easton, E. B. Co-C-N Oxygen Reduction Catalysts Prepared by Combinatorial Magnetron Sputter Deposition. In *ECS Transactions*; ECS, 2006; Vol. 3, pp 221–230.

(63) Vante, N. A.; Tributsch, H. Energy Conversion Catalysis Using Semiconducting Transition Metal Cluster Compounds. *Nature* 1986, *323* (6087), 431–432.

(64) Vante, N. A.; Jaegermann, W.; Tributsch, H.; Hoenle, W.; Yvon, K. Electrocatalysis of Oxygen Reduction by Chalcogenides Containing Mixed Transition Metal Clusters. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, *109* (11), 3251–3257.

(65) Delacôte, C.; Bonakdarpour, A.; Johnston, C. M.; Zelenay, P.; Wieckowski, A. Aqueous-Based Synthesis of Ruthenium–selenium Catalyst for Oxygen Reduction Reaction. *Faraday Discuss.* 2009, *140*, 269–281.

(66) Nekooi, P.; Amini, M. K. Effect of Support Type and Synthesis Conditions on the Oxygen Reduction Activity of RuxSey Catalyst Prepared by the Microwave Polyol Method. *Electrochim. Acta* 2010, *55* (9), 3286–3294.

(67) Baresel, V. D.; Sarholz, W.; Scharner, P. Transition Metal Chalcogenides as Oxygen Catalyst for Fuel-Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1974, *78* (6), 608–611.

(68) Zhao, D.; Zhang, S.; Yin, G.; Du, C.; Wang, Z.; Wei, J. Effect of Se in Co-Based Selenides towards Oxygen Reduction Electrocatalytic Activity. *J. Power Sources* 2012, *206*, 103–107.

(69) Behret, H.; Binder, H.; Sandstede, G. Electrocatalytic Oxygen Reduction with Thiospinels and Other Sulphides of Transition Metals. *Electrochim. Acta* 1975, *20* (2), 111–117.

(70) Jasinski, R. A New Fuel Cell Cathode Catalyst. *Nature* 1964, *201* (4925), 1212–1213.

(71) Jasinski, R. Cobalt Phthalocyanine as a Fuel Cell Cathode. *J. Electrochem. Soc.* 1965, *112* (9), 526.

(72) Jahnke, H.; Schönborn, M.; Zimmermann, G. Organic Dyestuffs as Catalysts for Fuel Cells. In *Physical and Chemical Applications of Dyestuffs*; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 1976; Vol. 61, pp 133–181.

(73) Musilova, M.; Mrha, J.; Jindra, J. Carbon Electrodes with Phthalocyanine Catalyst in Acid Medium. *J. Appl. Electrochem.* 1973, *3* (3), 213–218.

(74) ALT, H. Mechanism of the Electrocatalytic Reduction of Oxygen on Metal chelates*1. *J. Catal.* 1973, *28* (1), 8–19.

(75) Bagotzky, V. S.; Tarasevich, M. R.; Radyushkina, K. A.; Levina, O. A.; Andrusyova, S. I. Electrocatalysis of the Oxygen Reduction Process on Metal Chelates in Acid Electrolyte. *J. Power Sources* 1978, *2* (3), 233–240.

(76) Gupta, S.; Tryk, D.; Bae, I.; Aldred, W.; Yeager, E. Heat-Treated Polyacrylonitrile-Based Catalysts for Oxygen Electroreduction. *J. Appl. Electrochem.* 1989, *19* (1), 19–27.

(77) Lefevre, M.; Proietti, E.; Jaouen, F.; Dodelet, J.-P. Iron-Based Catalysts with Improved Oxygen Reduction Activity in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Science (80-.).* 2009, *324* (5923), 71–74.

(78) Wu, G.; Artyushkova, K.; Ferrandon, M.; Kropf, A. J.; Myers, D.; Zelenay, P. Performance Durability of Polyaniline-Derived Non-Precious Cathode Catalysts. In *ECS Transactions*; ECS, 2009; pp 1299–1311.

(79) Wu, G.; More, K. L.; Johnston, C. M.; Zelenay, P. High-Performance Electrocatalysts for Oxygen Reduction Derived from Polyaniline, Iron, and Cobalt. *Science (80-.).* 2011, *332* (6028), 443–447.

(80) Higgins, D. C.; Chen, Z. Recent Progress in Non-Precious Metal Catalysts for PEM Fuel Cell Applications. *Can. J. Chem. Eng.* 2013, *91* (12), 1881–1895.

(81) Wu, G.; Santandreu, A.; Kellogg, W.; Gupta, S.; Ogoke, O.; Zhang, H.; Wang, H.-L.; Dai, L. Carbon Nanocomposite Catalysts for Oxygen Reduction and Evolution Reactions: From Nitrogen Doping to Transition-Metal Addition. *Nano Energy* 2016, 1–28.

(82) Wu, G.; Zelenay, P. Nanostructured Nonprecious Metal Catalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Acc. Chem. Res.* 2013, *46* (8), 1878–1889.

(83) Vesborg, P. C. K.; Jaramillo, T. F. Addressing the Terawatt Challenge: Scalability in the Supply of Chemical Elements for Renewable Energy. *RSC Adv.* 2012, *2* (21), 7933.

(84) van Veen, J. A. R.; Visser, C. Oxygen Reduction on Monomeric Transition Metal Phthalocyanines in Acid Electrolyte. *Electrochim. Acta* 1979, *24* (9), 921–928.

(85) Lalande, G.; Faubert, G.; Côté, R.; Guay, D.; Dodelet, J. P.; Weng, L. T.; Bertrand, P. Catalytic Activity and Stability of Heat-Treated Iron Phthalocyanines for the Electroreduction of Oxygen in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *J. Power Sources* 1996, *61* (1–2), 227–237.

(86) Médard, C.; Lefèvre, M.; Dodelet, J. P.; Jaouen, F.; Lindbergh, G. Oxygen Reduction by Fe-Based Catalysts in PEM Fuel Cell Conditions: Activity and Selectivity of the Catalysts Obtained with Two Fe Precursors and Various Carbon Supports. *Electrochim. Acta* 2006, *51* (16), 3202–3213.

(87) Chung, H. T.; Johnston, C. M.; Garzon, F. H.; Zelenay, P. A Non-Precious Electrocatalyst for Oxygen Reduction Based on Simple Heat-Treated Precursors. In *ECS Transactions*; ECS, 2008; Vol. 16, pp 385–391.

(88) Chung, H. T.; Johnston, C. M.; Artyushkova, K.; Ferrandon, M.; Myers, D. J.; Zelenay, P. Cyanamide-Derived Non-Precious Metal Catalyst for Oxygen Reduction. *Electrochem. commun.* 2010, *12* (12), 1792–1795.

(89) Tian, J.; Birry, L.; Jaouen, F.; Dodelet, J. P. Fe-Based Catalysts for Oxygen Reduction in Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Cyanamide as Nitrogen Precursor And/or Pore-Filler. *Electrochim. Acta* 2011, *56* (9), 3276–3285.

(90) Choi, J.-Y.; Hsu, R. S.; Chen, Z. Highly Active Porous Carbon-Supported Nonprecious Metal–N Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction in PEM Fuel Cells. *J. Phys. Chem. C* 2010, *114* (17), 8048–8053.

(91) Liu, G.; Li, X.; Ganesan, P.; Popov, B. N. Studies of Oxygen Reduction Reaction Active Sites and Stability of Nitrogen-Modified Carbon Composite Catalysts for PEM Fuel Cells. *Electrochim. Acta* 2010, *55* (8), 2853–2858.

(92) Bron, M.; Fiechter, S.; Hilgendorff, M.; Bogdanoff, P. Catalysts for Oxygen Reduction from Heat-Treated Carbon-Supported Iron Phenantroline Complexes. *J. Appl. Electrochem.* 2002, *32* (2), 211–216.

(93) Bron, M.; Radnik, J.; Fieber-Erdmann, M.; Bogdanoff, P.; Fiechter, S. EXAFS, XPS and Electrochemical Studies on Oxygen Reduction Catalysts Obtained by Heat Treatment of Iron Phenanthroline Complexes Supported on High Surface Area Carbon Black. *J. Electroanal. Chem.* 2002, *535* (1–2), 113–119.

