



HAL
open science

Nanostructures 2D et Supports d'Oxydes Métalliques pour des Cathodes de Piles à Combustible à Faible Teneur en Platine

Fatima Haidar

► **To cite this version:**

Fatima Haidar. Nanostructures 2D et Supports d'Oxydes Métalliques pour des Cathodes de Piles à Combustible à Faible Teneur en Platine. Chimie. Université de Montpellier, 2018. Français. NNT : . tel-02402945

HAL Id: tel-02402945

<https://theses.hal.science/tel-02402945>

Submitted on 10 Dec 2019

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

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

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie et Physico-Chimie des Matériaux

École Doctorale
Sciences Chimiques Balard - ED 459

Unité de Recherche
Institut Charles Gerhardt Montpellier - UMR 5253

Nanostructures 2D et Supports d'Oxydes Métalliques pour Des Cathodes de Piles à Combustible à Faible Teneur en Platine

Présentée par Fatima HAIDAR
Le 19 Décembre 2018

Sous la direction de Deborah JONES
et Marie-Christine RECORD

Devant le jury composé de

Annie PRADEL, Directeur de Recherche, ICGM, Montpellier

Christian BEAUGER, Chargé de Recherche, Mines ParisTech Centre PERSEE, Sophia Antipolis

Henri PEREZ, Chargé de Recherche, CEA, Saclay

Têko NAPPORN, Chargé de Recherche, IC2MP, Université de Poitiers

Jacques ROZIÈRE, Professeur, Université de Montpellier

Marie-Christine RECORD, Professeur, Université d'Aix-Marseille

Sara CAVALIERE, Maître de Conférences, Université de Montpellier

Deborah JONES, Directeur de Recherche, ICGM, Montpellier

Présidente

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Co-Directeur de thèse

Co-Directeur de thèse

Directeur de thèse



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER



THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

In Chemistry and Physical Chemistry of Materials

Doctoral School
Sciences Chimiques Balard - ED 459

Research Unit
Institut Charles Gerhardt Montpellier - UMR 5253

Thin Metal Structures and Metal Oxide Supports for Durable Ultra-Low PGM Fuel Cell Cathodes

Presented by Fatima H Aidar
On the 19th of December 2018

Under the supervision of Deborah Jones
and Marie-Christine Record

In front of a jury composed by

Annie Pradel, Research Director, ICGM, Montpellier
Christian Beauger, Researcher, Mines-ParisTech, Sophia Antipolis
Henri Perez, Researcher, CEA, Saclay
Têko Napporn, Researcher, IC2MP, University of Poitiers
Jacques Rozière, Professor, University of Montpellier
Marie-Christine Record, Professor, Aix-Marseille University
Sara Cavalière, Assistant Professor, University of Montpellier
Deborah Jones, Research Director, ICGM, Montpellier

President
Reviewer
Reviewer
Examiner
Examiner
Co-Director
Co-Director
Director



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER



**Je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chers Plus
particulièrement à mes parents, ma sœur et mon
frère!**

Remerciements

Cette thèse est l'histoire d'une jeune fille qui s'est dit un jour : je serai chercheur en chimie. J'ai progressé dans la vie et dans mes études en m'attachant à cette idée. Et voilà un de mes rêves achevé ; le fruit de plusieurs années de travail et de maturation au niveau spirituel et scientifique : Ma thèse. La jeune fille devient aujourd'hui Docteur. Je n'aurais jamais pu réaliser ce travail doctoral sans le soutien d'un grand nombre de personnes dont la générosité et l'intérêt manifesté à l'égard de ma recherche m'ont permis de progresser dans cette phase délicate.

Cette étude a été réalisée à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM) au sein de l'équipe agrégats, interfaces et matériaux pour l'énergie (AIME) et de l'équipe chalcogénures et verres (ChV) sous la direction de Deborah Jones.

*Je commencerais par remercier les personnes ayant suivi au quotidien l'avancement de ces travaux de thèse. Tout d'abord, je tiens à remercier très chaleureusement ma directrice de thèse **Deborah Jones** ainsi que **Marie-Christine Record** et **Sara Cavaliere** pour leurs qualités humaines et leurs implications sans faille sur ce projet de recherche. Ce fut un réel plaisir de travailler et d'échanger avec vous tout au long de ces trois ans.*

*Je tiens aussi à témoigner ma gratitude à l'égard des docteurs **Christian Beauger** et **Henri Perez** pour avoir accepté de juger ce travail de thèse en tant que rapporteurs. Leurs remarques seront pour moi une source enrichissante. Connaissant leurs compétences scientifiques, je suis heureuse de pouvoir bénéficier de leurs critiques.*

*Je tiens également à remercier le Professeur **Jacques Rozière** et **Têko Napporn** qui nous ont fait l'honneur d'être présents comme examinateurs pour ce travail de thèse ainsi que pour nos discussions enrichissantes. Je leur exprime ma sincère gratitude, qu'ils soient assurés de toute mon estime.*

*Je remercie vivement le docteur **Annie Pradel**, directeur de recherche au CNRS ainsi que responsable de l'équipe ChV, pour tout le support et les informations pertinentes aux niveaux scientifique et technique qu'elle a pu m'apporter au cours de son encadrement durant la période que j'ai passé au sein de son équipe. Sa patience, son aide précieuse, sa bonne humeur et sa gentillesse m'ont permis d'évoluer dans un cadre agréable. Je la remercie aussi de faire partie des membres du jury de cette thèse comme examinateur et présidente du jury.*

J'exprime toute ma reconnaissance à Pierre Sans « pierro » (pour l'informatique), Antonio Vieira-e-Silva (j'attends toujours le papillon), Véronique Siadoux, Françoise Blanc et Cathy Andreux (pour les services administratifs au laboratoire) pour leur aide, leur sympathie et leur investissement personnel.

Un simple merci n'est pas suffisant à mes soeurs Amani et Alia qui m'ont toujours soutenue, encouragée et conseillée dans toutes les situations que j'ai eu à affronter. On a partagé beaucoup de moments ensemble qui sont empreint dans mon cœur pour la vie. A mes plus proches amies et sœurs, source de mon inspiration et de mon bonheur.

Je remercie tous les permanents des trois équipes (AIME-ChV-C2M) que j'ai pu côtoyer mais je ne peux hélas pas tous les citer tellement la liste est longue.

Un grand merci à Caroline Vigreux, Raphael Escalier, Mickael Bigot, Laurence Courthéoux, Andrea Piarristeguy, Gilles Silly, Olivier fontaine, Steven le Vot, Nicolas Donzel, Frédéric Jaouen, Jerzy Zajac, pour tous les échanges scientifiques, les discussions fructueuses et l'ambiance très conviviale tout au long de cette thèse.

L'atmosphère et l'ambiance du laboratoire ont beaucoup fait pour rendre ces années si Agréables. Parfois, plus que des collègues, ce sont des amis que j'y ai rencontrés. Je commencerais par ceux avec qui j'ai eu la chance de traverser l'ensemble de ces trois années de thèse : arrivé le même jour, parti le même jour (ou presque). Aliou Diatta (mon vrai ami : fan of Liverpool), Filippo Farrina (t'ai jalouse toi ☺), mon ami Pierrot (prête moi ta plume, Rafael Nuernberg (my brezilian friend), Boonprakrong Koonkaew (la petite thaïlandaise : je t'aime), Paulo (le grand), Valentin Hetier (j'aime bien te faire chier), Bruno Robert (le dessinateur), Adrien Moll (le musicien trompettiste) et Mathieu Maas (pine apple), Rocio (best maître de conférence), Avishek (indian guy), rajesh (waiting my photo since two years ☺), Elizabeth di germino (mi amore <3), Eric et Charlotte Bodin (chaton je t'aime), Rahma Hachicha (mon ange), ismahan (nhebek), Rosa, Khalil, Notre vincent, Nacho (mon coach), Francesco (coucou), Anna (shisha together), Pietro (grandiser), Léa et Yohan (habibi), Luca (eh eh luca luca zambabweh), Marta (my barbie), Paul (solgonne), Svieta (crazy girl), Hao (how are you !!), Marion (we will see each other) ... Nous avons partagé une aventure extraordinaire au sein du laboratoire. L'avenir seul pourra nous dire si celle-ci continuera au sein du laboratoire mais il est sûr qu'elle continuera à l'extérieur. Merci les gars! Et content de vous avoir connu et d'avoir partagé tout ce temps avec vous. Merci également aux anciens stagiaires de l'étage, Kevin Castello et Marion Boyet.

Je tiens à remercier tous mes amis libanais, spécialement Adham saffieddine (3al 39), Baraah Nachar (em ali), Marwa Assaf (zizo), Farah Shammaa (twin) et Mohammad Abdel mawla (7ouda) pour leur confiance, leur disponibilité et leurs encouragements.

A vous, mes chers parents, sans qui je ne serai pas arrivée jusque-là ; j'ai énormément de chance de vous avoir. Cette thèse est aussi le fruit de vos multiples sacrifices. Un énorme merci à toi maman, pour ton amour inconditionnel et ton support même dans les moments difficiles. Mon père, mon coach et toute ma vie. C'est grâce à toi et ton soutien que j'en suis arrivée là. Tu es la source de mon courage et de ma détermination.

Je remercie vivement le projet européen SPINAM pour le financement de cette thèse.

Enfin, pour toutes les fins et tous les départs ; mais surtout pour tous les nouveaux débuts... !!



Sommaire

Remerciements	6
Notations et abréviations.....	14
Introduction générale	17
Chapitre I.....	21
Etat de l’art.....	21
Contexte	23
I. La pile à combustible.....	24
I.1. LA PILE A COMBUSTIBLE A MEMBRANE ECHANGEUSE DE PROTONS	26
I.1.1. Introduction et principe	26
I.1.2. Composants d’une PEMFC.....	33
I.1.3. Dégradation des composants de l’AME.....	39
II. Electrocatalyseurs à base de platine pour la réduction de l’oxygène	45
II.1. NANOPARTICULES DE PLATINE	45
II.1.1. Imprégnation	46
II.1.2. Méthodes colloïdales	46
II.2. NANOFILMS DE PLATINE	47
II.2.1. Dépôt physique en phase vapeur et dépôt chimique en phase vapeur	49
II.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur d’organométalliques	50
II.2.3. Dépôt de couches atomiques.....	50
II.2.4. Electrodepôt	51
II.2.5. Dépôt de couches atomiques par voie électrochimique.....	51
II.2.6. Déplacement galvanique.....	55
III. Supports d’électrocatalyseurs pour les cathodes de piles à combustible	55
III.1. SUPPORTS DE CATALYSEURS A BASE DE CARBONE	55
III.2. OXYDES METALLIQUES : SUPPORTS D’ELECTROCATALYSEUR ALTERNATIFS.....	57
III.2.1. Oxyde de titane.....	58
III.2.2. Oxyde d’étain	59
IV. Électrofilage	60
IV.1. PRINCIPE DE LA TECHNIQUE	60
IV.2. NANOFIBRES ELECTROFILEES COMME SUPPORTS ELECTROCATALYSEUR.....	62
V. Conclusion	65
Chapitre III.....	68

Nanofibres d'oxyde d'étain dopées au tantale	68
Résumé.....	70
I. Etat de l'art sur la préparation de nanofibres d'oxyde d'étain par électrofilage	72
II. Synthèse et caractérisation des nanofibres à base d'oxyde d'étain dopé au tantale	75
II.1. SYNTHÈSE DES NANOFIBRES DE TTO.....	75
II.2. CARACTÉRISATION DES NANOFIBRES DE TTO	76
II.2.1. Analyse de la composition chimique	76
II.2.2. Caractérisation morphologique.....	77
II.2.3. Caractérisation structurale	81
II.2.4. Caractérisation texturale	85
II.2.5. Caractérisation de surface	88
II.2.6. Mesures de conductivité électronique.....	91
II.2.7. Analyse de stabilité électrochimique	93
III. Conclusion	94
Chapitre IV.....	97
Synthèse et caractérisation physico-chimique et électrochimique de Pt/TTO	97
Résumé.....	99
I. Introduction	101
II. Synthèse de Pt/Ta-SnO₂	103
III. Caractérisation physico-chimique de Pt/Ta-SnO₂.....	105
III.1. ANALYSE DE LA COMPOSITION	105
III.2. CARACTÉRISATION MORPHOLOGIQUE.....	106
III.3. CARACTÉRISATION STRUCTURALE	108
III.4. CARACTÉRISATION DE SURFACE	110
IV. Caractérisation électrochimique de Pt/Ta-SnO₂.....	114
IV.1. PRINCIPE DE LA MESURE DANS UNE CELLULE A TROIS ELECTRODES	115
IV.2. DETERMINATION DE LA SURFACE ELECTROCHIMIQUE	115
IV.3. ETUDE DE L'ACTIVITE ELECTROCATALYTIQUE VIS-A-VIS DE LA REDUCTION DE L'OXYGENE	118
IV.4. EVALUATION DE LA STABILITE ELECTROCHIMIQUE	120
V. Conclusion	127
Chapitre II.....	130
Dépôt de films ultra-minces de Pt par remplacement de cuivre et de tellure via une réaction redox limitée à la surface.....	130

Résumé.....	132
I. Introduction	134
II. Dépôt d'une monocouche de platine en utilisant un dépôt de cuivre comme couche sacrificielle	136
II.1 DEPOT EN SOUS POTENTIEL DE CU SUR AU	136
II.2. REMPLACEMENT GALVANIQUE DE CU PAR PT.....	140
II.3. CARACTERISATION DES DEPOTS.....	141
III. Dépôt d'une monocouche de Pt en utilisant un dépôt de tellure comme couche sacrificielle	142
III.1. DEPOT EN SOUS POTENTIEL DE TE SUR AU	143
III.2. REMPLACEMENT GALVANIQUE DE TE PAR PT	148
III.3. DEPOT EN SOUS-POTENTIEL DE TE SUR PT	149
III.4. REMPLACEMENT GALVANIQUE DE TE PAR PT	152
III.5. DEPOT EN SOUS-POTENTIEL DE TE SUR AU RECOUVERT DE PT	152
III.6. CARACTERISATION DU FILM DE PT (APRES PLUSIEURS REMPLACEMENTS).....	155
III.6.1. Microscopie électronique à balayage et analyse en dispersion d'énergie	155
III.6.2. Microscopie à force atomique	156
III.6.3. Analyses ICPMS.....	157
III.6.4. Caractérisation électrochimique	157
IV. Conclusion	160
Conclusions et perspectives.....	163
Bibliographie	169
Annexes	195



Notations et abréviations

Notations:

(hkl)	Indices de Miller associés aux plans cristallins
E	Potentiel vs l'électrode réversible à hydrogène / V/RHE
j	Densité de courant normalisée par rapport à la surface géométrique de l'électrode / mA cm ⁻²
S _{BET}	Surface spécifique BET / m ² g ⁻¹
S	Surface géométrique / cm ²
T	Température / °C
t	Temps, durée / s, min, h, j
v _b	Vitesse de balayage / mV s ⁻¹

Abréviations:

AFM	«Atomic Force Microscopy », microscopie à force atomique
AME	Assemblage Membrane Electrode
AST	« Accelerated Stress Test », test de vieillissement accéléré
BET	Brunauer, Emmet et Teller
CB	« Carbon black », noir de carbone
CL	« Catalyst layer », couche catalytique
CV	« Cyclic Voltammogram », voltampérogramme cyclique
DRX	Diffraction des rayons X
EC-ALD	« ElectroChemical Atomic Layer Deposition»
ECSA	« ElectroChemical Surface Area », surface électrochimiquement active
EDS	« X-ray Energie Dispersive Spectroscopy », analyse X dispersive en énergie

GC	« Glassy Carbon », carbone vitreux
GDL	« Gas Diffusion Layer », couche de diffusion de gaz
HOR	« Hydrogen oxidation reaction », réaction d'oxydation de l'hydrogène
ICP-MS	« Inductively coupled plasma mass spectrometry », spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif
MEB	« Scanning Electron Microscopy », microscopie électronique à balayage
MET	« Transmission Electron Microscopy », microscopie électronique à transmission
ML	« Monolayer », monocouche
MOR	« Methanol oxydation reaction »
NF	Nanofibre
NP	Nanoparticule
OCV	« Open-circuit voltage », voltage à circuit ouvert
ORR	« Oxygen reduction reaction », réaction de réduction de l'oxygène
PEMFC	« Proton Exchange Membrane Fuel Cell », pile à combustibles à membrane échangeuse de protons
RDE	« Rotating Disk Electrode », électrode à disque tournant
RHE	« <i>Reversible Hydrogen Electrode</i> », électrode réversible à hydrogène
SC	Semi-Conducteur
SMSI	« Strong Metal-Support Interaction », Interaction forte entre le métal et le support
TO	« Tin oxyde », dioxyde d'étain
TTO	« Tantalum doped tin oxide », dioxyde d'étain dopé au tantale
UPD	« UnderPotential Deposition », dépôt sous potentiel
XRF	« <i>X-ray fluorescence</i> », spectrométrie de fluorescence des rayons X
XPS	« X-ray photoelectron spectroscopy », spectroscopie des photoélectrons



Introduction générale

Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, PEMFC) sont des convertisseurs d'énergie propres et efficaces. Les gammes de puissance accessibles par les PEMFC permettent leur emploi dans le domaine des applications portable, transport ou stationnaire. Néanmoins, certains verrous restent encore à lever avant leur déploiement à grande échelle. Le principal verrou est lié à la quantité de platine nécessaire pour atteindre des densités de puissance élevées ($>1 \text{ W/cm}^2$ à $0,67 \text{ V}$ et $1,5 \text{ A/cm}^2$ en monocellule). Pour diminuer la quantité de platine utilisée dans les électrodes d'une pile à combustible il est essentiel d'augmenter l'activité massique du catalyseur au-delà de la valeur typique d'un électrocatalyseur conventionnel de type nanoparticules de Pt supportées sur particules de carbone. Un deuxième verrou est lié à la dégradation du support carboné de la cathode, qui se corrode dans les conditions opérationnelles de la pile, engendrant l'agglomération et le détachement des nanocatalyseurs métalliques et donc la perte d'activité.