(94) Bezerra, C. W. B.; Zhang, L.; Lee, K.; Liu, H.; Zhang, J.; Shi, Z.; Marques, A. L. B.; Marques, E. P.; Wu, S.; Zhang, J. Novel Carbon-Supported Fe-N Electrocatalysts Synthesized through Heat Treatment of Iron Tripyridyl Triazine Complexes for the PEM Fuel Cell Oxygen Reduction Reaction. *Electrochim. Acta* 2008, *53* (26), 7703–7710.

(95) Nallathambi, V.; Leonard, N.; Kothandaraman, R.; Barton, S. C. Nitrogen Precursor Effects in Iron-Nitrogen-Carbon Oxygen Reduction Catalysts. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2011, *14* (6), B55.

(96) Leonard, N. D.; Nallathambi, V.; Calabrese Barton, S. Carbon Supports for Non-Precious Metal Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *ECS Trans.* 2011, *41* (1), 1175–1181.

(97) Maruyama, J.; Fukui, N.; Kawaguchi, M.; Abe, I. Application of Nitrogen-Rich Amino Acids to Active Site Generation in Oxygen Reduction Catalyst. *J. Power Sources* 2008, *182* (2), 489–495.

(98) Maruyama, J.; Abe, I. Carbonized Hemoglobin Functioning as a Cathode Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Chem. Mater.* 2006, *18* (5), 1303–1311.

(99) Boulatov, R. Billion-Year-Old Oxygen Cathode That Actually Works: Respiratory Oxygen Reduction and Its Biomimetic Analogs. *N4-Macrocyclic Met. Complexes* 2006, 1–40.

(100) Wood, T. E.; Tan, Z.; Schmoeckel, A. K.; O'Neill, D.; Atanasoski, R. Non-Precious Metal Oxygen Reduction Catalyst for PEM Fuel Cells Based on Nitroaniline Precursor. *J. Power Sources* 2008, *178* (2), 510–516.

(101) Ferrandon, M.; Kropf, J. A.; Myers, D. J.; Kramm, U.; Bogdano, P.; Wu, G.; Johnston, C. M.; Zelenay, P. Multitechnique Characterization of a Polyaniline – Iron – Carbon Oxygen Reduction Catalyst. *J. Phys. Chem. C* 2012, *116*, 16001–16013.

(102) Wu, G.; Nelson, M. a; Mack, N. H.; Ma, S.; Sekhar, P.; Garzon, F. H.; Zelenay, P. Titanium Dioxide-Supported Non-Precious Metal Oxygen Reduction Electrocatalyst. *Chem. Commun. (Camb).* 2010, *46* (40), 7489–7491.

(103) Wang, Q.; Zhou, Z.; Lai, Y.; You, Y.; Liu, J.; Wu, X.; Terefe, E.; Chen, C.; Song, L.; Rauf, M.; Tian, N.; Sun, S. Phenylenediamine-Based FeNx /C Catalyst with High Activity for Oxygen Reduction in Acid Medium and Its Active-Site Probing. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, *136* (31), 10882–10885.

(104) Wang, Y.-C.; Lai, Y.-J.; Song, L.; Zhou, Z.-Y.; Liu, J.-G.; Wang, Q.; Yang, X.-D.; Chen, C.; Shi, W.; Zheng, Y.-P.; Rauf, M.; Sun, S.-G. S-Doping of an Fe/N/C ORR Catalyst for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells with High Power Density. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2015, *127*, 10045–10048.

(105) Chokai, M.; Daidou, T.; Nabae, Y. Development of Pt-Free Carbon-Based Catalyst for PEFC Cathode Prepared from Polyacrylonitrile. *ECS Trans.* 2014, *64* (3), 261–270.

(106) Pylypenko, S.; Mukherjee, S.; Olson, T. S.; Atanassov, P. Non-Platinum Oxygen Reduction Electrocatalysts Based on Pyrolyzed Transition Metal Macrocycles. *Electrochim. Acta* 2008, *53* (27), 7875–7883.

(107) Serov, A.; Robson, M. H.; Smolnik, M.; Atanassov, P. Templated Bi-Metallic Non-PGM Catalysts for Oxygen Reduction. *Electrochim. Acta* 2012, *80*, 213–218.

(108) Serov, A.; Robson, M. H.; Artyushkova, K.; Atanassov, P. Templated Non-PGM Cathode Catalysts Derived from Iron and Poly(ethyleneimine) Precursors. *Appl. Catal. B Environ.* 2012, *127*, 300–306.

(109) Serov, A.; Artyushkova, K.; Atanassov, P. Fe-N-C Oxygen Reduction Fuel Cell Catalyst Derived from Carbendazim: Synthesis, Structure, and Reactivity. *Adv. Energy Mater.* 2014, *4* (10), 1301735.

(110) Gokhale, R.; Chen, Y.; Serov, A.; Artyushkova, K.; Atanassov, P. Novel Dual Templating Approach for Preparation of Highly Active Fe-N-C Electrocatalyst for Oxygen Reduction. *Electrochim. Acta* 2017, *224*, 49–55.

(111) Serov, A.; Robson, M. H.; Halevi, B.; Artyushkova, K.; Atanassov, P. Highly Active and Durable Templated Non-PGM Cathode Catalysts Derived from Iron and Aminoantipyrine. *Electrochem. commun.* 2012, *22* (1), 53–56.

(112) Garsuch, A.; MacIntyre, K.; Michaud, X.; Stevens, D. a.; Dahn, J. R. Fuel Cell Studies on a Non-Noble Metal Catalyst Prepared by a Template-Assisted Synthesis Route. *J. Electrochem. Soc.* 2008, *155* (9), B953–B957.

(113) Jaouen, F.; Herranz, J.; Lefèvre, M.; Dodelet, J.; Kramm, U. I. Cross-Laboratory Experimental Study of Non-Noble-Metal Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2009, *1* (8), 1623–1639.

(114) Liu, H.; Shi, Z.; Zhang, J.; Zhang, L.; Zhang, J. Ultrasonic Spray Pyrolyzed Iron-Polypyrrole Mesoporous

Spheres for Fuel Celloxygen Reduction Electrocatalysts. *J. Mater. Chem.* 2009, *19* (4), 468–470.

(115) Liu, G.; Li, X.; Ganesan, P.; Popov, B. N. Development of Non-Precious Metal Oxygen-Reduction Catalysts for PEM Fuel Cells Based on N-Doped Ordered Porous Carbon. *Appl. Catal. B Environ.* 2009, *93* (1–2), 156–165.

(116) Bogdanoff, P.; Herrmann, I.; Hilgendorff, M.; Dorbandt, I.; Fiechter, S.; Tributsch, H. Probing Structural Effects of Pyrolysed CoTMPP-Based Electrocatalysts for Oxygen Reduction via New Preparation Strategies. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 2004, *7* (2 SPEC. ISS.), 85–92.

(117) Herrmann, I.; Kramm, U. I.; Fiechter, S.; Bogdanoff, P. Oxalate Supported Pyrolysis of CoTMPP as Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *Electrochim. Acta* 2009, *54* (18), 4275–4287.

(118) Jaouen, F.; Herranz, J.; Lefèvre, M.; Dodelet, J.-P.; Kramm, U. I.; Herrmann, I.; Bogdanoff, P.; Maruyama, J.; Nagaoka, T.; Garsuch, A.; Dahn, J. R.; Olson, T.; Pylypenko, S.; Atanassov, P.; Ustinov, E. A. Cross-Laboratory Experimental Study of Non-Noble-Metal Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2009, *1* (8), 1623–1639.

(119) Transactions, E. C. S.; Society, T. E. Evaluation and Analysis of PEM-FC Performance Using Non-Platinum Cathode Catalysts Based on Pyrolysed Fe- and Co-Porphyrins - Influence of a Secondary Heat-Treatment U.I. Koslowski. 2008, *13* (17), 125–141.

(120) Goenaga, G.; Ma, S.; Yuan, S.; Liu, D.-J. New Approaches to Non-PGM Electrocatalysts Using Porous Framework Materials. In *Angewandte Chemie*; 2010; Vol. 125, pp 579–586.

(121) Ma, S.; Goenaga, G. A.; Call, A. V.; Liu, D.-J. Cobalt Imidazolate Framework as Precursor for Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts. *Chem. - A Eur. J.* 2011, *17* (7), 2063–2067.

(122) Yuan, S.; Shui, J.; Grabstanowicz, L.; Chen, C.; Commet, S.; Reprogle, B.; Xu, T.; Yu, L.; Liu, D. A Highly Active and Support-Free Oxygen Reduction Catalyst Prepared from Ultrahigh-Surface-Area Porous Polyporphyrin. *Angew. Chemie* 2013, *125* (32), 8507–8511.

(123) Jaouen, F.; Lefèvre, M.; Dodelet, J.-P.; Cai, M. Heat-Treated Fe/N/C Catalysts for O2 Electroreduction: Are Active Sites Hosted in Micropores? *J. Phys. Chem. B* 2006, *110* (11), 5553–5558.

(124) Yang, L.; Larouche, N.; Chenitz, R.; Zhang, G.; Lefèvre, M.; Dodelet, J.-P. Activity, Performance, and Durability for the Reduction of Oxygen in PEM Fuel Cells, of Fe/N/C Electrocatalysts Obtained from the Pyrolysis of Metal-Organic-Framework and Iron Porphyrin Precursors. *Electrochim. Acta* 2015, *159*, 184–197.

(125) Lalande, G.; Côté, R.; Guay, D.; Dodelet, J. P.; Weng, L. T.; Bertrand, P. Is Nitrogen Important in the Formulation of Fe-Based Catalysts for Oxygen Reduction in Solid Polymer Fuel Cells? *Electrochim. Acta* 1997, *42* (9), 1379–1388.

(126) Guay, D.; Dodelet, J. P.; De, G.; Bertrand, P. Activation and Characterization of Fe-Based Catalysts for the Reduction of Oxygen in Polymer Electrolyte Fuel Cells. 1998, *43* (97).

(127) Matter, P. H.; Wang, E.; Arias, M.; Biddinger, E. J.; Ozkan, U. S. Oxygen Reduction Reaction Activity and Surface Properties of Nanostructured Nitrogen-Containing Carbon. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2007, *264* (1–2), 73–81.

(128) Côté, R.; Lalande, G.; Guay, D.; Dodelet, J. P. Influence of Nitrogen-Containing Precursors on the Electrocatalytic Activity of Heat-Treated Fe(OH)2 on Carbon Black for O2 Reduction. *J. Electrochem. Soc.* 1998, *145* (7), 2411.

(129) Singh, D.; King, J.; Ozkan, U. S. Modified Carbon Materials for O2 Reduction Reaction Electrocatalysts in Acid PEM Fuel Cells. In *Non-Noble Metal Fuel Cell Catalysts - Fisrt Edition- Chapter 3-*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014; pp 119–156.

(130) Daems, N.; Sheng, X.; Vankelecom, I. F. J.; Pescarmona, P. P. Metal-Free Doped Carbon Materials as Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *J. Mater. Chem. A* 2014, *2* (12), 4085–4110.

(131) Mamtani, K.; Ozkan, U. S. Heteroatom-Doped Carbon Nanostructures as Oxygen Reduction Reaction Catalysts in Acidic Media: An Overview. *Catal. Letters* 2015, *145* (1), 436–450.

(132) Oh, H.-S.; Kim, H. The Role of Transition Metals in Non-Precious Nitrogen-Modified Carbon-Based Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *J. Power Sources* 2012, *212*, 220–225.

(133) Masa, J.; Xia, W.; Muhler, M.; Schuhmann, W. On the Role of Metals in Nitrogen-Doped Carbon Electrocatalysts for Oxygen Reduction. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2015, *54* (35), 10102–10120.

(134) Dorjgotov, A.; Ok, J.; Jeon, Y.; Yoon, S. H.; Shul, Y. G. Activity and Active Sites of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes for Oxygen Reduction Reaction. *J. Appl. Electrochem.* 2013, *43* (4), 387–397.

(135) Luo, Z.; Lim, S.; Tian, Z.; Shang, J.; Lai, L.; MacDonald, B.; Fu, C.; Shen, Z.; Yu, T.; Lin, J. Pyridinic N Doped Graphene: Synthesis, Electronic Structure, and Electrocatalytic Property. *J. Mater. Chem.* 2011, *21* (22), 8038.

(136) Wei, D.; Liu, Y.; Wang, Y.; Zhang, H.; Huang, L.; Yu, G. Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties. *Nano Lett.* 2009, *9* (5), 1752–1758.

(137) Matter, P. H.; Wang, E.; Arias, M.; Biddinger, E. J.; Ozkan, U. S. Oxygen Reduction Reaction Catalysts Prepared from Acetonitrile Pyrolysis over Alumina-Supported Metal Particles. *J. Phys. Chem. C* 2006, *110*, 18374–18384.

(138) Matter, P. H.; Ozkan, U. S. Non-Metal Catalysts for Dioxygen Reduction in an Acidic Electrolyte. 2006, *109* (July), 115–123.

(139) Subramanian, N. P.; Li, X.; Nallathambi, V.; Kumaraguru, S. P.; Colon-Mercado, H.; Wu, G.; Lee, J. W.; Popov, B. N. Nitrogen-Modified Carbon-Based Catalysts for Oxygen Reduction Reaction in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *J. Power Sources* 2009, *188* (1), 38–44.

(140) Yu, D.; Zhang, Q.; Dai, L. Highly Efficient Metal-Free Growth of Nitrogen-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes on Plasma-Etched Substrates for Oxygen Reduction. *J. AM. Chem. Soc* 2010, *132*, 15127–15129.

(141) Tian, Z.; Dai, S.; Jiang, D. Stability and Core-Level Signature of Nitrogen Dopants in Carbonaceous Materials. *Chem. Mater.* 2015, *27* (16), 5775–5781.

(142) Matter, P. H.; Zhang, L.; Ozkan, U. S. The Role of Nanostructure in Nitrogen-Containing Carbon Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *J. Catal.* 2006, *239* (1), 83–96.

(143) Susi, T.; Pichler, T.; Ayala, P. X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Graphitic Carbon Nanomaterials Doped with Heteroatoms. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2015, *6* (1), 177–192.

(144) Lai, L.; Potts, J. R.; Zhan, D.; Wang, L.; Poh, K.; Tang, C.; Gong, H.; Shen, Z.; Lin, J.; Ruoff, R. S. Exploration of the Active Center Structure of Nitrogen-Doped Graphene-Based Catalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Energy Environ. Sci.* 2012, *5*, 7936–7942.

(145) Pels, J. R.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A.; Zhu, Q.; Thomas, K. M. Evolution of Nitrogen Functionalities in Carbonaceous Materials during Pyrolysis. *Carbon*; 1995; Vol. 33, pp 1641–1653.

(146) Wang, M.-Q.; Yang, W.-H.; Wang, H.-H.; Chen, C.; Zhou, Z.-Y.; Sun, S.-G. Pyrolyzed Fe–N–C Composite as an Efficient Non-Precious Metal Catalyst for Oxygen Reduction Reaction in Acidic Medium. *ACS Catal.* 2014, *4*, 3928–3936.

(147) Meng, H.; Larouche, N.; Lefèvre, M.; Jaouen, F.; Stansfield, B.; Dodelet, J.-P. Iron Porphyrin-Based Cathode Catalysts for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: Effect of NH3 and Ar Mixtures as Pyrolysis Gases on Catalytic Activity and Stability. *Electrochim. Acta* 2010, *55* (22), 6450–6461.

(148) Zitolo, A.; Goellner, V.; Armel, V.; Sougrati, M.-T.; Mineva, T.; Stievano, L.; Fonda, E.; Jaouen, F. Identification of Catalytic Sites for Oxygen Reduction in Iron- and Nitrogen-Doped Graphene Materials. *Nat. Mater.* 2015, *14* (9), 937–942.

(149) Song, P.; Wang, Y.; Pan, J.; Xu, W.; Zhuang, L. Structure-Activity Relationship in High-Performance Iron-Based Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *J. Power Sources* 2015, *300*, 279–284.

(150) Yin, H.; Zhang, C.; Liu, F.; Hou, Y. Hybrid of Iron Nitride and Nitrogen-Doped Graphene Aerogel as Synergistic Catalyst for Oxygen Reduction Reaction. *Adv. Funct. Mater.* 2014, *24* (20), 2930–2937.

(151) Kramm, U. I.; Herrmann-Geppert, I.; Bogdanoff, P.; Fiechter, S. Effect of an Ammonia Treatment on Structure, Composition, and Oxygen Reduction Reaction Activity of Fe–N–C Catalysts. *J. Phys. Chem. C* 2011, *115* (47), 23417–23427.

(152) Torres, J.; Perry, C. C.; Bransfield, S. J.; Fairbrother, D. H. Low-Temperature Oxidation of Nitrided Iron Surfaces. *J. Phys. Chem. B* 2003, *107* (23), 5558–5567.