L'objectif de cette thèse était de contribuer à lever ces deux verrous : i) en proposant une nouvelle approche consistant à déposer le platine sur des supports nanofibreux par la technique du dépôt électrochimique en couches atomiques (EC-ALD, *electrochemical atomic layer deposition*). Dans cette approche, le platine est déposé sous forme de films ultraminces (2-3 nm), conformes, continus (ou contigus). La quantité de platine sous-surface est minimisée ainsi que la contribution des sites aux sommets et sur les arêtes qui sont électrochimiquement moins actifs. L'activité massique devrait alors être supérieure à celle actuellement obtenue avec des catalyseurs formés de nanoparticules de Pt déposées sur carbone (généralement *ca.* 150 A/g Pt) ; ii) en réalisant des films de platine sur de nouveaux supports de catalyseur cathodiques, sans carbone, à base d'oxydes métalliques. Ces supports devant répondre à quatre critères essentiels : être conducteurs électroniques, permettre le dépôt de catalyseur métallique présentant une bonne activité électrocatalytique, résister à la corrosion en milieu PEMFC et posséder une texture adaptée à l'élaboration de l'électrode et au bon fonctionnement d'une pile à combustible PEMFC, notre choix s'est porté sur l'oxyde d'étain dopé par des atomes aliovalents de tantale. Des nanofibres à base de SnO_2 dopées au tantale ont été préparées par la technique

d'électrofilage, des nanoparticules de Pt ont ensuite été déposées sur ces nanofibres par la méthode polyol assistée par microondes.

Le chapitre I présente l'état de l'art, il rappelle le contexte de l'étude, le principe, les caractéristiques et les limitations des piles à combustible à membrane échangeuse de protons, avec un intérêt particulier pour les électrocatalyseurs à base de platine sous forme de nanoparticules et de nanofilms et les supports d'électrocatalyseurs. Le principe de la technique d'électrofilage ainsi que son application pour la préparation de supports catalytiques est également présentée.

Le chapitre II est un chapitre expérimental, il présente l'étude des conditions de dépôt de films ultra-minces de platine par remplacement de cuivre et de tellure *via* une réaction redox limitée à la surface. Les dépôts réalisés à partir des conditions définies par cette étude ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) et analyses X en dispersion d'énergie (EDS), microscopie à force atomique (AFM) et analyses élémentaires (ICP-MS).

La fabrication par électrofilage de supports à base de nanofibres d'oxyde d'étain dopées au tantale est présentée dans le chapitre III. L'effet du dopage sur les propriétés texturales, la morphologie et la conductivité électronique de ces matériaux a été étudié. Les caractérisations ont été effectuées par EDS, spectroscopie de fluorescence des rayons X (XRF), MEB et microscopie électronique à transmission (MET), diffraction des rayons X (DRX), adsorption/désorption de N₂, spectroscopie Raman, spectroscopie des électrons X (XPS), et mesures de conductivité.

Le chapitre IV décrit la préparation et la caractérisation de nanoparticules de platine déposées sur des nanofibres d'oxyde d'étain dopées au tantale. Les nanoparticules sont déposées sur les nanofibres par la méthode polyol assistée par micro-ondes. Les caractérisations sont réalisées par EDS, XRF, MET, DRX, XPS. Des caractérisations électrochimiques et de stabilité ont également été effectuées sur ces matériaux.

En conclusion, le dernier chapitre résume les principaux résultats de la thèse concernant le dépôt de platine sous forme de films ultra-minces par voie électrochimique, la réalisation d'un support sous forme de nanofibres résistant à la corrosion et le dépôt de nanoparticules de Pt sur

ce support par une méthode polyol assistée par micro-ondes. Des perspectives à cette étude sont également proposées.

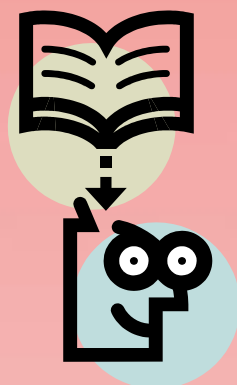
Ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'une collaboration entre deux équipes de l'institut Charles Gerhardt (ICGM) de Montpellier, l'équipe AIME (Agrégats Interfaces et Matériaux pour l'Energie) et l'équipe ChV (Chalcogénures et Verres) sous la direction de Deborah Jones, Marie-Christine Record et Sara Cavaliere, et encadrée par Jacques Rozière et Annie Pradel.

Les recherches qui ont abouti à ces résultats ont été financées par le projet européen ERC (FP7/2007-2013) n. 306682 (SPINAM) et par une bourse de l'état Libanais.



Chapitre I

Etat de l'art





Contexte

D'après les études de l'Agence Internationale de l'Énergie [1,2], la production d'énergie à l'échelle mondiale a doublé depuis 1971, et, avec le développement des économies émergentes, cette tendance est en pleine croissance. Les combustibles fossiles occupent une place dominante parmi les sources d'énergie : environ 89 % de la production d'énergie à travers le monde en 2015 provenait de l'exploitation du pétrole, du charbon, du gaz et des minerais radioactifs. Ces ressources fossiles sont utilisées dans l'industrie, le stationnaire et le transport et leur utilisation dans la demande mondiale augmente de plus en plus du fait de l'augmentation de la population mondiale et de la croissance économique des pays en développement (Figure I.1).

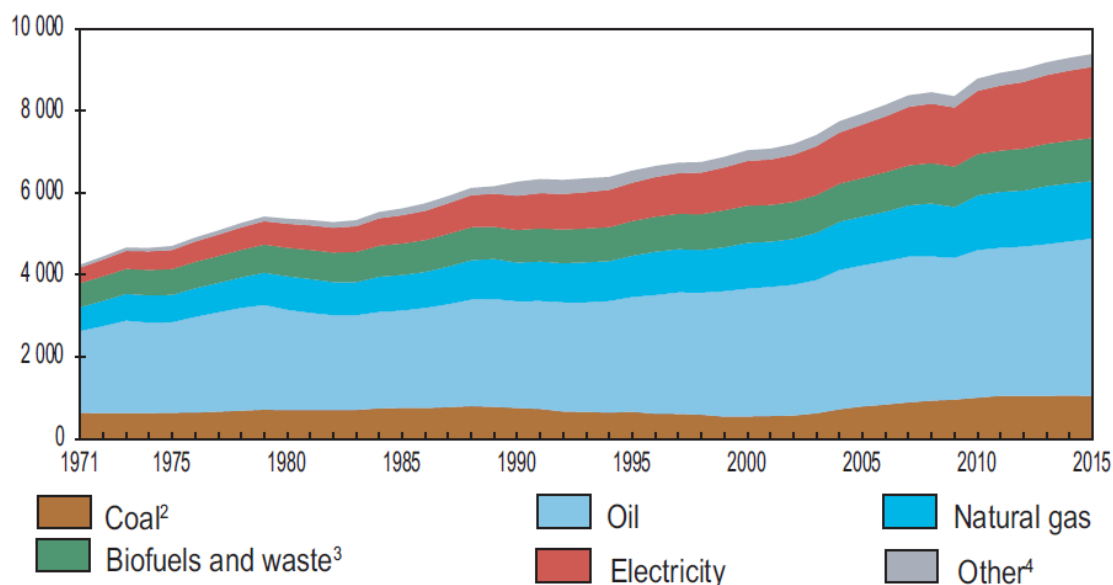


Figure I.1. Evolution de la consommation d'énergie finale mondiale (en millions de tonnes -équivalent pétrole (Mtep)) par an [1,2].

Or, au regard de leur taux de renouvellement, ces ressources sont limitées. Il est donc indispensable d'envisager le développement de nouvelles sources d'énergie.

Aujourd'hui, les sociétés industrielles, à cause de leur forte consommation d'énergie, ont besoin, plus que par le passé, de trouver des solutions énergétiques performantes, propres, économiques et durables (réduction des émissions polluantes, de gaz à effet de serre).

L'hydrogène peut être un vecteur énergétique d'intérêt, mais il n'existe pas à l'état naturel. Il peut être synthétisé par exemple par électrolyse de l'eau et stocké sous différents états (gaz, liquide). Son utilisation nécessite une transformation énergétique électrochimique *via* la pile à combustible.

I. La pile à combustible

Les piles à combustible sont des convertisseurs d'énergie propres et efficaces. Ils transforment l'énergie chimique de la réaction d'oxydo-réduction entre l'hydrogène et l'oxygène en énergie électrique et chaleur. L'hydrogène est oxydé à l'anode (réaction 1), tandis que l'oxygène est réduit à la cathode (réaction 2) [3] selon les réactions suivantes :



Ces systèmes sont particulièrement propres puisqu'ils ne produisent que de l'eau lors de l'utilisation d'hydrogène comme combustible [4]. Il existe plusieurs types de piles à combustible qui sont classées selon l'électrolyte qu'elles emploient et leur température de fonctionnement. Les différents types de dispositifs ainsi que leurs principales caractéristiques et applications sont présentés de façon schématique dans le Tableau I.1.

Tableau I.1. Les différents types de piles à combustible et leurs caractéristiques.

Type de pile	Electrolyte	Espèce Ionique	Oxydant	Combustible	T (°C)	Utilisations	Puissance
SOFC	Céramique (solide)	O ²⁻	Dioxygène	Dihydrogène, méthane, gaz de synthèse	600 à 1000	Stationnaire, transports	1 kW à 1 MW
MCFC	Sels fondus (liquide)	CO ₃ ²⁻	Dioxygène	Dihydrogène, méthane, gaz de synthèse	650	Stationnaire	500 kW à 10 MW
AFC	Potasse (liquide)	OH ⁻	Dioxygène	Dihydrogène	80	Espace, stationnaire	1 à 100 kW
PAFC	Acide phosphorique (liquide)	H ⁺	Dioxygène	Dihydrogène	200	Stationnaire, transports	200 kW à 10 MW
PEMFC	Polymère (solide)	H ⁺	Dioxygène	Dihydrogène	80	Portable, stationnaire, transports	10 mW à 10 MW

Par rapport aux autres piles à combustible, les piles à membrane échangeuse de protons présentent des avantages tels que :

- robustesse (avantage d'un électrolyte solide) ,
- densité de puissance élevée (compacte et légère) ,
- facilité de démarrage, ainsi qu'un possible fonctionnement à charge partielle,
- multi-usages,

qui justifient l'intérêt croissant du monde académique et industriel pour ces dispositifs de conversion de l'énergie. Ils bénéficient par ailleurs d'une maturité technologique avancée. Ils seront présentés avec un bref historique et une description de leurs composantes dans le paragraphe suivant.

I.1. La pile à combustible à membrane échangeuse de protons

I.1.1. Introduction et principe

Sir William Robert Grove [5] a développé, au début des années 1840 la première pile à combustible [6]. Les performances de la PEMFC ont considérablement progressé en 1966, lorsque la membrane en polystyrène sulfonée a été remplacée par la membrane Nafion[®] (DuPont) [7]. Dans les années 1960 et au début des années 1970, l'utilisation de Pt déposé sur du noir de carbone a permis d'augmenter la surface spécifique de 25 m²/g pour le Pt/C à 100 m²/g pour le Pt supporté sur du noir de carbone. En 1983, la diminution de l'épaisseur de la membrane Nafion[®] de 175 à 50 µm a entraîné une amélioration significative des performances de la PEMFC [8]. En outre, une nouvelle membrane en acide perfluorosulfonique (PFSA) à chaîne latérale courte a été développée par Dow Chemicals au cours de cette période. Elle présentait une masse équivalente plus faible et une conductivité élevée. Enfin, l'ajout de Nafion[®] dispersé dans la couche d'électrode pour assurer le transport des protons, a conduit à une utilisation plus efficace du catalyseur et donc à une performance plus élevée de la pile à combustible. Par exemple, en 1988, Srinivasan et *al.* [9] ont travaillé sur l'optimisation de la teneur en ionomère dans la couche de catalyseur. Actuellement, le Nafion[®] est toujours la membrane la plus utilisée en raison de sa conductivité protonique et de sa durabilité élevées, tandis que le Pt et les alliages de Pt sur support de noir de carbone sont toujours les électrocatalyseurs les plus utilisés.

Les PEMFCs offrent plusieurs avantages tels que des densités de puissance élevées et un démarrage/arrêt rapide. Toutes ces caractéristiques positives font des PEMFC des dispositifs idéaux pour une variété d'applications telles que le transport, le stationnaire de faible dimension et l'électronique portable. Cependant, il reste de nombreux verrous à lever pour rendre ce système attractif pour une commercialisation à grande échelle. Par exemple, la diminution de la quantité de métal précieux utilisé, l'amélioration de la durée de vie du dispositif, la réduction de l'empoisonnement du catalyseur (par CO, les espèces sulfurées et l'ammoniac), l'amélioration de la gestion de l'eau sont autant de défis à relever pour rendre ces dispositifs compétitifs.

L'assemblage membrane-électrode (AME) qui représente la structure centrale d'une PEMFC est constitué d'une membrane électrolyte polymère (PEM), d'une cathode et d'une anode, comme illustré sur la Figure I.2.