(153) Miola, E. J.; de Souza, S. D.; Nascente, P. a. .; Olzon-Dionysio, M.; Olivieri, C. a; Spinelli, D. Surface Characterisation of Plasma-Nitrided Iron by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.* 1999, *144–145*, 272–277.

(154) Lin, Y.; Hong, J.; Yen, C.; Tong, S.; Tung, M. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Investigation on Fe Geometrical Sites of Iron Nitride Thin Films X-Ray Photoelectron Spectroscopic Investigation on Fe Geometrical Sites of Iron Nitride Thin Films. *Jpn. J. Appl. Phys* 2015, *54*, 033002–1.

(155) Kothandaraman, R.; Nallathambi, V.; Artyushkova, K.; Barton, S. C. Non-Precious Oxygen Reduction Catalysts Prepared by High-Pressure Pyrolysis for Low-Temperature Fuel Cells. *Appl. Catal. B Environ.* 2009, *92* (1–2), 209–216.

(156) Hellgren, N.; Haasch, R. T.; Schmidt, S.; Hultman, L.; Petrov, I. Interpretation of X-Ray Photoelectron Spectra of Carbon-Nitride Thin Films: New Insights from in Situ XPS. *Carbon N. Y.* 2016, *108*, 242–252.

(157) Shao, M.; Dodelet, J. P. *Electrocatalysis in Fuel Cells*; Shao, M., Ed.; Lecture Notes in Energy; Springer London: London, 2013; Vol. 9–Chapte.

(158) Perez, H.; Pradeau, J.-P.; Albouy, P. -a.; Perez-Omil, J. Synthesis and Characterization of Functionalized Platinum Nanoparticles. *Chem. Mater.* 1999, *11* (12), 3460–3463.

(159) Cavaliere, S.; Raynal, F.; Etcheberry, A.; Herlem, M.; Perez, H.; Cavaliere, S.; Perez, H. Direct Electrocatalytic Activity of Capped Platinum Nanoparticles toward Oxygen Reduction. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2004, *7* (10), A358.

(160) Cavaliere, S.; Raynal, F.; Etcheberry, A.; Herlem, M.; Perez, H. Direct Electrochemical Activity and Stability of Capped Platinum Nanoparticles. *Solid State Phenom.* 2005, *106*, 31–34.

(161) Cavaliere-Jaricot, S.; Etcheberry, A.; Noël, V.; Herlem, M.; Perez, H. Electronic Transfer through Langmuir-Blodgett Layers of Capped Platinum Nanoparticles: An Electrochemical Approach. *Electrochim. Acta* 2006, *51* (27), 6076–6080.

(162) Cavaliere-Jaricot, S. Films de Langmuir-Blodgett À Base de Nanoparticules de Platine À Enrobage Organique Modifié : Élaboration, Caractérisation et Comportement Électrochimique. Thèse de l'Université de Versailles Saint Quentin., 2006.

(163) Cavaliere-Jaricot, S.; Etcheberry, A.; Herlem, M.; Noël, V.; Perez, H. Electrochemistry at Capped Platinum Nanoparticle Langmuir Blodgett Films: A Study of the Influence of Platinum Amount and of Number of LB Layers. *Electrochim. Acta* 2007, *52* (6), 2285–2293.

(164) Perez, H.; Noël, V.; Cavaliere-Jaricot, S.; Etcheberry, A.; Albouy, P. A. Nanocomposite Langmuir-Blodgett Films Based on Crown Derivatized Platinum Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Electrical Properties. *Thin Solid Films* 2008, *517* (2), 755–763.

(165) Cavaliere-Jaricot, S.; Haccoun, J.; Etcheberry, A.; Herlem, M.; Perez, H. Oxygen Reduction of Pre-Synthesized Organically Capped Platinum Nanoparticles Assembled in Mixed Langmuir-Blodgett Films: Evolutions with the Platinum Amount and Leveling after Fatty Acid Removal. *Electrochim. Acta* 2008, *53* (20), 5992–5999.

(166) Baret, B.; Aubert, P.-H.; L'Hermite, M. M.-; Pinault, M.; Reynaud, C.; Etcheberry, A.; Perez, H. Nanocomposite Electrodes Based on Pre-Synthesized Organically Capped Platinum Nanoparticles and Carbon Nanotubes. Part I: Tuneable Low Platinum Loadings, Specific H Upd Feature and Evidence for Oxygen Reduction. *Electrochim. Acta* 2009, *54* (23), 5421–5430.

(167) Perez, H.; Morin, A.; Akrour, L.; Cremona, C.; Baret, B.; Haccoun, J.; Escribano, S.; Etcheberry, A. Evidence for High Performances of Low Pt Loading Electrodes Based on Capped Platinum Electrocatalyst and Carbon Nanotubes in Fuel Cell Devices. *Electrochim. Acta* 2010, *55* (7), 2358–2362.

(168) March, G.; Volatron, F.; Lachaud, F.; Cheng, X.; Baret, B.; Pinault, M.; Etcheberry, a.; Perez, H. Nanocomposite Electrodes Based on Pre-Synthesized Organically Capped Platinum Nanoparticles and Carbon Nanotubes. Part II: Determination of Diffusion Area for Oxygen Reduction Reflects Platinum Accessibility. *Electrochim. Acta* 2011, *56* (14), 5151–5157.

(169) Cheng, X.; Volatron, F.; Pardieu, E.; Borta, a.; Carrot, G.; Reynaud, C.; Mayne, M.; Pinault, M.; Etcheberry, a.; Perez, H. Nanocomposite Electrodes Based on Pre-Synthesized Organically Grafted Platinum Nanoparticles and Carbon Nanotubes. III: Determination of Oxygen Reduction Reaction Selectivity and Specific Area of Porous Electrode Related to the Oxygen Reduction Reaction R. *Electrochim. Acta* 2013, *89*, 1–12.

(170) Cheng, X.; Than, X.-T.; Pinault, M.; Mayne, M.; Reynaud, C.; Vigneron, J.; Etcheberry, A.; Perez, H. Determination of Selectivity and Specific Area Related to Oxygen Reduction Reaction as a Function of Catalyst Loading on Non-Noble Metal Based Electrocatalyst Porous Electrodes: An Example on Nitrogen Doped Carbon Nanotube. *Electrochim. Acta* 2014, *135* (0), 293–300.

(171) Cheng, X. Nouvelles Approches Pour La Caractérisation D'électrodes Poreuses Pour La Réduction de O2 : Des Structures Modèles À Base de Platine Aux Structures Exemptes de Métaux Nobles. *HAL* 2013.

(172) Baret, B. Composites Nanotubes de Carbone – Nanoparticules de Platine Enrobées Pour Électrodes de Pile À Combustible. *HAL* 2009.

(173) Childs, R. E.; Bardsley, W. G. The Steady-State Kinetics of Peroxidase with 2,2′-Azino-Di-(3-Ethyl-Benzthiazoline-6-Sulphonic Acid) as Chromogen. *Biochem. J.* 1975, *145* (1), 93–103.

(174) Cauchetier, M.; Croix, O.; Luce, M. Laser Synthesis of Silicon Carbide Powders from Silane and Hydrocarbon Mixtures. *Adv. Ceram. Mater.* 1988, *3* (6), 548–552.

(175) Cauchetier, M.; Croix, O.; Luce, M.; Michon, M.; Paris, J.; Tistchenko, S. Laser Synthesis of Ultrafine Powders. *Ceram. Int.* 1987, *13* (1), 13–17.

(176) Wang, L. P.; Leconte, Y.; Feng, Z.; Wei, C.; Zhao, Y.; Ma, Q.; Xu, W.; Bourrioux, S.; Azais, P.; Srinivasan, M.; Xu, Z. J. Novel Preparation of N-Doped SnO 2 Nanoparticles via Laser-Assisted Pyrolysis: Demonstration of Exceptional Lithium Storage Properties. *Adv. Mater.* 2017, *29* (6), 1603286.

(177) Sourice, J.; Bordes, A.; Boulineau, A.; Alper, J. P.; Franger, S.; Quinsac, A.; Habert, A.; Leconte, Y.; De Vito, E.; Porcher, W.; Reynaud, C.; Herlin-Boime, N.; Haon, C. Core-Shell Amorphous Silicon-Carbon Nanoparticles for High Performance Anodes in Lithium Ion Batteries. *J. Power Sources* 2016, *328*, 527–535.

(178) Kintz, H.; Paquez, X.; Sublemontier, O.; Leconte, Y.; Herlin-Boime, N.; Reynaud, C. Synthesis and Layering of Si Quantum dots/SiO2 Composite Films for Third Generation Solar Cells. *Thin Solid Films* 2015, *593*, 96–101.

(179) Wang, J.; Lin, Y.; Pinault, M.; Filoramo, A.; Fabert, M.; Ratier, B.; Bouclé, J.; Herlin-Boime, N. Single-Step Preparation of TiO2/MWCNT Nanohybrid Materials by Laser Pyrolysis and Application to Efficient Photovoltaic Energy Conversion. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, *7* (1), 51–56.

(180) Lanfant, B.; Leconte, Y.; Bonnefont, G.; Garnier, V.; Jorand, Y.; Le Gallet, S.; Pinault, M.; Herlin-Boime, N.; Bernard, F.; Fantozzi, G. Effects of Carbon and Oxygen on the Spark Plasma Sintering Additive-Free Densification and on the Mechanical Properties of Nanostructured SiC Ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015,

35 (13), 3369–3379.

(181) Bouhadoun, S.; Guillard, C.; Dapozze, F.; Singh, S.; Amans, D.; Bouclé, J.; Herlin-Boime, N. One Step Synthesis of N-Doped and Au-Loaded TiO2 Nanoparticles by Laser Pyrolysis: Application in Photocatalysis. *Appl. Catal. B Environ.* 2015, *174–175*, 367–375.

(182) CANNON, W. R.; DANFORTH, S. C.; FLINT, J. H.; HAGGERTY, J. S.; MARRA, R. A. Sinterable Ceramic Powders from Laser-Driven Reactions: I, Process Description and Modeling, II, Powder Characteristics and Process Variables. *J. Am. Ceram. Soc.* 1982, *65* (7), 324–330.

(183) Huisken, F.; Ledoux, G.; Guillois, O.; Reynaud, C. Light-Emitting Silicon Nanocrystals from Laser Pyrolysis. *Adv. Mater.* 2002, *14* (24), 1861–1865.

(184) Ehbrecht, M.; Huisken, F. Gas-Phase Characterization of Silicon Nanoclusters Produced by Laser Pyrolysis of Silane. *Phys. Rev. B* 1999, *59* (4), 2975–2985.

(185) Lacour, F.; Guillois, O.; Portier, X.; Perez, H.; Herlin, N.; Reynaud, C. Laser Pyrolysis Synthesis and Characterization of Luminescent Silicon Nanocrystals. *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* 2007, *38* (1–2), 11–15.

(186) Alexandrescu, R.; Huisken, F.; Pugna, G.; Crunteanu, A.; Petcu, S.; Cojocaru, S.; Cireasa, R.; Morjan, I. Preparation of Carbon Nitride Fine Powder by Laser Induced Gas-Phase Reactions. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 1997, *65* (2), 207–213.

(187) Marino, E.; Bouchet-Fabre, B.; Porterat, D.; Reynaud, C. Spectroscopic Study of Carbon Nitride Nanoparticles Synthesised by Laser Pyrolysis. *Diam. Relat. Mater.* 2005, *14* (3–7), 1120–1125.

(188) Zhao, X. Q.; Zheng, F.; Liang, Y.; Hu, Z. Q.; Xu, Y. B. Preparation and Characterization of Single Phase γ-Fe Nanopowder from Cw CO2 Laser Induced Pyrolysis of Iron Pentacarbonyl. *Mater. Lett.* 1994, *21* (3–4), 285–288.

(189) Bi, X.-X.; Ganguly, B.; Huffman, G. P.; Huggins, F. E.; Endo, M.; Eklund, P. C. Nanocrystalline α–Fe, Fe3C, and Fe7C3 Produced by CO2 Laser Pyrolysis. *J. Mater. Res.* 1993, *8* (7), 1666–1674.

(190) Morjan, I.; Alexandrescu, R.; Soare, I.; Dumitrache, F.; Sandu, I.; Voicu, I.; Crunteanu, a; Vasile, E.; Ciupina, V.; Martelli, S. Nanoscale Powders of Different Iron Oxide Phases Prepared by Continuous Laser Irradiation of Iron Pentacarbonyl-Containing Gas Precursors. *Mater. Sci. Eng. C* 2003, *23*, 211–216.

(191) Veintemillas-Verdaguer, S.; Morales, M. P.; Serna, C. J. Continuous Production of γ-Fe2O3 Ultrafine Powders by Laser Pyrolysis. *Mater. Lett.* 1998, *35* (3–4), 227–231.

(192) Grimes, C. a; Qian, D.; Dickey, E. C.; Allen, J. L.; Eklund, P. C. Laser Pyrolysis Fabrication of Ferromagnetic gamma'-Fe4N and FeC Nanoparticles. *J. Appl. Phys.* 2000, *87* (9 Pt 2), 5642–5644.

(193) Zhao, X. Q.; Liang, Y.; Hu, Z. Q.; Liu, B. X. Synthesis and Characterization of Iron Carbonitride Ultrafine Particles. *J. Appl. Phys.* 1996, *79* (10), 7911.

(194) David, B.; Pizúrová, N.; Schneeweiss, O.; Bezdic˘ka, P.; Alexandrescu, R.; Morjan, I.; Crunteanu, A.; Voicu, I. Magnetic Properties of Iron/graphite Core–shell Nanoparticles Prepared by Annealing of Fe–C–N-Based Nanocomposite. *J. Magn. Magn. Mater.* 2005, *290–291*, 179–182.

(195) Voicu, I.; Armand, X.; Cauchetier, M.; Herlin, N.; Bourcier, S. Laser Synthesis of Fullerenes from Benzene-Oxygen Mixtures. *Chem. Phys. Lett.* 1996, *256* (3), 261–268.

(196) Ehbrecht, M.; Faerber, M.; Rohmund, F.; Smirnov, V. V; Stelmakh, O.; Huisken, F. CO2-Laser-Driven Production of Carbon Clusters and Fullerenes from the Gas Phase. *Chem. Phys. Lett.* 1993, *214* (1), 34–38.

(197) Galvez, A.; Herlin-Boime, N.; Reynaud, C.; Clinard, C.; Rouzaud, J. N. Carbon Nanoparticles from Laser Pyrolysis. *Carbon N. Y.* 2002, *40* (15), 2775–2789.

(198) Morjan, I.; Voicu, I.; Dumitrache, F.; Sandu, I.; Soare, I.; Alexandrescu, R. Carbon Nanopowders from the Continuous-Wave CO2 Laser- Induced Pyrolysis of Ethylene. *Carbon N. Y.* 2003, *41*, 2913–2921.

(199) Alexandrescu, R.; Crunteanu, a; Morjan, R.-E.; Morjan, I.; Rohmund, F.; Falk, L. K. .; Ledoux, G.; Huisken, F. Synthesis of Carbon Nanotubes by CO2-Laser-Assisted Chemical Vapour Deposition. *Infrared Phys. Technol.* 2003, *44* (1), 43–50.

(200) Leconte, Y.; Veintemillas-Verdaguer, S.; Morales, M. P.; Costo, R.; Rodr??guez, I.; Bonville, P.; Bouchet-Fabre, B.; Herlin-Boime, N. Continuous Production of Water Dispersible Carbon-Iron Nanocomposites by Laser Pyrolysis: Application as MRI Contrasts. *J. Colloid Interface Sci.* 2007, *313* (2), 511–518.

(201) Fleaca, C. T.; Dumitrache, F.; Morjan, I.; Alexandrescu, R.; Sandu, I.; Luculescu, C.; Birjega, S.; Prodan, G.; Stamatin, I. Fe-Inserted and Shell-Shaped Carbon Nanoparticles by Cluster-Mediated Laser Pyrolysis. *Appl. Surf. Sci.* 2012, *258* (23), 9394–9398.

(202) Wakizaka, Y.; Shishikura, T. Process for Produxtion and Use of Carbonitride Mixture Particles or Oxycarbonitride Mixture Particles - Brevet US 01832434, 2011.

(203) NIST Http://webbook.nist.gov/chemistry/.

(204) Spitz, J.; Viguie, J. . Device for the Preparation of Thin Films Brevet US 3880112. 1975.

(205) Spitz, J.; Viguie, J. C. Method for the Preparation of Thin Film by Ultra-Soniclly Vaporing Solution Intop an Aerosaol Brevet US 3840391. 1974.

(206) Alayan, R.; Arnaud, L.; Broyer, M.; Cottancin, E.; Lermé, J.; Vialle, J. L.; Pellarin, M. Morphology and Growth of Metal Clusters in the Gas Phase: A Transition from Spherical to Ramified Structures. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2006, *73* (12), 1–14.