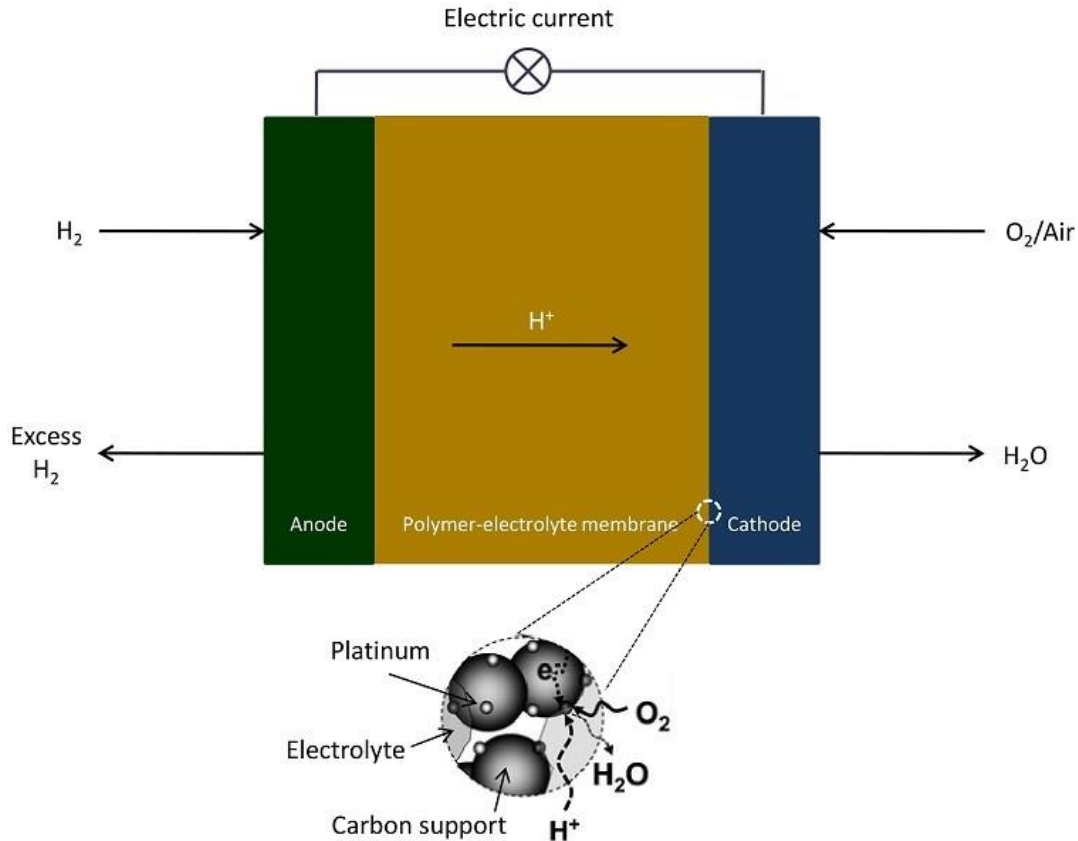


Figure I.2. Schéma de l'assemblage membrane-électrodes (AME) d'une pile à combustible.

L'hydrogène gazeux arrive du côté de l'anode, où il est décomposé sur la surface de platine, en protons et électrons selon la réaction suivante :



Les protons formés, associés à des molécules d'eau, migrent ensuite à travers la PEM vers la cathode, tandis que les électrons se déplacent le long d'un circuit électrique externe vers la cathode, où ils réagissent tous deux avec l'oxygène. L'eau est le seul produit formé en milieu acide au cours de cette réaction :



La variation de l'énergie libre de Gibbs pour une réaction dans des conditions standard est défini comme suit :

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^0,$$

où n est le nombre d'électrons transférés au cours de la réaction électrochimique, F est la constante de Faraday (1F = 96500 C) et ΔE^0 est la tension de la cellule à l'équilibre thermodynamique dans des conditions standard. Le changement d'énergie libre de Gibbs pour la réaction décrite ci-dessous peut être estimé en utilisant les données thermodynamiques pour chaque composant. Pour la réaction entre H₂ et O₂ dans une PEMFC, le ΔG° de la réaction est de -237 kJ/mol à température ambiante.



La tension de la cellule à l'équilibre peut être calculée à partir de l'équation suivante :

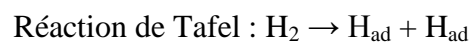
$$\Delta E^\circ = -\Delta G^\circ/nF = 1.23 \text{ V}$$

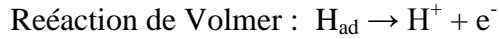
La tension de cellule ΔE° est définie comme la différence des potentiels d'électrode à l'équilibre entre la cathode et l'anode :

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{Cathode}} - E^\circ_{\text{Anode}}$$

➤ *Mécanisme de la réaction d'oxydation de l'hydrogène*

Il existe deux mécanismes principaux pour l'oxydation de l'hydrogène (*hydrogen Oxidation Reaction*, HOR) : la voie Tafel-Volmer et la voie Heyrovski-Volmer [10]. Le premier mécanisme implique l'adsorption d'hydrogène à la surface du catalyseur et la dissociation des molécules H₂ en atomes (réaction de Tafel), tandis que le deuxième mécanisme implique la dissociation en un proton et un atome d'hydrogène (réaction Heyrovski), suivie par une étape de transfert de charge rapide (réaction de Volmer) :





La HOR à la surface du Pt dans les piles à combustible est supposée provenir du mécanisme de Tafel-Volmer. Cependant, des études plus récentes ont montré que la HOR à la surface du platine se produisait via le mécanisme de Tafel-Volmer pour des surpotentiels faibles, alors que la contribution du mécanisme de Heyrovsky-Volmer augmentait avec le surpotentiel [11,12].

La cinétique HOR est environ 10^6 fois plus rapide que celle de la réaction de réduction de l'oxygène (*Oxygen Reduction Reaction*, ORR). Par conséquent, des efforts importants ont été déployés pour développer des électrocatalyseurs ORR plus efficaces [13,14].

➤ **Mécanisme de la réaction de réduction de l'oxygène**

La réaction de réduction de l'oxygène en milieu acide est une réaction lente, ce qui limite les performances d'une PEMFC. Il existe deux voies pour l'ORR : un mécanisme à 2 étapes ($2e^- + 2e^-$) et une voie directe $4e^-$. La première consiste en une réduction impliquant 2 électrons et conduisant à la formation de peroxyde d'hydrogène suivie d'une autre réduction impliquant aussi 2 électrons conduisant à la formation d'eau, tandis que le deuxième mécanisme est une réduction directe impliquant 4 électrons. La quantité de H_2O_2 peut être détectée à l'aide d'une électrode tournante à disque-anneau. Elle est généralement inférieure à 1 % pour l'électrocatalyseur Pt/C dans la gamme de potentiel compris entre 0,6 et 1,0 V/RHE [15]. La voie $2e^- + 2e^-$ conduit à la dégradation de la membrane et du support carboné du fait de la formation de radicaux HO^\bullet . Par conséquent, la voie $4e^-$ est préférable. Les deux mécanismes sont illustrés sur la Figure I.3.

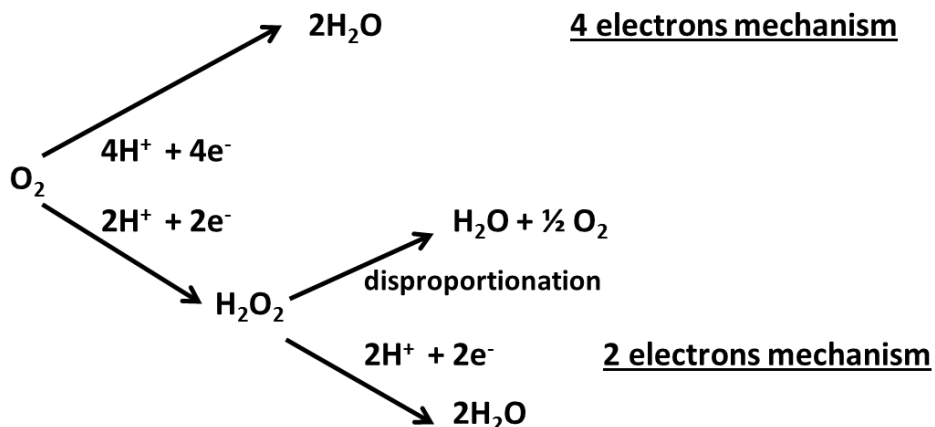
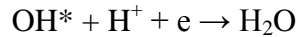
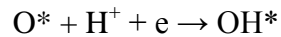
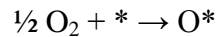


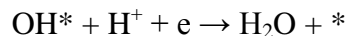
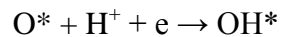
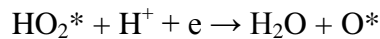
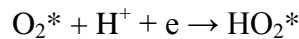
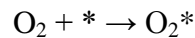
Figure I.3. Mécanismes de l'ORR en solution acide [16].

En utilisant les calculs de la théorie de la densité fonctionnelle, les mécanismes dissociatifs et associatifs de la réduction de l'oxygène sur une surface de Pt ont été proposés [17,18]. Le mécanisme associatif devient dominant lorsqu'on augmente la densité de courant.

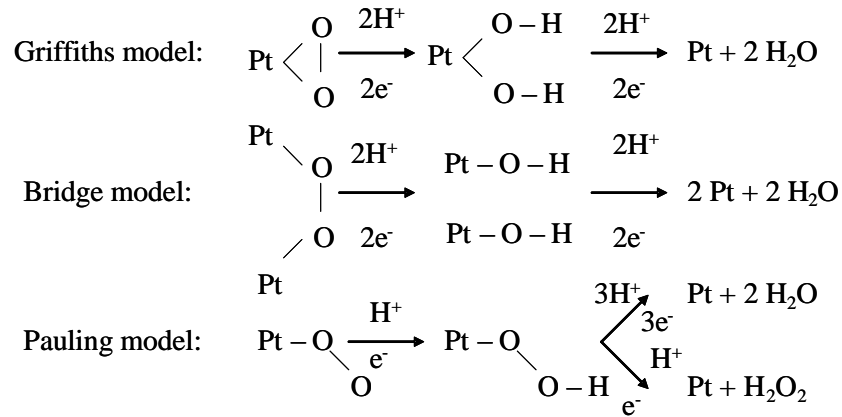
Dans le mécanisme de dissociation (forme détaillée de la voie à 4 électrons), l'adsorption d'oxygène se traduit par une rupture directe de la liaison O-O et le O* atomique formé (où * est un site à la surface du Pt) est réduit en OH* et en H₂O sans formation de H₂O₂ :



Dans le mécanisme associatif, la liaison O-O n'est pas rompue au cours de l'étape d'adsorption, ce qui permet la formation de H₂O :



Il existe trois modèles pour l'adsorption d'oxygène sur une surface de platine : les modèles de Griffiths, Bridge et Pauling [19]:



La Figure I.4 montre les activités des métaux reportées en fonction des énergies de liaison métal-oxygène (le « volcano plot ») et en fonction des énergies de liaisons métal-O et métal-OH. Les deux graphiques montrent que le Pt est le catalyseur ORR le plus actif avec des énergies de liaison des espèces oxygénées optimales. Pour Ag et Au, la faible adsorption de l'oxygène devient l'étape déterminante pour la vitesse de réaction. En revanche, pour les métaux situés du côté gauche du « volcano plot », l'énergie d'adsorption trop élevée de l'oxygène entraîne une désorption lente des espèces oxygénées [20].

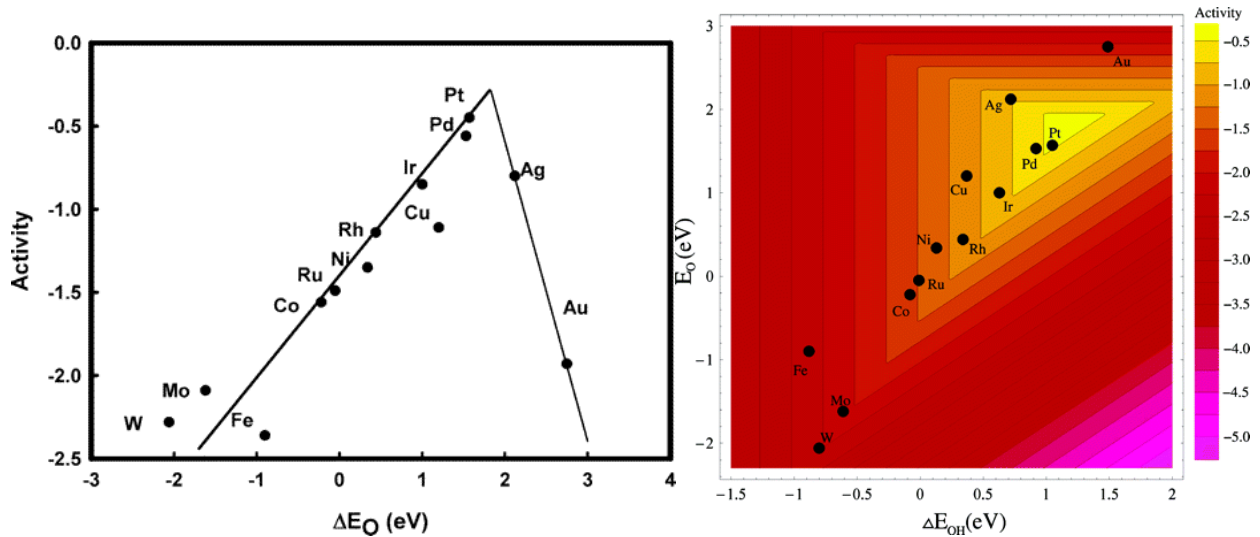


Figure I.4. Evolution de l'activité de réduction de l'oxygène en fonction de l'énergie de liaison métal-oxygène (à gauche) et en fonction des énergies de liaison métal-O et métal-OH (à droite) [21].

➤ ***Effet de la taille des particules***

La cinétique de l'ORR est sensible aux changements de taille des nanoparticules de Pt, et ce parce qu'il existe différents plans cristallins à la surface des particules. Par exemple, Kinoshita [22] a signalé que l'activité spécifique de l'ORR (A/cm^2_{Pt}) diminuait avec la réduction de la taille des particules (effet de taille négatif), tandis que l'activité massique (A/g_{Pt}) atteignait son maximum pour des particules d'environ 3 à 4 nm de diamètre. En revanche, l'activité spécifique de l'HOR augmente avec la diminution de la taille des particules (effet de taille positif) [15].

Cet effet de la taille des particules peut être attribué à une augmentation de la quantité de sites faiblement coordonnés, ce qui conduit à une adsorption des espèces oxygénées à la surface de petites particules de Pt (1 à 5 nm) plus forte qu'à la surface de Pt massif [20]. En particulier dans les électrolytes acides, l'effet de la taille des particules sur l'ORR joue un rôle important en raison de la forte adsorption d'anions, tels que les phosphates et les sulfates [23].

➤ ***Equation de Butler - Volmer***

À faible surpotentiel, la cinétique de la réaction peut être décrite par l'équation de Butler-Volmer :

$$j = j_0 \{ \exp(\alpha_A F \eta / RT) - \exp(-\alpha_C F \eta / RT) \}$$

où j est la densité de courant, j_0 est la densité de courant d'échange, α_A et α_C sont les coefficients de transfert anodique et cathodique (généralement proches de 0,5), F est la constante de Faraday, η est le surpotentiel, R est la constante des gaz parfaits et T est la température.

A potentiel plus élevé, l'un des termes de l'équation de Butler-Volmer devient beaucoup plus petit que l'autre. L'équation peut alors être simplifiée et devient l'équation de Tafel:

$$\log j = \log j_0 + \alpha F \eta / 2.3 RT$$

La courbe « $\log j$ en fonction de η » est présentée sur la Figure I.5. La pente de cette courbe est connue sous le nom de pente de Tafel. Pour la réaction de réduction de l'oxygène à la surface du platine en milieu acide, deux régions linéaires sont observées, avec des pentes de 60 mV / dec à faibles surpotentiels (le Pt est recouvert d'espèces oxygénées) et de 120 mV / dec aux surpotentiels élevés [16,17].

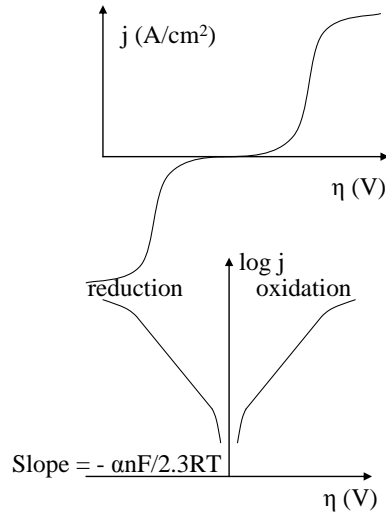


Figure I.5. Courbes courant-potential et courbes de Tafel correspondantes.

I.1.2. Composants d'une PEMFC

Un empilement de monocellules de PEMFC est composé de plusieurs éléments fonctionnels tels que l'assemblage membrane-électrodes (AME), les joints d'étanchéité, les plaques bipolaires et les collecteurs de courant, comme illustré à la Figure I.6.

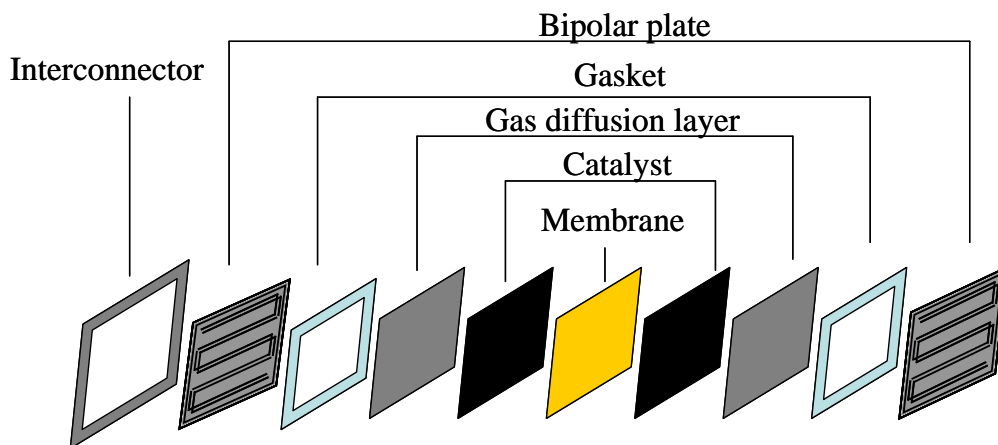


Figure I.6. Représentation schématique des composants d'une pile PEMFC.

➤ *Plaques bipolaires*

Les plaques bipolaires jouent un rôle important dans la distribution ainsi que dans la séparation des gaz à la cathode et à l'anode [24]. Le titane, l'aluminium et les aciers inoxydables

[25] sont des métaux qui entrent dans leur composition. Les plaques bipolaires possèdent une faible perméabilité aux gaz, une grande résistance à la corrosion et aux phénomènes d'oxydo-réduction à température élevée, une bonne conductivité électronique et un faible coût. Comme exemple de matériaux de plaques bipolaires, on peut citer le graphite ou bien les composites graphite-polymères.

➤ ***Assemblage membrane-électrode (AME)***

L'AME est le cœur de la pile à combustible. Il est composé d'une membrane prise en sandwich entre deux électrodes. Il existe deux méthodes principales de préparation des AME : une méthode dans laquelle le catalyseur est directement déposé sur la membrane (*Catalyst Coated Membrane, CCM*), et une méthode dans laquelle le catalyseur est déposé sur la couche de diffusion de gaz (*gas diffusion layer, GDL*) pour former l'électrode (*Gas Diffusion Electrode, GDE*). Afin de surmonter le problème de changement dimensionnel de la membrane qui se produit lors de la préparation de la membrane par la méthode CCM, la méthode de transfert par décalcomanie (*Decal Transfer Method, DTM*) peut être utilisée. Dans ce procédé, une encre catalytique est déposée sur un substrat temporaire qui est pressé à chaud sur la membrane, puis le substrat est enlevé. Les composants de la AME sont décrits dans le paragraphe suivant.

➤ ***Membrane échangeuse de protons (PEM)***

Les fonctions principales de la membrane sont le transport des protons ainsi que la séparation du combustible et de l'oxydant. Elle devrait donc posséder les propriétés suivantes [26] :

- Conductivité protonique élevée pour le transport des protons de l'anode à la cathode, sous l'influence d'un gradient de potentiel. Une faible épaisseur de membrane conduit à une plus faible résistance électrique. Cependant, les membranes épaisses présentent une meilleure stabilité physique et une perméabilité aux gaz plus faible ;
- Imperméabilité aux gaz pour séparer l'hydrogène et l'oxygène (faible transfert direct) ;
- Haute stabilité chimique et mécanique dans les conditions de fonctionnement de la pile à combustible ;

- Isolant électronique.

Le Nafion[®] développé par la société DuPont est une membrane d'acide perfluorosulfonique (PFSA) la plus étudiée et la plus utilisée pour les PEMFC. Elle présente une conductivité protonique élevée allant de 0,1 mS/cm à 20 % d'humidité relative à 100 mS / cm à 100 % d'humidité relative à 45 - 80 ° C, ainsi qu'une stabilité chimique et thermomécanique élevée due à la présence de groupes sulfoniques et d'un squelette de polytétrafluoroéthylène (PTFE) [27,28], comme illustré dans la Figure I.7.

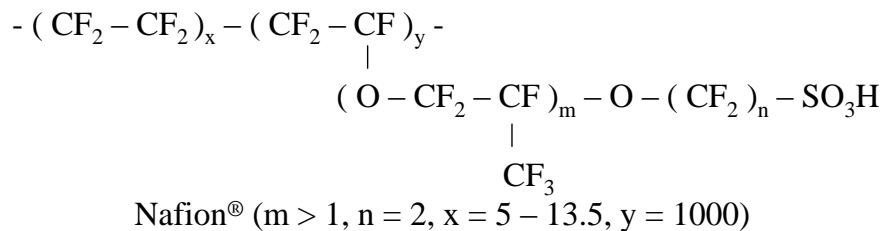


Figure I.7. Structure chimique du Nafion[®].

Les membranes PFSA doivent être hydratées pour conduire les protons. Par conséquent, la conductivité des membranes de Nafion[®] diminue à des températures supérieures à 100 °C, sauf si elle est maintenue sous pression de gaz hydraté.

➤ *Electrodes*

Les électrodes des piles à combustible comportent deux parties: une couche de diffusion des gaz (-GDL) et une couche catalytique [29] (*Catalyst Layer*, CL) comme illustré dans la Figure I.8.

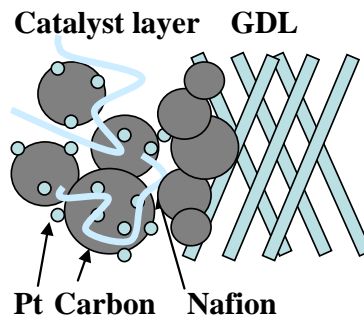


Figure I.8. Structure schématique d'une électrode PEMFC.

Couche de diffusion

La couche de diffusion est placée entre la couche catalytique et la plaque bipolaire. Ses principales fonctions sont la distribution de gaz, la conduction de courant et de chaleur ainsi que l'élimination de l'eau [8]. Par conséquent, les propriétés attendues pour une GDL sont les suivantes :

- haute porosité pour le transport des réactifs et l'élimination de l'eau ;
- haute conductivité électronique et thermique ;
- bonne résistance mécanique.

La GDL est composée d'une couche microporeuse mince et une couche macroporeuse épaisse (couche de diffusion), comme illustré dans la Figure I.9. La couche microporeuse est constituée de poudre de noir de carbone ou de particules de graphite mélangées à un liant hydrophobe (généralement PTFE). La taille de ses pores est comprise entre 100 et 500 nm et elle possède une hydrophobicité appropriée qui permet l'élimination de l'eau [30]. De plus, elle assure le contact électrique entre le catalyseur et la GDL. La couche macroporeuse est constituée de fibres de carbone sous forme de papier ou de tissu. La taille de ses pores est comprise entre 10 et 30 μm [31].

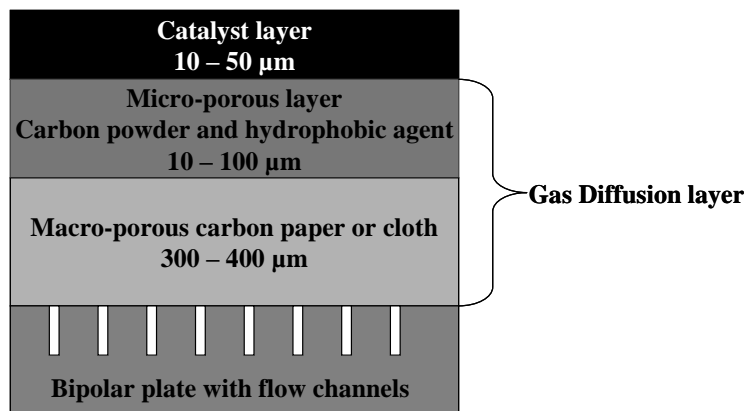


Figure I.9. Structure schématique de l'électrode d'une PEMFC [17].

Couche catalytique

La couche catalytique est composée de nanoparticules (NPs) de catalyseur (par exemple, de platine ou d'alliage de Pt) déposées sur un support de noir de carbone mélangé avec un ionomère de type PFSA et éventuellement un liant qui confère un caractère hydrophobe à la couche conduisant à une meilleure gestion de l'eau. La couche catalytique doit fournir [8,26]:

- Le point de triple contact, où l'électrolyte (les protons), les réactifs (gaz) et le catalyseur (les électrons) sont en contact, comme indiqué sur la Figure I.10 [32];
- Une surface active par masse de catalyseur élevée ;
- Des voies hydrophobes pour le transport des réactifs vers le catalyseur ;
- Des voies hydrophiles pour une élimination efficace de l'eau ;
- Une conductivité électronique élevée.

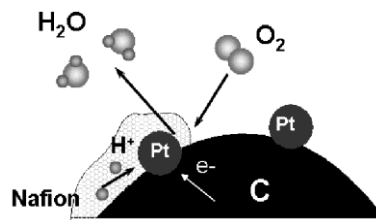


Figure I.10. Représentation schématique du point triple [17].

La présence de Nafion[®] dans la couche catalytique crée une voie pour le transport des protons et joue le rôle de liant. L'amélioration de la conductivité ionique de la couche catalytique se traduit par une augmentation du nombre de sites actifs du catalyseur et une meilleure utilisation du platine. Cependant, une charge en ionomère très élevée peut gêner le transport des gaz vers les sites réactifs et entraîner des pertes de transport de masse. Par conséquent, l'optimisation de la teneur en ionomère dans la couche catalytique est l'un des principaux défis lors de la conception de la couche catalytique. La teneur optimale en ionomère dépend de la surface spécifique et de la densité du support de catalyseur et doit être d'environ 30 % en masse, lorsqu'un noir de carbone tel que le Vulcan est utilisé [8].

La porosité et l'épaisseur de la couche catalytique doivent également être optimisées. Une porosité élevée facilite le transfert de masse, mais peut entraîner une diminution de

conductivités de transport électronique et protonique. La porosité est généralement comprise entre 30 et 60 % pour les électrodes des PEMFC. L'épaisseur de la couche de catalyseur peut être réduite en utilisant des charges élevées en Pt. Par exemple, une couche de catalyseur d'épaisseur 10 μm pour une charge de 0,4 mg/cm^2 de Pt peut être préparée avec un électrocatalyseur Pt/C de 50 % en masse, ce qui permet de réduire la résistance au transfert ionique et aux transferts de masse [8].

Le platine est le plus utilisé pour les réactions HOR et ORR. La cinétique lente de la réaction ORR peut être améliorée en utilisant des alliages de Pt. En particulier, une structure dite « de peau en Pt » comportant une couche atomique de Pt pur à la surface d'alliages conduit à une activité en ORR élevée [33]. Par exemple, une « peau de Pt_3Ni (111) » conduit à une activité en ORR supérieure de deux ordres de grandeur à l'activité d'un catalyseur Pt/C [34,35] commercial. Le principal inconvénient des catalyseurs à base de platine est leur coût élevé. Les catalyseurs à base de métaux non précieux ont donc fortement attiré l'attention [36]. Déjà en 1964, Jasinski et *al.* [37] ont étudié l'activité de la phtalocyanine en tant que catalyseur de cathode pour pile à combustible. Le groupe de Dodelet a obtenu une forte augmentation de l'activité en ORR en réalisant un catalyseur de type Fe-N-C. De tels catalyseurs à base de Fe contiennent des cations Fe liés à l'azote pyridinique (sites actifs) situés dans les feuillets graphitiques à l'intérieur des micropores [38]. Des recherches sur des catalyseurs à base de métaux non nobles sont effectuées dans le laboratoire AIME.

Les supports de catalyseur jouent un rôle important dans l'amélioration des performances et de la durabilité des piles à combustible. Ils sont utilisés pour augmenter la surface spécifique du catalyseur par unité de masse et pour empêcher l'agglomération des nanoparticules de catalyseur. Le support de catalyseur doit posséder les propriétés suivantes :

- Une conductivité électronique élevée ;
- Une surface élevée permettant d'améliorer la dispersion du catalyseur ;
- Une grande quantité de mésopores pour permettre l'accessibilité des réactifs aux sites catalytiques et une bonne élimination de l'eau ;

- Une stabilité élevée en milieu acide et aux potentiels élevés lors du fonctionnement de la pile à combustible.

I.1.3. Dégradation des composants de l'AME

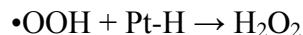
Il est important de comprendre les mécanismes de dégradation du catalyseur et de son support et de la membrane afin d'améliorer leur stabilité.

➤ Dégradation de la membrane ionomère

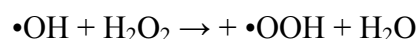
La dégradation de la membrane peut être physique (fissures et fluage) ou chimique en raison de la formation de radicaux libres au cours du fonctionnement de la PEMFC. Les conditions de fonctionnement, telles que l'humidité relative, la température, la tension de la cellule et la densité de courant ont une grande influence sur la dégradation. En particulier, une dégradation rapide se produit lorsqu'on maintient la PEMFC en circuit ouvert (*Open Circuit Voltage*, OCV).

Dégradation chimique

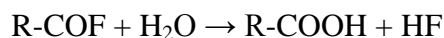
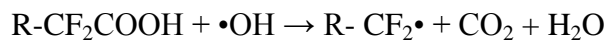
Selon le mécanisme proposé par LaConti, le transfert d'oxygène à travers la membrane jusqu'à l'anode entraîne la formation de H₂O₂ [39]:



La formation de peroxyde d'hydrogène est accélérée du côté de l'anode en présence de potentiels inférieurs à 0,2 V, l'adsorption d'hydrogène se produisant à la surface du Pt [40]. La présence d'impuretés telles que Fe²⁺ et Cu²⁺ augmente la dégradation de la membrane [41,42] en raison de la formation de radicaux hydroxyle et hydroperoxyde lors de la réaction avec H₂O₂ (réaction de Fenton):



En outre, à fort potentiel, les nanoparticules de Pt de la cathode se dissolvent, migrent et re-précipitent dans la membrane [43]. De tels ions Pt peuvent générer des radicaux libres à l'intérieur de la membrane [44]. Les radicaux formés sur les ions Fe, Cu, Pt [44] ont tendance à attaquer les groupements terminaux du polymère, ce qui entraîne une décomposition rapide du polymère, et un amincissement de la membrane [45].



Les principales stratégies pour prolonger la durée de vie de la membrane visent à diminuer la contamination par les ions métalliques, à éviter la perméabilité à l'oxygène et à augmenter l'humidification de la membrane [46]. De nouveaux polymères qui présentent une meilleure stabilité chimique ont également été développés [47]. Enfin, la réticulation chimique et l'utilisation d'ions métalliques pour piéger les radicaux sont des approches efficaces pour améliorer la stabilité des membranes PFSA. Par exemple, les ions Ce^{3+} et Mn^{2+} connus pour être des pièges à radicaux, peuvent empêcher la dégradation de la membrane [48,49]. Cependant, la présence de ces ions peut diminuer la conductivité de la membrane en bloquant les sites d'échange de cations. Il convient donc de trouver un bon compromis entre durabilité élevée et hautes performances de la PEMFC [50]. De nouvelles approches visant l'intégration de pièges à radicaux dans les AME sont en cours de développement au Laboratoire, au sein de l'équipe AIME.