(207) Sourice, J. Synthèse de Nanocomposites Coeur-Coquille Silicium Carbone Par Pyrolyse Laser Double Étage : Application À L'anode de Batterie Lithium-Ion. *HAL* 2015.

(208) Purwanto, A.; Wang, W. N.; Okuyama, K. *Flame Spary Pyrolysis*; Ashgriz, N., Ed.; Springer US: Boston, MA, 2011.

(209) Messing, G. L.; Zhang, S.-C.; Jayanthi, G. V. Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis. *J. Am. Ceram. Soc.* 1993, *76* (11), 2707–2726.

(210) Boningari, T.; Koirala, R.; Smirniotis, P. G. Low-Temperature Catalytic Reduction of NO by NH3 over Vanadia-Based Nanoparticles Prepared by Flame-Assisted Spray Pyrolysis: Influence of Various Supports. *Appl. Catal. B Environ.* 2013, *140–141*, 289–298.

(211) Ready, J. F. Properties of Lasers. In *Effects of High-Power Laser Radiation*; Elsevier, 1971; pp 1–31.

(212) Bhattacharyya, S. Iron Nitride Family at Reduced Dimensions: A Review of Their Synthesis Protocols and Structural and Magnetic Properties. *J. Phys. Chem. C* 2015, *119* (4), 1601–1622.

(213) Sublemontier, O.; Kintz, H.; Lacour, F.; Paquez, X.; Maurice, V.; Leconte, Y.; Porterat, D.; Herlin-Boime, N.; Reynaud, C. Synthesis and On-Line Size Control of Silicon Quantum Dots. *KONA Powder Part. J.* 2011, *29* (29), 236–250.

(214) Charreteur, F.; Jaouen, F.; Ruggeri, S.; Dodelet, J.-P. Fe/N/C Non-Precious Catalysts for PEM Fuel Cells: Influence of the Structural Parameters of Pristine Commercial Carbon Blacks on Their Activity for Oxygen Reduction. *Electrochim. Acta* 2008, *53* (6), 2925–2938.

(215) Sadezky, A.; Muckenhuber, H.; Grothe, H.; Niessner, R.; Pöschl, U. Raman Microspectroscopy of Soot and Related Carbonaceous Materials: Spectral Analysis and Structural Information. *Carbon N. Y.* 2005, *43* (8), 1731–1742.

(216) Tuinstra, F.; Koenig, L. Raman Spectrum of Graphite. *J. Chem. Phys.* 1970, *53* (1970), 1126–1130.

(217) Maldonado-Hódar, F. J.; Moreno-Castilla, C.; Rivera-Utrilla, J.; Hanzawa, Y.; Yamada, Y. Catalytic Graphitization of Carbon Aerogels by Transition Metals. *Langmuir* 2000, *16* (9), 4367–4373.

(218) Kramm, U. I.; Herranz, J.; Larouche, N.; Arruda, T. M.; Lefèvre, M.; Jaouen, F.; Bogdanoff, P.; Fiechter, S.;

Abs-Wurmbach, I.; Mukerjee, S.; Dodelet, J.-P. Structure of the Catalytic Sites in Fe/N/C-Catalysts for O2-Reduction in PEM Fuel Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, *14* (33), 11673–11688.

(219) Serov, A.; Artyushkova, K.; Niangar, E.; Wang, C.; Dale, N.; Jaouen, F.; Sougrati, M.-T.; Jia, Q.; Mukerjee, S.; Atanassov, P. Nano-Structured Non-Platinum Catalysts for Automotive Fuel Cell Application. *Nano Energy* 2015, *16*, 293–300.

(220) Ron, M.; Mathalone, Z. Hyperfine Interactions of 57Fe in Fe3C. *Phys. Rev. B* 1971, *4* (3), 774–777.

(221) Pasternak, M. P.; Taylor, R. D.; Jeanloz, R.; Li, X.; Nguyen, J. H.; McCammon, C. A. High Pressure Collapse of Magnetism in Fe0.94O: Mössbauer Spectroscopy Beyond 100 GPa. *Phys. Rev. Lett.* 1997, *79* (25), 5046–5049.

(222) Wriedt, H. A.; Gokcen, N. A.; Nafziger, R. H. The Fe-N (Iron-Nitrogen) System. *Bull. Alloy Phase Diagrams* 1987, *8* (4), 355–377.

(223) Okamoto, H. The C-Fe (Carbon-Iron) System. *J. Phase Equilibria* 1992, *13* (5), 543–565.

(224) Laneri, K. F.; Desimoni, J.; Zarragoicoechea, G. J.; Fernández-Guillermet, A. Distribution of Interstitials in Fcc Iron-Carbon Austenite: Monte Carlo Simulations versus Mössbauer Analysis. *Phys. Rev. B* 2002, *66* (13), 134201.

(225) Yoon, S. B.; Kim, J. Y.; Kooli, F.; Lee, C. W.; Yu, J.-S. Synthetic Control of Ordered and Disordered Arrays of Carbon Nanofibers from SBA-15 Silica Templates. *Chem. Commun.* 2003, No. 14, 1740.

(226) Li, Z. L. Z.; Tang, G. T. G.; Ma, X. M. X.; Sun, M. S. M.; Wang, L. W. L. XPS Study on Chemical State and Phase Structure of PBII Nitriding M50 Steel. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2010, *38* (11), 3079–3082.

(227) Krisyuk, V.; Gleizes, A. N.; Aloui, L.; Turgambaeva, A.; Sarapata, B.; Prud'Homme, N.; Senocq, F.; Samélor, D.; Zielinska-Lipiec, A.; de Caro, D.; Vahlas, C. Chemical Vapor Deposition of Iron, Iron Carbides, and Iron Nitride Films from Amidinate Precursors. *J. Electrochem. Soc.* 2010, *157* (8), D454.

(228) Allen, G. C.; Curtis, M. T.; Hooper, A. J.; Tucker, P. M. X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Iron–oxygen Systems. *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* 1974, No. 14, 1525–1530.

(229) McIntyre, N. S.; Zetaruk, D. G. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Iron Oxides. *Anal. Chem.* 1977, *49* (11), 1521–1529.

(230) Nishimaki, K.; Ohmae, S.; Yamamoto, T. A.; Katsura, M. Formation of Iron-Nitrides by the Reaction of Iron Nanoparticles with a Stream of Ammonia. *Nanostructured Mater.* 1999, *12* (1), 527–530.

(231) Wróbel, R.; Arabczyk, W. Solid-Gas Reaction with Adsorption as the Rate Limiting Step. *J. Phys. Chem. A* 2006, *110* (29), 9219–9224.

(232) Castro, C. Mécanismes de Croissance de Nanotubes de Carbone Alignés : Relation Catalyseur - Nanotube. 2010.

(233) Heresanu, V.; Castro, C.; Cambedouzou, J.; Pinault, M.; Stephan, O.; Reynaud, C.; Mayne-L'Hermite, M.; Launois, P. Nature of the Catalyst Particles in CCVD Synthesis of Multiwalled Carbon Nanotubes Revealed by the Cooling Step Study. *J. Phys. Chem. C* 2008, *112* (19), 7371–7378.

(234) Smith, J. R. E.; Phil., D.; Hinshelwood, C. N. The Thermal Decomposition of Acetone. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 1944, *183* (992), 33–37.

(235) Hoene, J. Von; Charles, R. G.; Hickam, W. M. Thermal Decomposition of Metal Acetylacetonates: Mass Spectrometer Studies. *J. Phys. Chem.* 1958, *62* (9), 1098–1101.

(236) Sivaramakrishnan, R.; Su, M. C.; Michael, J. V.; Klippenstein, S. J.; Harding, L. B.; Ruscic, B. Rate Constants for the Thermal Decomposition of Ethanol and Its Bimolecular Reactions with OH and D: Reflected Shock Tube and Theoretical Studies. *J. Phys. Chem. A* 2010, *114* (35), 9425–9439.

(237) Houser, T. J.; McCarville, M. E.; Biftu, T. Kinetics of the Thermal Decomposition of Pyridine in a Flow System.

Int. J. Chem. Kinet. 1980, *12* (8), 555–568.

(238) Hore, N. R.; Russell, D. K. Radical Pathways in the Thermal Decomposition of Pyridine and Diazines: A Laser Pyrolysis and Semi-Empirical Study. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1998, No. 2, 269–276.

(239) Tsantilis, S.; Pratsinis, S. E. Soft- and Hard-Agglomerate Aerosols Made at High Temperatures. *Langmuir* 2004, *20* (14), 5933–5939.