Dégradation physique

Bien que les membranes à base de PFSA soient considérées comme stables, une dégradation physique est toujours observée, en particulier pour les membranes minces (<50 μm). Cette dégradation physique peut être causée par divers phénomènes tels que le gonflement de la membrane, le dessèchement local dans des conditions de faible humidité, la pression de contact, des densités de courant élevées à l'échelle locale, des changements de température et la pénétration du catalyseur dans la membrane.

Les propriétés mécaniques du PFSA peuvent être améliorées en utilisant la réticulation chimique ou un renforcement physique. De nombreuses études ont été réalisées dans ce dernier cas en raison de la facilité de fabrication de membranes utilisant, comme matrice de renforcement, des nanoparticules inorganiques telles que des oxydes et du phosphate de zirconium ou un réseau poreux de fibres électrofilées [51].

➤ **Dégradation de l'électrode**

La durabilité des électrodes est l'un des principaux problèmes des PEMFC. Il y a deux aspects principaux dans la dégradation des électrodes, à savoir la corrosion du carbone et la dissolution et agglomération des nanoparticules de platine. Chacun a une influence sur l'autre [52].

Corrosion du carbone

A des potentiels supérieurs à 0,2 V, le carbone s'oxyde comme indiqué dans la réaction suivante [53]:

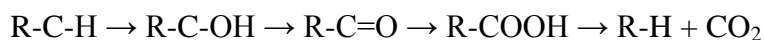


Cependant, aux potentiels rencontrés lors du fonctionnement normal de PEMFC (0,6 à 0,9 V/RHE), la cinétique de corrosion du carbone est lente. Il est généralement admis qu'à des potentiels élevés, supérieurs à 1,2 V/RHE, la corrosion du carbone se produit avec une cinétique de réaction significativement élevée.

Différents facteurs influencent cette cinétique de corrosion :

- La structure des particules de carbone. Le noir de carbone composé d'un noyau amorphe et d'une surface graphitique est généralement moins stable que le carbone graphité.
- La présence de Pt accélère la formation de radicaux $\bullet\text{OH}$ et $\bullet\text{OOH}$ hautement réactifs, qui peuvent attaquer la surface du carbone [54].
- La fonctionnalisation du carbone avec divers groupements tels que les phénols, les carbonyles, les acides carboxyliques, les éthers, les quinones et les lactones pourrait

jouer le rôle de couche protectrice. Cependant, la présence d'eau entraîne une oxydation de la couche superficielle en CO₂ [55] :



Cela provoque une augmentation du caractère hydrophile de la couche catalytique.

- Certaines conditions de fonctionnement de la PEMFC, telles que le démarrage et l'arrêt, entraînent une insuffisance locale de combustible, lorsque H₂ et O₂ coexistent du côté de l'anode. La réduction de l'oxygène se produit alors du côté de l'anode. Les protons nécessaires à cette réaction peuvent provenir d'une réaction d'oxydation du carbone ou de la réaction conduisant au dégagement d'oxygène du côté de la cathode, comme le montre la Figure I.11. En conséquence, un courant inverse s'établit, ce qui impose des potentiels très élevés jusqu'à 1,44 V à la cathode, entraînant la corrosion du carbone sur une courte période de temps [56]. Par conséquent, le manque local d'hydrogène est la principale cause de dégradation de la couche catalytique du côté de la cathode.

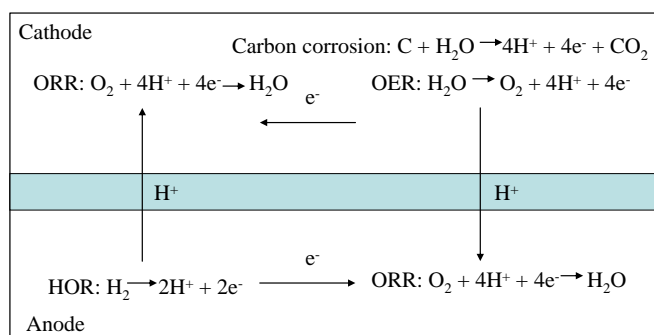


Figure I.11. Illustration schématique des réactions d'électrodes lors du démarrage/arrêt de la pile [53].

Maas *et al.* [57] et Mathias *et al.* [58] ont signalé que la dégradation du carbone dépendait du potentiel, de la température et de l'humidité. Le mécanisme de corrosion du carbone comprend les étapes suivantes [59]:

- Oxydation du réseau carboné, $\text{C} \rightarrow \text{C}^+ + \text{e}^-$
- Hydrolyse, $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ ($E^0 = 0.518 \text{ V/RHE}$)

- Formation de dioxyde de carbone, $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ ($E^0 = -0.103$ V/RHE)

La corrosion du carbone entraîne le détachement des nanoparticules de catalyseur et l'amincissement de la couche catalytique cathodique, ce qui entraîne une perte de performances de la PEMFC (Figure I.12).

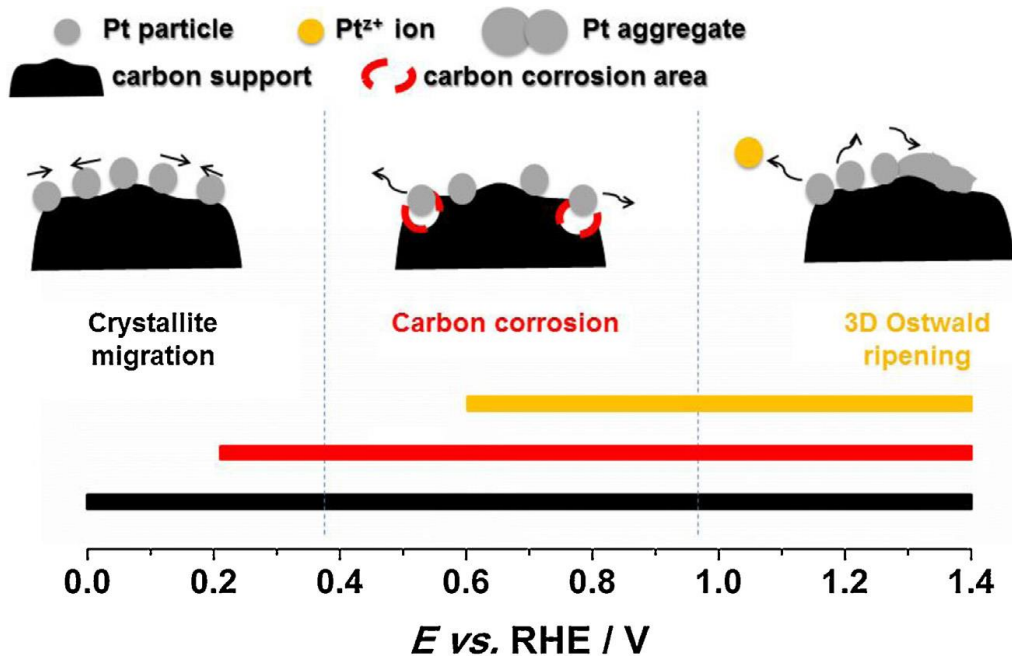


Figure I.12. Processus de dégradation du catalyseur au platine et de son support et plages de potentiel correspondantes [60].

Dissolution et agglomération du platine

Le diagramme de Pourbaix présenté sur la Figure I.13 permet de visualiser les régions de stabilité de Pt, PtO, PtO₂ et PtO₃ en fonction du pH de l'électrolyte et du potentiel à 25 °C[61]. Le platine est thermodynamiquement instable à un pH inférieur à 0 et à un potentiel supérieur à 1,0 V/RHE. De plus, la dissolution du Pt augmente avec l'augmentation du potentiel et de la température.

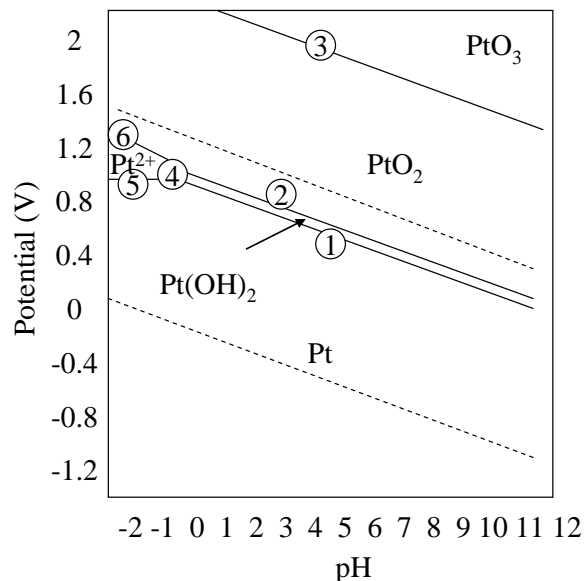


Figure I.13. Régions de stabilité pour le platine en fonction de potentiel et pH à 25 °C et réactions correspondantes :

1. $\text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$;
2. $\text{Pt}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{PtO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$;
3. $\text{PtO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PtO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$;
4. $\text{Pt}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$;
5. $\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$;
6. $\text{Pt}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PtO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$.

Darling et Meyers ont décrit un modèle en trois étapes, qui explique l'oxydation et la dissolution du platine dans une PEMFC [62,63]:

Dissolution du platine : $\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$;

Formation de l'oxyde du platine : $\text{Pt} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PtO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$;

Dissolution de l'oxyde du platine : $\text{PtO} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Pt}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$.

Shao-Horn et *al.* ont proposé quatre mécanismes pour expliquer la diminution de la surface électrochimique de platine (*electrochemical surface area*, ECSA), en particulier après des opérations de cyclage en potentiel [64] :

-
- Le murissement d'Ostwald qui implique la dissolution du Pt à partir de particules de petite taille et la re-déposition (réduction) sur les grosses particules, ce qui entraîne la croissance de particules plus grosses aux dépens des plus petites [65,66].
 - La migration et coalescence des cristaux de platine sur le support de carbone sans dissolution de platine par déplacement thermique (frittage).
 - La dissolution et re-précipitation de monocristaux de platine dans la membrane qui impliquent la dissolution du platine dans un premier temps, puis une migration dans la membrane et enfin un dépôt de platine métallique dans une atmosphère réductrice. Ceci conduit à une perte de Pt dans la couche catalytique. Des bandes de platine peuvent être observées dans les AME vieilles [67].
 - Le détachement des nanoparticules de platine dû à la corrosion du carbone. Les particules de Pt isolées ne peuvent pas participer aux réactions électrochimiques.

L'empoisonnement de la surface de platine avec des contaminants provenant du combustible et de l'air (tels que CH_4 , CO , CO_2 , H_2S , NH_3 , NO , NO_2 , SO_2 , SO_3 et O_3) entraîne également une perte d'activité du catalyseur et de la performance de la pile à combustible. Par exemple, le monoxyde de carbone adsorbé bloque l'accès de l'hydrogène aux sites actifs catalytiques du platine et diminue ainsi l'activité du catalyseur [68].

II. Electrocatalyseurs à base de platine pour la réduction de l'oxygène

II.1. Nanoparticules de platine

Dans les premières piles à combustibles le platine était sous forme massive. Afin d'améliorer la performance de ces dispositifs et en particulier augmenter la surface active de ce métal, le Pt massif a dans un premier temps été remplacé par du Pt en poudre puis par des nanoparticules de Pt supportées de tailles comprises entre 2 et 4 nm [69].

De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour la synthèse et dépôt de catalyseurs métalliques sur les supports, et les paragraphes suivants en donneront un aperçu général.

II.1.1. Imprégnation

Dans la méthode d'imprégnation, un sel de platine (par exemple H_2PtCl_6) est réduit soit sous un flux de H_2 à environ $300\text{ }^\circ\text{C}$, soit à l'aide d'un agent réducteur [70]. L'imprégnation est une méthode très simple qui permet d'obtenir une bonne dispersion de nanoparticules de Pt de petites tailles sur le support. L'un des avantages de cette méthode est la possibilité de déposer les nanoparticules de Pt dans la structure poreuse du support.

II.1.2. Méthodes colloïdales

Dans cette méthode, la réduction d'un sel de platine en solution est suivie de l'adsorption des nanoparticules de Pt sur le support. L'utilisation d'agents stabilisants tels que la polyvinylpyrrolidone (PVP) et de tensioactifs permet un contrôle efficace de la taille des nanoparticules métalliques et empêche également l'agglomération des nanoparticules de platine [71]. Mais il peut être difficile d'éliminer ces molécules de tensioactifs de la surface du catalyseur après la synthèse. Ce problème a été résolu en utilisant de l'éthylène glycol en tant qu'agent stabilisant car il est facile à éliminer par traitement thermique au-dessus de $160\text{ }^\circ\text{C}$.

➤ *Méthode de Bönemann*

Dans cette méthode, un sel de tétraalkylammonium agit à la fois comme agent réducteur et agent stabilisant pour le Pt et les alliages de Pt dans le tétrahydrofurane. Ce procédé permet d'obtenir de petites nanoparticules de PtRu et de Pt_3Sn avec une distribution granulométrique très étroite. Le surfactant doit être éliminé par calcination à $300\text{ }^\circ\text{C}$ [72].

➤ *Méthode des microémulsions*

Dans cette approche, des gouttelettes d'eau contenant des sels métalliques sont dispersées dans un solvant non polaire. Un tensioactif joue le rôle de séparateur entre les deux phases. La réduction des sels métalliques et la croissance des nanoparticules ont lieu dans une microgouttelette stabilisée par le tensioactif, comme décrit par Boutonnet et *al.* [73]. Cette

méthode permet la synthèse de particules monodispersées ayant une distribution de tailles très étroite, l'utilisation de surfactant imposant de longues étapes de lavage [74].

➤ **Méthode polyol**

Fievet *et al.* [75,76] ont proposé la réduction d'un sel métallique contenant le métal en utilisant des poly (éthylène glycol)s. Dans la méthode dite polyol, l'éthylène glycol joue le rôle de solvant, d'agent réducteur et d'agent stabilisant pour les particules métalliques, et il peut être facilement éliminé à basse température.

L'éthylène glycol peut être oxydé au cours de la réaction avec le sel métallique en aldéhydes, puis en acides glycolique et oxalique. À pH élevé, l'acide glycolique se dissocie et se présente sous forme d'anion glycolate, qui stabilise les nanoparticules de Pt en formant un complexe de type chélate via des groupes carboxyle [77]. La taille des particules métalliques dépend fortement de la concentration en anion glycolate dans la solution. Par conséquent, la taille des nanoparticules de platine peut être contrôlée en modifiant le pH de la solution et la concentration en précurseur. Plus le pH de la solution initiale est élevé, plus la taille des particules de platine est petite [78].

➤ **Méthode polyol assistée par les micro-ondes**

Le chauffage par micro-ondes présente de nombreux avantages, tels qu'une rapidité et une homogénéité du chauffage, une vitesse de réaction élevée et un rendement chimique élevé. Un tel système aboutit à une nucléation uniforme, conduisant à la formation de petites nanoparticules monodispersées [78,79]. L'éthylène glycol est un solvant très efficace pour le chauffage rapide par micro-ondes en raison de sa constante diélectrique élevée ($\epsilon = 41,2$). Kaluža *et al.* [80] ont utilisé la méthode de précipitation de polyol assisté par micro-ondes, pour déposer des nanoparticules de Pt sur du noir de carbone.