(240) Sherwood, T. K.; Maak, R. O. The Reaction of Ammonia with Carbon at Elevated Temperatures. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1962, *1* (2), 111–115.

(241) Sherwood, T. K.; Gilliland, E. R.; Ing, S. W. Hydrogen Cyanide Synthesis from Elements and from Ammonia and Carbon. *Ind. Eng. Chem.* 1960, *52* (7), 601–604.

(242) Gojković, S. L.; Gupta, S.; Savinell, R. . Heat-Treated Iron(III) Tetramethoxyphenyl Porphyrin Supported on High-Area Carbon as an Electrocatalyst for Oxygen Reduction. *J. Electrochem. Soc.* 1998, *145* (10), 3493–3499.

(243) Strickland, K.; Miner, E.; Jia, Q.; Tylus, U.; Ramaswamy, N.; Liang, W.; Sougrati, M.-T.; Jaouen, F.; Mukerjee, S. Highly Active Oxygen Reduction Non-Platinum Group Metal Electrocatalyst without Direct Metal–nitrogen Coordination. *Nat. Commun.* 2015, *6*, 7343.

(244) Hu, Y.; Jensen, J. O.; Zhang, W.; Martin, S.; Chenitz, R.; Pan, C.; Xing, W.; Bjerrum, N. J.; Li, Q. Fe3C-Based Oxygen Reduction Catalysts: Synthesis, Hollow Spherical Structures and Applications in Fuel Cells. *J. Mater. Chem. A* 2015, *3* (4), 1752–1760.

(245) Tsai, C.; Tu, M.; Chen, C.; Hung, T.; Liu, R.; Liu, W. Nitrogen-Doped Graphene Nanosheet-Supported Non-Precious Iron Nitride. *RSC Adv.* 2011, *1*, 1349–1357.

(246) Wiesener, K. N4-Chelates as Electrocatalyst for Cathodic Oxygen Reduction. *Electrochim. Acta* 1986, *31* (8), 1073–1078.

(247) Maldonado, S.; Stevenson, K. J. Direct Preparation of Carbon Nanofiber Electrodes via Pyrolysis of iron(II) Phthalocyanine: Electrocatalytic Aspects for Oxygen Reduction. *J. Phys. Chem. B* 2004, *108* (31), 11375–11383.

(248) Nallathambi, V.; Wu, G.; Subramanian, N.; Kumaraguru, S.; Lee, J.; Popov, B. Highly Active Carbon Composite Electrocatalysts for PEM Fuel Cells. In *ECS Transactions*; ECS, 2007; Vol. 11, pp 241–247.

(249) Kundu, S.; Nagaiah, T. C.; Xia, W.; Wang, Y.; Dommele, S. Van; Bitter, J. H.; Santa, M.; Grundmeier, G.; Bron, M.; Schuhmann, W.; Muhler, M. Electrocatalytic Activity and Stability of Nitrogen-Containing Carbon Nanotubes in the Oxygen Reduction Reaction. *Quantum* 2009, *113*, 14302–14310.

(250) Lefèvre, M.; Dodelet, J. P.; Bertrand, P. Molecular Oxygen Reduction in PEM Fuel Cells: Evidence for the Simultaneous Presence of Two Active Sites in Fe-Based Catalysts. *J. Phys. Chem. B* 2002, *106* (34), 8705–8713.

(251) Pérez-Alonso, F. J.; Domínguez, C.; Al-Thabaiti, S. A.; Al-Youbi, A. O.; Abdel Salam, M.; Alshehri, A. A.; Retuerto, M.; Peña, M. A.; Rojas, S. Evidences of the Presence of Different Types of Active Sites for the Oxygen Reduction Reaction with Fe/N/C Based Catalysts. 2016, *327*, 204–211.

(252) Castro, C. Mécanismes de Croissance de Nanotubes de Carbone Alignés : Relation Catalyseur - Nanotube.

(253) Maldonado, S.; Morin, S.; Stevenson, K. J. Structure, Composition, and Chemical Reactivity of Carbon Nanotubes by Selective Nitrogen Doping. *Carbon N. Y.* 2006, *44* (8), 1429–1437.

(254) Lyth, S. M.; Nabae, Y.; Islam, N. M.; Kuroki, S.; Kakimoto, M.; Miyata, S. Electrochemical Oxygen Reduction Activity of Carbon Nitride Supported on Carbon Black. *J. Electrochem. Soc.* 2011, *158*, 194–201.

(255) Fuertes, A. B.; Alvarez, S. Graphitic Mesoporous Carbons Synthesised through Mesostructured Silica Templates. *Carbon N. Y.* 2004, *42* (15), 3049–3055.

(256) Barreiro, A.; Börrnert, F.; Avdoshenko, S. M.; Rellinghaus, B.; Cuniberti, G.; Rümmeli, M. H.; Vandersypen, L. M. K. Understanding the Catalyst-Free Transformation of Amorphous Carbon into Graphene by Current-Induced Annealing. *Sci. Rep.* 2013, *3*, 1115.

(257) Yeager, E. Electrocatalysts for O2 Reduction. *Electrochim. Acta* 1984, *29* (11), 1527–1537.

(258) Chokai, M.; Daidou, T.; Nabae, Y. Development of Pt-Free Carbon-Based Catalyst for PEFC Cathode Prepared from Polyacrylonitrile. *ECS Trans.* 2014, *64* (3), 261–270.

(259) Shui, J.; Chen, C.; Grabstanowicz, L.; Zhao, D.; Liu, D.-J. Highly Efficient Nonprecious Metal Catalyst Prepared with Metal-Organic Framework in a Continuous Carbon Nanofibrous Network. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2015, *112* (34), 10629–10634.

(260) Zhao, D.; Shui, J. L.; Grabstanowicz, L. R.; Chen, C.; Commet, S. M.; Xu, T.; Lu, J.; Liu, D. J. Highly Efficient Non-Precious Metal Electrocatalysts Prepared from One-Pot Synthesized Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Adv. Mater.* 2014, *26* (7), 1093–1097.

(261) Morozan, A.; Sougrati, M. T.; Goellner, V.; Jones, D.; Stievano, L.; Jaouen, F. Effect of Furfuryl Alcohol on Metal Organic Framework-Based Fe/N/C Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Electrochim. Acta* 2014, *119*, 192–205.

(262) LOFFLER, D. Kinetics of NH3 Decomposition on Iron at High Temperature. *J. Catal.* 1976, *41* (3), 440–454.

(263) Dirtu, D.; Odochian, L.; Pui, A.; Humelnicu, I. Thermal Decomposition of Ammonia. N2H4-an Intermediate Reaction Product. *Open Chem.* 2006, *4* (4), 666–673.

(264) Jaouen, F.; Charreteur, F.; Dodelet, J. P. Fe-Based Catalysts for Oxygen Reduction in PEMFCs : Importance of the Disordered Phase of the Carbon Support. *J. Electrochem. Soc.* 2006, *153*, A689.

(265) Charreteur, F.; Ruggeri, S.; Jaouen, F.; Dodelet, J. P. Increasing the Activity of Fe/N/C Catalysts in PEM Fuel Cell Cathodes Using Carbon Blacks with a High-Disordered Carbon Content. *Electrochim. Acta* 2008, *53* (23), 6881–6889.

(266) Shafeeyan, M. S.; Daud, W. M. A. W.; Houshmand, A.; Shamiri, A. A Review on Surface Modification of Activated Carbon for Carbon Dioxide Adsorption. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2010, *89* (2), 143–151.

(267) Stöhr, B.; Boehm, H. P. Enhancement of the Catalytic Activity of Activated Carbons in Oxidation Reactions by Thermal Treatment with Ammonia or of Superoxide Species as a Possible Intermediate. *Carbon N. Y.* 1991, *29* (6), 707–720.

(268) Kundu, S.; Xia, W.; Busser, W.; Becker, M.; Schmidt, D. A.; Havenith, M.; Muhler, M. The Formation of Nitrogen-Containing Functional Groups on Carbon Nanotube Surfaces: A Quantitative XPS and TPD Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, *12* (17), 4351.

(269) Geng, D.; Yang, S.; Zhang, Y.; Yang, J.; Liu, J.; Li, R.; Sham, T.-K.; Sun, X.; Ye, S.; Knights, S. Nitrogen Doping Effects on the Structure of Graphene. *Appl. Surf. Sci.* 2011, *257* (21), 9193–9198.