II.2. Nanofilms de platine

Afin de diminuer la quantité d'électrocatalyseur tout en gardant les performances de la pile, des films ultra-minces de platine peuvent être développés. Dans cette approche, il s'agit de développer des couches de Pt fines, conformes, continues, plus résistantes que les nanoparticules de Pt à la dégradation, l'agglomération et au détachement lors de la corrosion des supports et

présentant des propriétés électrocatalytiques intéressantes. En réalisant une couverture suffisamment mince, on peut obtenir des électrocatalyseurs dont l'activité massique vis-à-vis de l'ORR est augmentée de manière significative par rapport à celle des particules de Pt conventionnelles [81]. Dans de telles surfaces de Pt étendues, la contribution des arêtes et des sommets composant habituellement le catalyseur particulaire de Pt est fortement minimisée, ce qui peut se traduire par une activité de surface spécifique beaucoup plus élevée pour l'ORR. Finalement, cette approche peut également améliorer la durabilité du support catalytique en le protégeant avec une couche de métal noble hautement stable qui sera moins énergétiquement sujet au frittage et à la dissolution.

L'utilisation de nanofilms de platine s'impose également pour le développement de nouveaux électrocatalyseurs. On peut citer l'exemple d'électrocatalyseurs développés par Debe et *al.* de la compagnie 3M, connus sous le nom de *nanostructured thin films*, (NSTF) [82,83]. Ces NSTF, présentés sur la Figure I.14, consistent en trichites cristallines non conductrices orientées, obtenues par sublimation thermique d'un pigment organique de rouge de pérylène, suivie d'un recuit. Ces *whiskers* organiques sont insolubles dans les acides forts et sont chimiquement et thermiquement très stables. L'épaisseur des NSTF peut être contrôlée en modifiant la longueur des *whiskers*. Ces NSTF sont recouverts, par pulvérisation cathodique, d'une couche continue de Pt qui assure le transport des électrons. La couche d'électrode ultra-fine (10 à 30 fois plus fine qu'une couche d'électrode conventionnelle Pt/C) permet d'obtenir une résistivité ionique faible même sans l'ajout d'ionomère. Leur activité surfacique est 10 fois supérieure à celle des nanoparticules [84]. Ce catalyseur présente aussi une stabilité plus élevée que le catalyseur Pt/C vis-à-vis du cyclage en potentiel. Debe et *al.* ont aussi proposé un électrocatalyseur NSTF (PtNi) qui présente des activités en ORR extrêmement élevées (800 A/g_{Pt}) [85,86].

Cette classe d'électrocatalyseurs présente des propriétés inégalées mais aux dépens d'un processus de fabrication nettement plus complexe. En particulier, il impose la nécessité de maîtriser le dépôt de films métalliques minces sur différents types de supports parfois complexes.

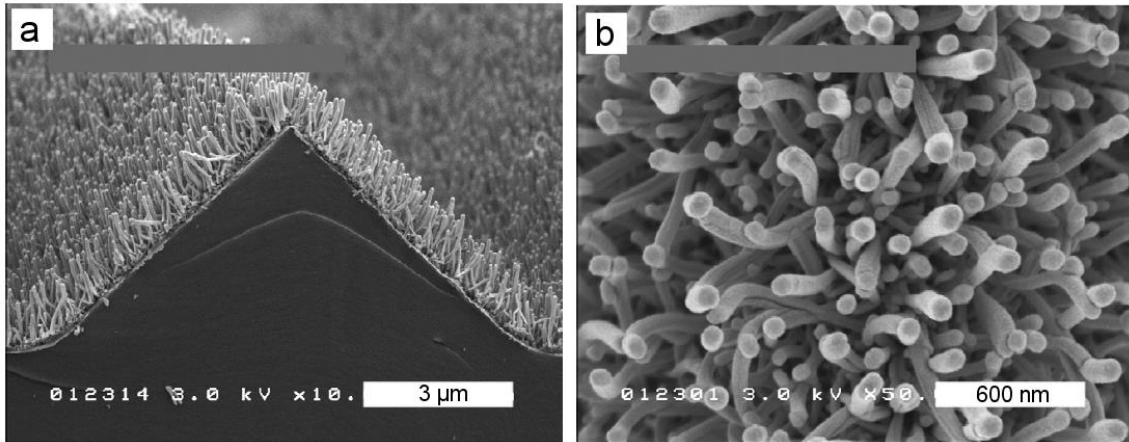


Figure I.14. Films minces nanostructurés développés par Debe et *al.* : substrat avec *whiskers* (a) et détail des *whiskers* recouverts d'une fine couche de platine (b) [83].

Finalement, le défi à relever est la maîtrise du dépôt de nanofilms de Pt d'épaisseur contrôlée et de la morphologie conforme sur des supports qui peuvent être plus ou moins complexes. Cela a poussé les chercheurs à explorer différentes méthodes de dépôt [87] comme le dépôt de couche atomique en phase gazeuse [88–90], le dépôt assisté par plasma [91], le remplacement d'un dépôt sacrificiel de Cu par exemple réalisé en sous-potentiel [92,93], le déplacement galvanique spontané [94]. Ces méthodes vont maintenant être décrites.

II.2.1. Dépôt physique en phase vapeur et dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) correspond à une famille de procédés de dépôt qui impliquent une évaporation sous vide suivie d'une condensation ou le bombardement du substrat à recouvrir par des ions énergétiques chargés positivement. Le résultat de ces processus physiques est une très forte adhésion entre le dépôt et le substrat et des propriétés physiques, structurales et tribologiques contrôlées. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est un processus chimique qui utilise l'atmosphère contrôlée d'un réacteur pour obtenir, à des températures élevées (1000 °C), des réactions entre diverses phases gazeuses et la surface chauffée de substrats. Lorsque différents gaz sont transportés à travers le réacteur, des dépôts distincts se forment sur le substrat. Les films déposés par CVD ont généralement une meilleure conformité que les films déposés par PVD et la CVD et sont donc préférés lorsqu'on recherche des films de Pt conformes.

II.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur d'organométalliques

Le dépôt chimique en phase vapeur d'organométalliques (MOCVD) est une méthode utilisée principalement pour élaborer des couches minces mono ou poly-cristallines de composés III-V et II-VI dans laquelle les éléments à déposer, sous forme d'organométalliques ou d'hydrures (Pb, Ti, Zr...), sont transportés vers le substrat monocristallin par un gaz vecteur (azote). Cette réaction se produit non pas sous vide, mais à partir de la phase gazeuse à des pressions modérées (10 à 760 Torr).

Dans un premier temps, les composés organométalliques sous forme de précurseurs gazeux ultra-purs sont injectés dans un réacteur. Ceux-ci après chauffage sont ensuite décomposés par pyrolyse en absence d'oxygène et les atomes sont déposés sur la surface du substrat chauffé. Ces atomes se lient à la surface du substrat et une nouvelle couche cristalline est formée. La pression de vapeur partielle de chaque source organométallique est un paramètre important pour le MOCVD, car elle détermine la composition du dépôt final. Comme les précurseurs organométalliques utilisés sont parfois instables et difficiles à maîtriser, ainsi qu'extrêmement toxiques, un dispositif de sécurité devrait être mis en place mais son installation est complexe et coûteuse [95]. Giani et *al.* [96,97] ont synthétisé des super-réseaux de Bi_2Te_3 , $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sbx})_2\text{Te}_3$ et Bi_2Se_3 par cette technique. Valet et *al.* [98] ont élaboré des films minces continus de platine par MOCVD avec une épaisseur de 60 à 100 nm et une faible rugosité.

II.2.3. Déposition de couches atomiques

Le procédé ALD, développé dans les années 70, est une technique particulière du dépôt en phase vapeur ou CVD. Dans les procédés CVD, les précurseurs gazeux des éléments à déposer sont mélangés, transportés ensemble et de façon constante pendant le dépôt de la couche mince. Par contre, le procédé ALD est basé sur l'introduction séquentielle des précurseurs, séparée par des séquences de purge à l'aide de gaz inerte. Cela permet de fabriquer le matériau monocouche par monocouche par chimisorption du précurseur à la surface du substrat et rend le procédé autolimitant.

Le réacteur est purgé après chaque dépôt pour éliminer toutes les espèces qui n'ont pas réagi et qui sont physisorbées, ainsi que les sous-produits éventuels de la réaction de chimisorption. Le cycle est répété autant de fois que nécessaire pour produire l'épaisseur désirée.

Des films minces de Pt ayant une excellente uniformité, une faible résistivité et une faible teneur en impuretés ont été obtenus par Aaloten et *al.* [99,100] et Pehkonen et *al.* [101] en utilisant cette méthode. De même, Dasgubta et *al.* [102] ont utilisé l'ALD afin de déposer du Pt à la surface de nanofils de Si, leur but étant d'évaluer la réaction d'évolution d'hydrogène (HER). L'ALD de platine conduit à un recouvrement conforme du substrat par des nanoparticules de tailles comprises entre 0,5 et 3 nm. La performance catalytique a été mesurée en utilisant une couche obtenue après un seul cycle ALD, ce qui correspond à une teneur massique surfacique de 10 ng / cm². Liu et *al.* [103] ont obtenu un dépôt conforme de nanoparticules de Pt présentant une bonne dispersion sur des nanotubes de carbone pour des applications en catalyse ainsi que pour l'élaboration d'une électrode de PEMFC [103–105].

II.2.4. Electrodepôt

Au cours d'une électrodéposition, la surface d'un support conducteur est modifiée par réduction d'un sel métallique en solution [106]. Le défi consiste à déterminer les conditions qui conduisent à la croissance 2D d'une monocouche de platine plutôt qu'à la croissance multicouche 3D. Une monocouche de Pt peut être déposée sur des substrats d'Au [107], mais dans la pratique, il est uniquement possible d'obtenir une couverture partielle par la monocouche de Pt. La formation d'une couche d'hydrogène adsorbée permet d'inhiber la croissance 3D en bloquant le dépôt de Pt tout en permettant de recouvrir le support d'îlots de Pt [108]. Répéter cette procédure par des impulsions cycliques au potentiel approprié permet d'obtenir un film de platine mince et continu.

II.2.5. Dépôt de couches atomiques par voie électrochimique

Les méthodes électrochimiques présentent l'avantage d'être peu coûteuses tant en équipement qu'en fonctionnement et de permettre la réalisation de dépôts à température ambiante. Le principal problème avec ces méthodes est le contrôle du dépôt qui s'effectue généralement à un seul potentiel dans une solution contenant tous les éléments à déposer, même s'il y a eu dernièrement quelques approches créatives où le potentiel est pulsé ou changé systématiquement [109].

Le dépôt électrochimique en couches atomiques (EC-ALD), proposé par Gregory et Stickney en 1991 aux Etats-Unis [110], est une méthode de dépôt permettant de préparer des

nanofilms aussi bien de composés semi-conducteurs que métalliques à température ambiante. Elle est basée sur le dépôt alterné en sous potentiel (*under potential deposition*, UPD) de couches atomiques des éléments constituant le composé. Le dépôt en sous potentiel est un phénomène électrochimique limité à la surface, qui généralement permet de limiter le dépôt à une couche atomique. Dans chaque cycle une monocouche du composé est obtenue et l'épaisseur du dépôt dépend uniquement du nombre de cycles. Chaque cycle consiste en une série d'étapes individuelles et chaque étape peut être optimisée indépendamment, ce qui conduit à des dépôts très bien contrôlés.

Cette méthode (EC-ALD) combine les avantages des techniques de dépôts électrochimiques et ceux des dépôts physiques par couches atomiques (ALD).

Le principe de l'ALD est de limiter le dépôt à une couche atomique. S'il n'y a qu'un seul élément déposé, le dépôt est limité à une structure 2D. Le dépôt de deux éléments, dans le cas d'un binaire, correspond à un cycle et l'épaisseur du dépôt est contrôlée par le nombre de cycles. Dans des techniques de dépôt physique telles que l'épitaxie par jets moléculaires (MBE) et l'évaporation sous vide (PVD), la réaction limitée à la surface est contrôlée par la température des réactifs et du substrat. En général, la température est maintenue suffisamment élevée pour que tout dépôt sur une monocouche sublime, ne laissant que la couche atomique pour former le composé. Mais le problème réside dans les températures nécessaires pour former les couches atomiques des différents éléments qui ne sont pas les mêmes.

Le dépôt en sous-potentiel UPD [111] est une technique bien connue en électrochimie, dans laquelle les réactions sont limitées à la surface. Ce dépôt d'un élément sur un autre se produit généralement à un potentiel précédant celui qui est nécessaire pour déposer cet élément sur lui-même. La différence entre le dépôt en sous potentiel et le dépôt classique en volume est présentée sur la Figure I.15 (a-c). Par opposition au dépôt en volume qui se produit à trois dimensions, le dépôt par UPD est limité à une seule couche atomique, et quand la couche recouvre totalement le substrat, la croissance du dépôt s'arrête.

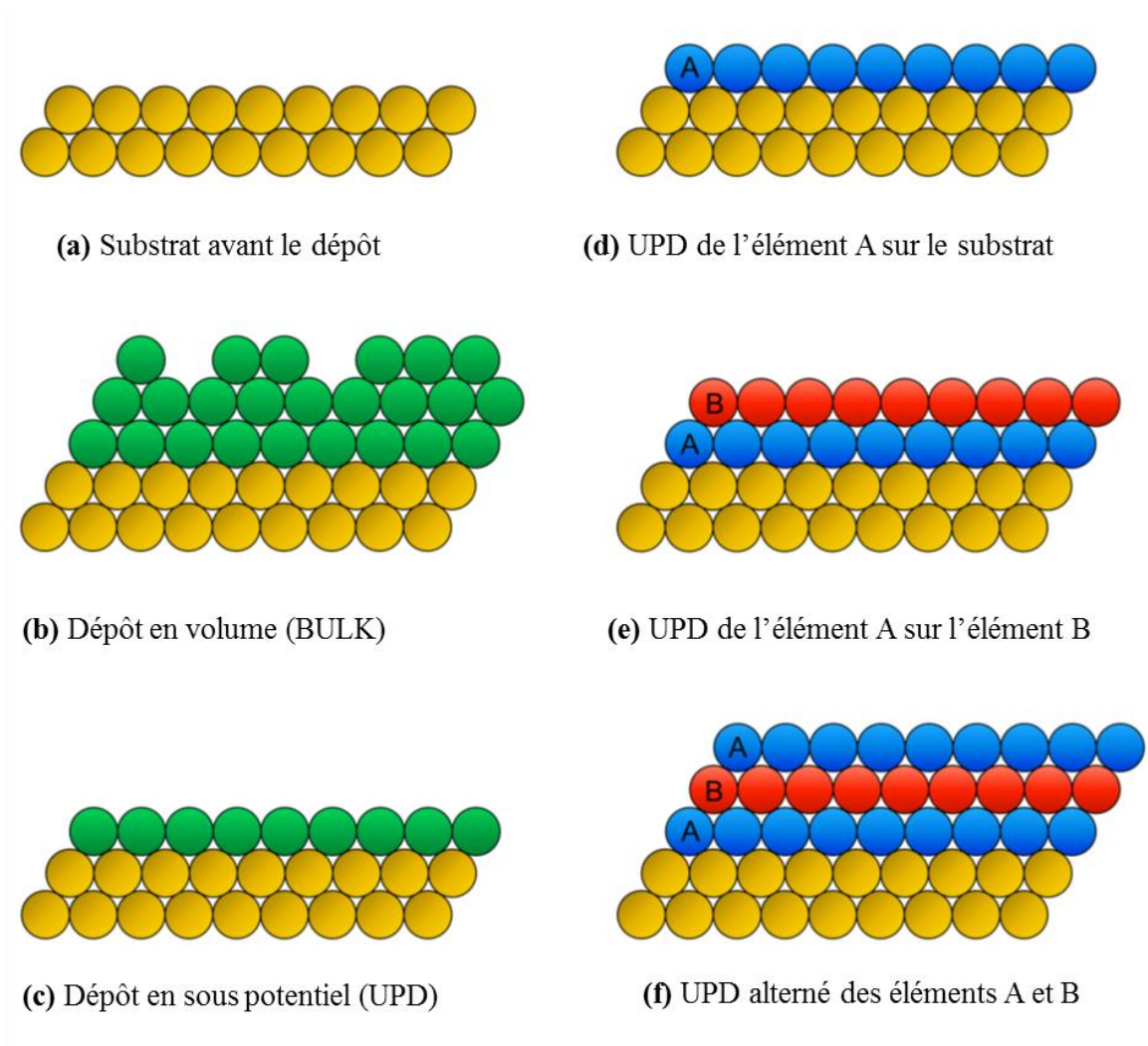


Figure I.15. Schéma représentant le substrat avant dépôt (a), les dépôts électrochimiques volumique (b), en sous potentiel UPD (c) et alternés par couche atomique EC-ALD (d-f).

L'EC-ALD utilise le dépôt en sous potentiel UPD pour limiter, comme en ALD, le dépôt à une couche atomique. La Figure I.15 (d-f) décrit le processus de dépôt alternatif d'EC-ALD. Les potentiels utilisés pour déposer les couches atomiques de chacun des éléments dans chaque cycle sont différents. Idéalement, un cycle de dépôt conduit à la formation d'une monocouche du composé, le nombre de cycles détermine l'épaisseur totale du film déposé. En utilisant EC-ALD, les degrés de liberté dans le processus de dépôt sont nombreux. Durant le cycle peuvent varier les potentiels de dépôt, les procédures de rinçages, les débits et le temps de dépôt. En outre,

différents précurseurs peuvent être utilisés pour déposer un élément donné. Par exemple dans le cas du soufre, on peut utiliser un sulfure, un thiosulfate, le bisulfite, la thio-urée, et d'autres espèces en tant que précurseurs dans la formation de couches atomiques de soufre. De plus les étapes de formation de la couche atomique ne doivent pas nécessairement être des processus de réduction. Un précurseur de l'élément dans un état d'oxydation négatif (par exemple S^{2-}) permet l'utilisation d'UPD oxydatif, ce qui augmente encore la flexibilité de l'EC-ALD. Enfin, ce sont généralement des solutions aqueuses inorganiques qui sont utilisées, ce qui permet d'éviter la pollution organique.

Jusqu'à présent, les éléments utilisés dans la formation de composés par EC-ALD comprennent les chalcogènes (S, Se et Te), les pnictides (As, Sb et Bi), les éléments du groupe du carbone (Sn et Pb), les métaux du groupe IV-A (Ga et In), les métaux du groupe II-B (Zn, Cd et Hg) et le cuivre Cu dans le groupe I-B (Tableau I.2).

Tableau I.2. Composés et métaux nobles obtenus sous formes des films minces par EC-ALD.

Catégories	Type de dépôt			
IIB-VIA	CdTe [112–114]	HgTe [115]	ZnS [116,117]	CdSe [112]
VA-VIA	Sb ₂ Te ₃ [118]	Bi ₂ Te ₃ [119]	Bi ₂ Se ₃ [120]	
IB-VIA	Cu ₂ S [121]	CuAg [122]	Cu ₂ Se [123]	Ag ₂ S [121]
Composés ternaires	Cu _x Sn _y S _z [124]	CuInS ₂ [125]		
Éléments simples sous forme de films minces	Pt [126,127]	Pd [128]	Cu [129,130]	Ge [131]
VIIIB-VIA	NiS [109]	FeNi [132]		
Films bimétalliques	Pt-Ru [133–135]			

Comme dans tous les procédés d'ALD, en deux dimensions (couche par couche), la croissance va favoriser la formation de dépôts épitaxiaux (*Atomic Layer Epitaxy*, ALE). Toutefois, l'épitaxie est fonction d'un certain nombre d'autres variables, comme par exemple l'accord de maille entre le substrat et le dépôt.

II.2.6. Déplacement galvanique

La préparation de films minces de Pt peut être réalisée par des réactions d'échange de surface [136]. Le déplacement galvanique d'une monocouche de Cu par exemple permet d'obtenir une couverture monocouche du métal noble [137]. En utilisant cette technique, des nanofils de cuivre recouverts de platine ont été préparés et étudiés en tant qu'électrocatalyseur pour la réaction ORR [138]. Cette méthode peut être étendue à divers supports conducteurs. À ce jour, les travaux réalisés pour déposer des films minces de Pt ont utilisé le plomb et le cuivre [93,136,139–141] déposés en UPD comme métaux sacrificiels. Ils ont cependant conduit à un recouvrement partiel du support par le platine en raison de la différence entre les états d'oxydation des ions métalliques (cuivre (II) ou plomb (II) et platine (IV)). Afin de tenter d'augmenter le taux de recouvrement du support, nous avons étudié dans ce travail le dépôt UPD du tellure (l'état d'oxydation du tellure en solution utilisé est IV) suivi de son remplacement galvanique par le platine. A notre connaissance, cette méthode n'a jamais été utilisée pour déposer du platine sur des supports catalytiques pour les piles à combustible.

III. Supports d'électrocatalyseurs pour les cathodes de piles à combustible

III.1. Supports de catalyseurs à base de carbone

Les propriétés des supports catalytiques jouent un rôle important pour les performances et la durabilité des PEMFC. Par exemple, l'épaisseur de l'électrode, l'activité et la stabilité du catalyseur peuvent être influencés par le choix du support [142]. Par conséquent, divers matériaux à base de carbone [6,143] tels que les noirs de carbone, le carbone mésoporeux, les nanofibres de carbone et les nanotubes de carbone ont été développés et caractérisés en tant que support catalytique pour les PEMFC.

➤ **Le noir de carbone**

Le noir de carbone, par exemple le Vulcan XC-72R [144], mais aussi Ketjen Black, Black Pearl 2000, Shawinigan, est une forme particulière de carbone élémentaire, semblable au graphite dans sa microstructure. Il a été utilisé comme support de catalyseur dans les PEMFC du fait de sa conductivité thermique et électrique élevée ($> 1\text{S/cm}$), de sa surface spécifique importante ($230\text{ m}^2/\text{g}$ pour le Vulcan jusqu'à $1500\text{ m}^2/\text{g}$ pour Black Pearl) et de son aptitude à former une couche catalytique poreuse. Toutefois, ces matériaux sont sensibles à la corrosion électrochimique.

➤ **Carbone mésoporeux**

Il existe deux types de carbone mésoporeux [145,146]: le carbone ordonné présentant une structure de pores réguliers, et le carbone désordonné. Les deux présentent une grande surface avec des pores dont la taille est comprise entre 2 et 50 nm. Yu et *al.* [147] ont étudié l'effet de la taille des pores du support catalytique sur les performances de la pile à combustible à méthanol direct (DMFC). Il a été démontré que le carbone mésoporeux ayant un diamètre de pores de 25 nm conduit aux performances les plus élevées en raison de sa surface élevée et du volume de pores plus important. Cependant, le coût du carbone mésoporeux est beaucoup plus élevé que celui des noirs de carbone conventionnels.

La durabilité des carbones mésoporeux et celle des noirs de carbone doivent être améliorées. Par conséquent, des carbones graphitisés ont été développés. Par exemple, Shao et *al.* [148] ont obtenu un Pt supporté sur un carbone mésoporeux hautement graphitisé, qui présentait une activité et une durabilité supérieure à celle du Pt/C conventionnel.

➤ **Carbones graphitisés et dopés à l'azote**

La graphitisation obtenue par traitement thermique à hautes températures améliore la stabilité et la conductivité du carbone, mais diminue sa surface spécifique [149], ce qui aboutit à une plus faible dispersion des nanoparticules de catalyseur de Pt. Par ailleurs, la graphitisation n'élimine pas complètement la corrosion même si elle en ralentit la cinétique de réaction. L'utilisation de carbone dopé à l'azote en tant que support permet d'augmenter l'activité

catalytique et la durabilité vis-à-vis de l'ORR en raison d'une meilleure interaction entre les nanoparticules de Pt et le support [142] (électrons π délocalisés) .

Des nanotubes de carbone ont aussi été utilisés en tant que support catalytique vu leur conductivité électrique élevée, leur résistance à la corrosion et leur forte interaction avec les nanoparticules de Pt. Les catalyseurs supportés par les nanotubes de carbone (CNTs) présentent une activité catalytique élevée et une grande durabilité [150–152]. Par rapport au noir de carbone, ce type de support possède une meilleure mésoporosité, moins d'impuretés organosulfurées (poison pour le Pt) et une plus grande stabilité [153]. Par contre, le coût de leur production est élevé [154].

Des travaux utilisant des nanofibres de carbone (CNF) obtenues par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou par électrofilage suivi d'un traitement thermique ont déjà été reportés [155]. Les CNFs sont aussi des supports prometteurs pour les PEMFC en raison de leur résistance à la corrosion, de leur conductivité électronique élevée et leur forte interaction avec le Pt. Le Pt a été déposé sur ces fibres par différentes méthodes, sous forme de nanoparticules obtenues par une synthèse microondes [156] et récemment sous formes d'« îlots » bidimensionnels par électrodépôt [106,157]. Les électrocatalyseurs qui en résultent ont une surface spécifique plus élevée ($120 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$) que celle de l'électrocatalyseur commercial Pt/C ($80 \text{ m}^2/\text{g}$, Johnson Matthey HiSPEC 9100).

Comme nous l'avons vu au paragraphe I.1.3, le problème principal du carbone, quel que soit son type ou sa morphologie, est la dégradation (corrosion) à des potentiels élevés. Une approche pour résoudre ce problème est de remplacer ce dernier par des matériaux alternatifs. Ainsi, des carbures [158,159], des borures, des nitrures, des *whiskers* organiques [160] et des oxydes métalliques [161–163] ont été développés afin de répondre aux objectifs de durabilité des PEMFC [145,164].

III.2. Oxydes métalliques : supports d'électrocatalyseur alternatifs

Les oxydes conducteurs sont des candidats prometteurs susceptibles de remplacer le carbone commercial dans les piles à combustible PEMFC en raison de leur grande stabilité électrochimique et de leur interaction métal-support forte (*Strong Metal Support Interaction*, SMSI) qui pourrait favoriser l'électrocatalyse et la fixation des nanoparticules de catalyseur à la

surface de l'oxyde [162,163]. Selon les calculs thermochimiques rapportés par Sasaki et *al.* [165], les éléments Sn, Ti, Nb, Ta, W et Sb sont stables sous forme d'oxydes dans les conditions de fonctionnement des PEMFC à savoir 80 °C, 1,0 V_{SHE} et pH = 0. En outre, les oxydes de métaux de transition (CeO₂, SnO₂ et TiO₂) accélèrent l'électro-oxydation de l'alcool et améliore la tolérance du Pt au CO [166]. Par conséquent, ils sont largement utilisés dans les anodes de DMFC [161]. Enfin, les oxydes ayant une conductivité protonique peuvent améliorer le transfert des protons dans la couche catalytique [167]. Les catalyseurs de Pt supporté sur divers oxydes tels que TiO_x, SnO_x, WO_x, CeO₂, MoO_x, RuO_x et Ta₂O₅ ont déjà été étudiés comme électrocatalyseurs pour PEMFC et DMFC [164,168].

III.2.1. Oxyde de titane

L'oxyde de titane (TiO₂) est un matériau semi-conducteur de type *n* ayant une large bande interdite (3,2 eV) [169]. Il est très étudié du fait de ses stabilités physique et chimique élevées [170]. Il est considéré comme un support prometteur, mais sa faible conductivité électrique (10⁻¹³ S/cm) doit être améliorée. Celle-ci peut être augmentée par réduction à haute température pour former des oxydes sous-stœchiométriques, par exemple en chauffant TiO₂ en présence de H₂ ou en présence de titane métallique sous atmosphère inerte [171]. Une autre voie concerne le dopage par Nb [172], Ta [173] et Ru [174], en raison de la similarité de leur rayon ionique.

Des nanoparticules de Pt déposées sur des supports d'oxyde de titane dopé présentent une surface spécifique élevée [175,176], une bonne dispersion du Pt, et une stabilité électrochimique élevée.

En utilisant les deux approches que sont le dopage au Nb et la réduction à haute température, Park et *al.* [177] ont obtenu une amélioration de l'activité ORR, par rapport à celle obtenue avec du Pt/C commercial, dans le cas de Pt déposé sur des nanoparticules d'oxyde de titane dopé au niobium. Cette amélioration d'activité a été expliquée par la forte interaction métal-support. En revanche, Chhina et *al.* [178] ont montré que ce même matériau (Pt/Nb-TiO₂) présentait une activité plus faible que celle de Pt/C commercial.

Les nanotubes d'oxyde de titane présentent une grande surface et une mésoporosité. Wang et *al.* [179] et Macak et *al.* [180] ont rapporté que le catalyseur supporté par des nanotubes de TiO₂ présentait une activité d'oxydation du méthanol élevée.

III.2.2. Oxyde d'étain

SnO₂ est un semi-conducteur de type *n* à large bande interdite (entre 3,5 et 4,1 eV) présentant des lacunes d'oxygène [181–187]. SnO₂ cristallise dans une structure de type rutile (Figure I.16).

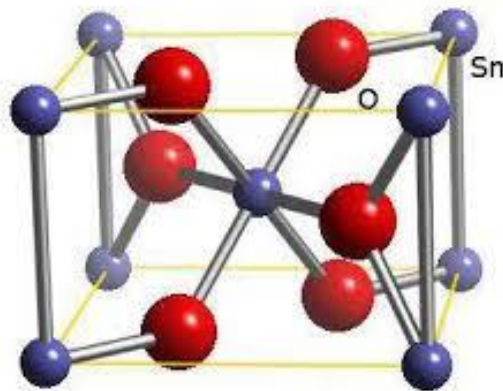


Figure I.16. Maille élémentaire de la structure rutile de SnO₂.

La résistivité électrique de ce matériau varie de 10 à 10⁶ Ω/cm, en fonction de la stœchiométrie de l'oxyde. Tseung et Dhara [188] ont été les premiers à étudier l'activité du Pt déposé sur l'oxyde d'étain pour la réaction de réduction de l'oxygène. Ils ont démontré que l'électrocatalyseur dopé était plus stable que le Pt/noir de C à 150 °C dans 85% de H₃PO₄ [189].

Watanabe et *al.* [190] ont aussi développé un catalyseur Pt supporté sur de l'oxyde d'étain conducteur qui présentait une activité catalytique élevée. La très forte activité catalytique pour la réduction de l'oxygène d'une couche d'au déposée sur l'oxyde d'étain a été attribuée aux interactions fortes entre le métal et le support [191]. Récemment, il a été montré que le Pt supporté sur de l'oxyde d'étain mésoporeux de grande surface spécifique présentait une activité élevée pour l'ORR et une meilleure stabilité lors des tests de cyclage que le catalyseur Pt/C commercial. Cependant, la conductivité électrique de SnO₂ doit être améliorée soit en utilisant un dopant donneur, par exemple Sb⁵⁺ [192,193] ou Nb⁵⁺ [192,194], ou un accepteur, tel que Al³⁺

[195]. L'utilisation du Nb comme agent de dopage conduit aussi à une augmentation de la conductivité électronique et de la surface spécifique [195]. L'électrocatalyseur de Pt supporté sur $\text{Sn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ conduit à une amélioration des performances des PEMFC tout en conservant une durabilité élevée [196].