(270) Sharifi, T.; Hu, G.; Jia, X.; Wågberg, T. Formation of Active Sites for Oxygen Reduction Reactions by Transformation of Nitrogen Functionalities in Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes. *ACS Nano* 2012, *6* (10), 8904–8912.

(271) Herranz, J.; Lefèvre, M.; Larouche, N.; Stansfield, B.; Dodelet, J. P. Step-by-Step Synthesis of Non-Noble Metal Electrocatalysts for O 2 Reduction under Proton Exchange Membrane Fuel Cell Conditions. *J. Phys. Chem. C* 2007, *111* (51), 19033–19042.

(272) Barbera, K.; Frusteri, L.; Italiano, G.; Spadaro, L.; Frusteri, F.; Perathoner, S.; Centi, G. Low-Temperature Graphitization of Amorphous Carbon Nanospheres. *Chinese J. Catal.* 2014, *35* (6), 869–876.

(273) Sevilla, M.; Fuertes, A. B. Catalytic Graphitization of Templated Mesoporous Carbons. *Carbon N. Y.* 2006, *44* (3), 468–474.

(274) Zhai, D.; Du, H.; Li, B.; Zhu, Y.; Kang, F. Porous Graphitic Carbons Prepared by Combining Chemical

Activation with Catalytic Graphitization. *Carbon N. Y.* 2011, *49* (2), 725–729.

(275) Krivoruchko, O. P.; Maksimova, N. I.; Zaikovskii, V. I.; Salanov, A. N. Study of Multiwalled Graphite Nanotubes and Filaments Formation from Carbonized Products of Polyvinyl Alcohol via Catalytic Graphitization at 600-800 ??C in Nitrogen Atmosphere. *Carbon N. Y.* 2000, *38* (7), 1075–1082.

(276) Zhang, C.; Fu, L.; Liu, N.; Liu, M.; Wang, Y.; Liu, Z. Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene Using Embedded Carbon and Nitrogen Sources. *Adv. Mater.* 2011, *23*, 1020–1024.

(277) Langford, J. I.; Wilson, A. J. C. Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size. *J. Appl. Crystallogr.* 1978, *11* (2), 102–113.

(278) Dodelet, J. P.; Chenitz, R.; Yang, L.; Lefèvre, M. A New Catalytic Site for the Electroreduction of Oxygen? *ChemCatChem* 2014, *6* (7), 1866–1867.

(279) Kambe, N.; Bi, X. Process for Carbon Production -Brevet US 6045769, 2000.

(280) Jäger, C.; Mutschke, H.; Huisken, F.; Alexandrescu, R.; Morjan, I.; Dumitrache, F.; Barjega, R.; Soare, I.; David, B.; Schneeweiss, O. Iron-Carbon Nanoparticles Prepared by CO2 Laser Pyrolysis of Toluene and Iron Pentacarbonyl. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 2006, *85* (1), 53–62.

(281) Wang, Y.; Alsmeyer, D. C.; Mccreery, R. L. Raman of Carbon Materials : Structural Basis of Observed Spectra. *Chem. Mater.* 1990, *2*, 557–563.

(282) Jawhari, T.; Roid, A.; Casado, J. Raman Spectroscopic Characterization of Some Commercially Available Carbon Black Materials. *Carbon N. Y.* 1995, *33* (11), 1561–1565.

(283) Widenmeyer, M.; Hansen, T. C.; Meissner, E.; Niewa, R. Formation and Decomposition of Iron Nitrides Observed by in Situ Powder Neutron Diffraction and Thermal Analysis. *Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA.* 2014, *640* (7), 1265–1274.

(284) Stańczyk, K.; Dziembaj, R.; Piwowarska, Z.; Witkowski, S. Transformation of Nitrogen Structures in Carbonization of Model Compounds Determined by XPS. *Carbon N. Y.* 1995, *33* (10), 1383–1392.

(285) Cheng, X.; Challier, L.; Etcheberry, A.; Perez, H. The ABTS-HRP System as an Alternative Method to RRDE for the Determination of the Selectivity of the Oxygen Reduction Reaction. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012, *7*, 6247–6264.

(286) Biddinger, E. J.; Deak, D. Von; Singh, D.; Marsh, H.; Tan, B.; Knapke, D. S.; Ozkan, U. S. Examination of Catalyst Loading Effects on the Selectivity of CNx and Pt/VC ORR Catalysts Using RRDE. *J. Electrochem. Soc.* 2011, *158* (4), B402.

université PARIS-SACLAY | ÉCOLE DOCTORALE INTERFACES Approches Interdisciplinaires : Fondements, Applications et Innovation

Titre : Synthèse de nanocomposites Fe/C/N par pyrolyse laser comme électrocatalyseurs pour la réduction de l'oxygène

Mots clés : pyrolyse laser, nanocomposites Fe/C/N, électrocatalyseurs, réduction de l'oxygène

Résumé : Les électrocatalyseurs nanostructurés à base de fer, de carbone et d'azote (Fe/C/N) sont de bonnes alternatives au platine dans les piles à combustible acide. Les Fe/C/N sont synthétisés par pyrolyse laser et sont obtenus à partir de deux précurseurs de fer (FeOOH ou $Fe(acac)_3$), de la pyridine, (avec ou sans méthilimidazole) en présence de NH_3. La variation de la fraction volumique de NH_3 (R_{NH3}) est étudiée sur une large gamme. Les caractéristiques physico-chimiques des matériaux évoluent de façon monotone avec la variation de R_{NH3}. Les analyses par XPS permettent d'identifier une phase assimilable à du nitrure de fer pour les fortes valeurs de R_{NH3}. Les matériaux les plus actifs en éléctrochimie sont ceux contenant une phase de nitrure de fer. Ceci suggère que la présence de nitrure de fer, permet la formation de sites actifs pour la réduction de O_2. L'utilisation de toluène (mélangé à de la pyridine ou à du méthylimidazole) en présence ou non de $Fe(acac)_3$ permet d'obtenir de nouveaux matériaux Fe/C/N ou C/N. Les matériaux C/N moins actifs que ceux contenant du fer, indiquent la présence de sites actifs à base de fer. Des recuits sous Ar ou sous NH_3 à 1100°C améliorent l'activité des matériaux. Elle est due à l'élimination de sites azotés inactifs et à la transformation de sites pyridiniques en sites graphitiques. Le recuit sous NH_3, plus efficace que celui sous Ar, induit une augmentation de la surface spécifique (Sspé max > 1100 m^2/g). Pour un même matériau recuit sous Ar ou sous NH_3 la sélectivité de la réduction de O_2 (n) atteint 3,70 e^- contre 3,93 e^- respectivement. Le plus actif d'entre eux atteint un $E_{dép}$ > 950mV/ENH..

Title : Synthesis of nanocomposites Fe/C/N by laser pyrolysis as electrocatalyst for oxygen reduction reaction

Keywords : laser pyrolysis, nanocomposites Fe/C/N, electrocatalyst, oxygen reduction reaction

Abstract : Nanostructured Iron-nitrogen-carbon (Fe/N/C) electrocatalysts is a good substitute for platinum in acidic fuel cells. Laser pyrolysis synthesis allows to obtain iron nanocomposites (Fe/N/C). The reaction involves two iron precursors, FeOOH and $Fe(acac)_3$, combined with pyridine (and possibly methylimidazole) in the presence of NH_3. The effect of large range variations of NH_3's volume fraction (R_{NH3}) in the reactions is studied. Physicochemical properties of the materials increase monotonically with R_{NH3}. XPS analysis shows that an iron nitride phase appears when R_{NH3} increase, and electrochemical analysis shows that materials with this iron nitride phase are the most active ones. These results suggest that iron nitride presence triggers the formation of active sites for the oxygen reduction reaction (ORR). Finally, we synthetize new Fe/N/C, or N/C materials using toluene (mixed with pyridine or methylimidazole) in the presence or absence of $Fe(acac)_3$. The obtained Fe/N/C materials are more active than the N/C materials which indicates that iron plays a role in the presence of active sites for the ORR. Annealing under Ar or NH_3 at a temperature of 1100°C increases the activity of all the materials. This improvement is due to the suppression of inactive nitrogen sites, and the transformation of some pyridinic sites to graphitic sites. Annealing under NH_3 is more effective under Ar beacuse of the increase of the specific surface area (Sspe max > 1100 m2/g). For the same material annealed under Ar versus NH_3, the selectivity (n) of the ORR goes from 3.70 up to 3.93 e^- respectively. The most active one reaches Edep > 950 mV/ENH.

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France