Les nanofibres et les nanotubes du fait de leurs structures unidimensionnelles (structure 1D) sont connus par leurs propriétés électriques uniques et une surface spécifique élevée [197]. Des catalyseurs supportés sur des nanofilms de SnO_2 déposés directement sur du papier de carbone par évaporation thermique, présentent une activité plus élevée pour les ORR que celle du Pt/C commercial [198,199] en raison de la structure 3D unique des nanofilms et de la forte interaction entre Pt et SnO_2 . Le dopage des supports d'oxyde d'étain avec de l'antimoine (ATO) conduit à une augmentation de la surface spécifique [200,201] et à une meilleure activité pour l'ORR qu'un catalyseur Pt supporté sur du noir de carbone [202]. Récemment, Yin et *al.* [203] ont obtenu un support ATO présentant une conductivité électrique de 1,13 S / cm à 130 ° C, ce qui a permis de produire un catalyseur Pt/ATO à l'activité ORR et à la durabilité améliorée. Le Pt supporté par Ru- SnO_2 possède une bonne activité catalytique vis-à-vis du MOR et une durabilité élevée [204,205]. Cependant, Elezovic et *al.* [206] ont récemment démontré que le Pt / Ru- SnO_2 était moins stable que le Pt / Sb- SnO_2 .

Tous ces avantages démontrent que SnO_2 est un candidat prometteur pour le remplacement du carbone dans les PEMFC en raison de sa grande stabilité électrochimique, de sa conductivité électronique élevée et de ses interactions avec les métaux susceptibles de favoriser l'électrocatalyse [207].

IV. Électrofilage

IV.1. Principe de la technique

Au cours des dernières décennies, les nanomatériaux à rapport d'aspect élevé comme les nanofibres et les nanotubes ont suscité un intérêt accru en raison de leurs propriétés électriques, optiques, catalytiques et mécaniques intéressantes. Ils peuvent être préparés par plusieurs méthodes telles que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), les voies hydrothermales, et les

synthèses assistées par micro-ondes [79]. Cependant, la fabrication de ces fibres et nanotubes nécessite généralement des conditions de synthèse très contraignantes et des procédures en plusieurs étapes.

Des matériaux unidimensionnels (structures 1D) extrêmement longs avec des diamètres uniformes allant de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs micromètres, selon les conditions expérimentales, peuvent être obtenus par la méthode d'électrofilage ou *electrospinning* [208] (Figure I.17). Ce procédé est facilement utilisable dans des applications très variées telles que le textile, le biomédical, la cosmétique et l'énergie [209–211] ou encore l'agroalimentaire. Il permet d'obtenir diverses compositions chimiques par exemple des matériaux organiques, céramiques, hybrides et même métalliques, ainsi que différentes morphologies telles que les fibres creuses et les tubes multicanaux [212,213] [214].

La méthode d'électrofilage peut être combinée avec des techniques d'électrosoufflage (*electroblowing*) [215] ou d'électropulvérisation (*electrospray*) [216].

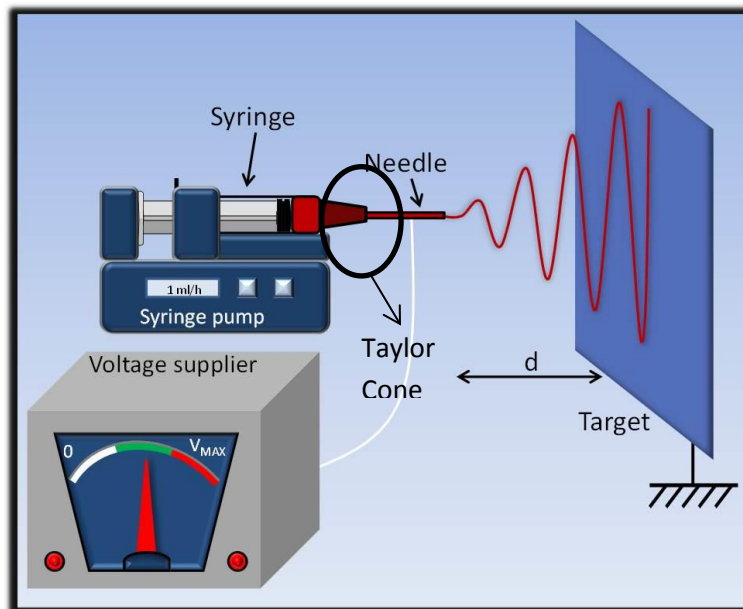


Figure I.17. Schéma d'un système d'électrofilage.

Le système d'électrofilage schématisé sur la Figure I.17, est constitué de 4 éléments :

- Un substrat conducteur (collecteur)
- Un générateur de tension

-
- Une pompe
 - Une seringue munie d'une aiguille.

Dans un premier temps, la seringue est remplie avec une solution de polymère. Lorsqu'une tension élevée (de l'ordre des kV) est appliquée à une goutte de polymère fluide au bout de l'aiguille, la goutte se charge et s'allonge en une forme conique due à la répulsion électrostatique. Cette forme est connue sous le nom de cône de Taylor [217]. Si la force électrostatique dépasse la tension de surface et la force viscoélastique, un jet de solution de polymère se forme à partir de la pointe du cône de Taylor. Le jet de liquide subit un processus d'allongement et d'affinement au cours duquel le solvant s'évapore. Cela conduit au dépôt de matériaux fibreux non tissés dont le taux de porosité atteint général 80-90% du volume total du matériau récupéré sur le collecteur.

Le diamètre et la morphologie des fibres obtenues par cette méthode sont influencés par plusieurs paramètres tels que la viscosité de la solution préparée, son débit et sa tension superficielle, la tension appliquée par le potentiostat, l'humidité du milieu, la distance entre l'aiguille et le collecteur, ainsi que la concentration du polymère [218]. Lorsque la concentration est faible, le jet de liquide peut s'interrompre, ce qui entraîne une électropulvérisation des gouttes et pas un électrofilage. Par contre, quand la concentration est suffisamment élevée, des fibres régulières sont obtenues. Le diamètre des fibres augmente avec la concentration du précurseur [219].

IV.2. Nanofibres électrofilées comme supports électrocatalyseur

Au cours des dernières années, les fibres électrofilées ont suscité une attention particulière pour l'application en pile à combustible. En particulier, les fibres de carbone et céramiques décrites dans ce paragraphe ont été largement explorées comme support pour disperser des nanoparticules de platine [209].

➤ Nanofibres de carbone

Des nanofibres de carbone (CNF) ont été électrofilées en utilisant plusieurs types de polymères tels que le polyacrylonitrile (PAN), le polybenzimidazole (PBI), le polyvinyl(alcool) (PVA), l'acide poly(acrylique) (PAA), la polyimide (PI) et autres [220,221]. Vu que le PAN est connu par son rendement élevé en carbone, il est le précurseur le plus utilisé [222]. Les CNF à

base de PAN [223,224] trouvent une application dans les dispositifs de conversion d'énergie tels que les PEMFC, les supercondensateurs et les batteries lithium-ion [209,225].

Ces nanofibres sont traitées thermiquement en trois étapes : la stabilisation, la carbonisation et la graphitisation [226,227]. La première étape est la stabilisation à l'air entre 180 °C et 300 °C, ce qui permet la cyclisation des groupes nitrile (Figure I.18). Cette étape est généralement effectuée avec une vitesse de chauffage faible pour empêcher la fusion des fibres. Au cours du processus de stabilisation, deux réactions se produisent : la cyclisation et la déshydrogénation. La deuxième étape est la carbonisation en atmosphère inerte entre 600 °C et 1300 °C. La troisième étape est la graphitisation à 1500 - 3000 °C, ce qui conduit à une augmentation de la teneur en graphite. Pendant le traitement thermique, le diamètre des fibres diminue.

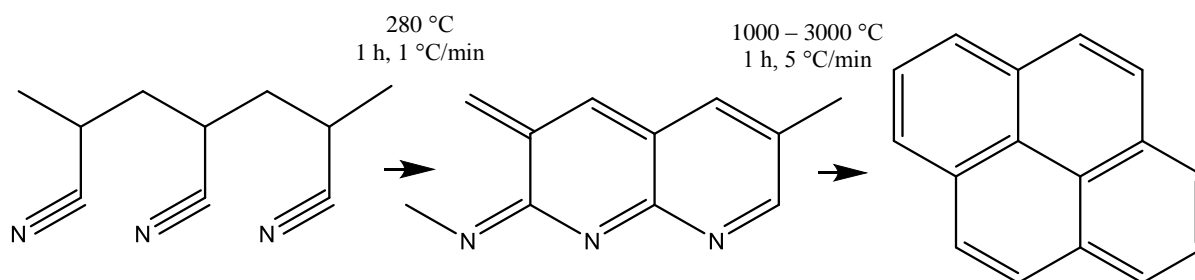


Figure I.18. Mécanisme de formation des CNF à partir du PAN.

L'un des avantages de la structure 1D est l'augmentation de la conductivité dans l'axe des fibres. La conductivité électrique de CNF carbonisé à 1000 °C est de 275 S/cm [228]. Agend *et al.* [229] ont mesuré une conductivité électrique encore plus élevée d'environ 600 S/cm pour un réseau de CNF carbonisées à 1100 °C.

Les catalyseurs supportés sur les CNFs présentent une activité élevée vis-à-vis de l'oxydation électrocatalytique de l'acide formique [143] et du méthanol (MOR) [230] et une ECSA améliorées [231-234]. Park *et al.* [235] ont observé une amélioration des performances de la PEMFC en utilisant l'électrocatalyseur Pt/CNF en comparaison avec le Pt supporté sur le Vulcan XC-72R. Ceci a été attribué à une conductivité électrique plus élevée (respectivement, 9,9 S/cm vs 4,5 S/cm) et une plus grande surface spécifique (respectivement, 307 m²/g vs 235 m²/g).

➤ Fibres à base d'oxydes métalliques

Initialement, l'électrofilage a été utilisé pour obtenir des fibres polymères. Toutefois, la combinaison de l'électrofilage et d'un traitement thermique permet aussi la fabrication de fibres inorganiques. La solution d'électrofilage consiste alors en un polymère de support (généralement du poly(vinylpyrrolidone) (PVP), du polyacrylonitrile (PAN) ou du poly(vinylalcool) (PVA)), un précurseur de sel métallique et un solvant (eau, éthanol et diméthylformamide (DMF)), qui s'évapore pendant la procédure d'électrofilage. Le polymère est ajouté pour augmenter la viscosité de la solution et la rendre filable. Après électrofilage de cette solution, la calcination est nécessaire pour éliminer tous les composants organiques. Dans certains cas, une solution visqueuse a été utilisée sans addition de polymère [236]. Les alcoolates métalliques sont généralement utilisés comme précurseurs de fibres à base d'oxydes [237,238].

Il est également possible d'obtenir des fibres céramiques poreuses et creuses. Par exemple, des tubes d'oxyde de titane peuvent être préparés par co-filage de deux solutions avec une aiguille co-axiale. Enfin, des fibres mésoporeuses à grande surface spécifique ($199 \text{ m}^2/\text{g}$) ont été obtenues en utilisant un tensioactif et une température de calcination de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ [239].

Comme indiqué au paragraphe III.2.1, TiO_2 a été envisagé comme support pour développer des catalyseurs pour PEMFC. Un catalyseur Pt/ TiO_2 préparé en combinant électrofilage et irradiation par micro-ondes présentait une activité plus élevée vis-à-vis de l'oxydation du méthanol que le Pt/C [240].

Dans le cadre de recherches menées en collaboration par le laboratoire et l'Institute for Fuel Cell Innovation (Vancouver, Canada), un catalyseur platine déposé sur du Nb- TiO_2 électrofilé a été préparé. Sa stabilité était supérieure à celle du catalyseur Pt/C commercial [241]. Il a été montré que l'activité ORR du Pt supporté sur du Nb- TiO_2 ou du TiO_x réduit était supérieure à celle de Pt/ TiO_2 en raison de leur meilleure conductivité électrique [242].

Récemment, des nanoparticules de platine ont été déposées par Du et *al.* [90] sur du Nb- TiO_2 électrofilé en utilisant le dépôt par couche atomique (ALD). Le Pt supporté par TiO_2 dopé à 10 % atomique Nb présentait une activité ORR environ 20 fois supérieure à celle du Pt TiO_2 . Une perte de 10 % seulement de l'activité ORR a été observée après un test de stabilité.

Afin d'augmenter à la fois la conductivité électrique et la surface spécifique du support à base de TiO_2 , des matériaux composites carbone- TiO_2 ont été utilisés. Par exemple, un catalyseur

PtRu supporté sur des nanofibres composites carbone-TiO₂ présentait une activité du MOR et une durabilité significativement supérieures à celles d'un PtRu supporté sur Vulcan [243].

Récemment, Ogi [244,245] a proposé d'utiliser des nanofibres Pt/SnO₂ électrofilées (avec une ECSA de 81 m²/g) comme électrocatalyseur anodique en raison de ses propriétés de blocage de l'ORR, ce qui peut empêcher la dégradation de la cathode pendant les cycles de démarrage / arrêt (voir paragraphe I.1.3 du mécanisme de courant inverse de dégradation de l'électrode). L'effet inhibiteur de l'ORR du Pt/SnO₂ a été attribué à la présence de molécules organiques du groupe nitrile (provenant du polymère support, PAN), qui sont facilement adsorbées par les molécules d'hydroxyle. Il est bien connu qu'une forte couverture de groupements hydroxyle sur le Pt peut inhiber la réduction de l'oxygène [246].

Des supports SnO₂ dopés au Nb et à Sb ont été obtenus au laboratoire en combinant le filage électrostatique à un traitement thermique spécifique [247]. Le dopage de ces supports par 10 % atomique de Sb a montré une surface spécifique similaire à celle des supports dopés par 5 % atomique de Nb mais une conductivité électrique beaucoup plus élevée, ce qui pourrait améliorer les performances d'une cathode à base de Sb-SnO₂. Les mêmes matériaux catalysés avec des NPs de Pt ont montré des activités massiques importantes vis-à-vis de la réduction de l'oxygène (200 A/g pour NTO et 270 A/g pour ATO [248]) ainsi qu'une résistance significative à la corrosion.

V. Conclusion

Dans ce chapitre après avoir brièvement rappelé le principe de fonctionnement de la pile à combustible, décrit les différents éléments qui la composent et ses principales sources de dégradation, nous nous sommes centrés sur le composant au cœur de ce travail de thèse, à savoir l'électrocatalyseur de Pt et son support.

Dans un premier temps, nous avons présenté les électrocatalyseurs à base de Pt, en rappelant qu'ils pouvaient se présenter sous forme de nanoparticules et de nanofilms et nous avons décrit les différentes méthodes d'élaboration de ces matériaux.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés aux supports du catalyseur et avons présenté l'état de l'art sur les différents types de support carboné puis sur les supports alternatifs que sont les oxydes de titane et d'étain.

Enfin, nous avons développé de façon plus complète les supports préparés par électrofilage puisque cette technique a été utilisée au cours de ce travail pour développer de nouveaux supports.



Chapitre III

Nanofibres d'oxyde d'étain dopées au tantale





Résumé

Ce chapitre décrit la préparation de supports à base de nanofibres oxyde d'étain dopé au tantale obtenu par électrofilage. L'effet du dopage sur les propriétés texturales, la morphologie et la conductivité électronique de ces matériaux a été étudié. En particulier, la caractérisation a été effectuée par différentes techniques physico-chimiques : analyse dispersive en énergie (EDS), spectroscopie de fluorescence des rayons X (XRF), microscopies électroniques à balayage (MEB) et à transmission (MET), diffraction des rayons X (DRX), adsorption/désorption de N₂, spectroscopie Raman, spectroscopie des électrons X (XPS), et mesures de conductivité.



I. Etat de l'art sur la préparation de nanofibres d'oxyde d'étain par électrofilage

Comme déjà décrit dans le chapitre I (paragraphe IV), l'électrofilage est un procédé de mise en œuvre des polymères permettant l'élaboration de membranes non tissées de fibres de diamètre sub-micrométrique (entre 50 nm et 1 μm) à partir de solutions de polymères ou de polymères à l'état fondu [249]. Parmi les avantages de cette technique, on peut mentionner la facilité de mise en œuvre, le coût relativement faible, le rendement élevé et le degré élevé de reproductibilité des matériaux obtenus [250]. De plus, la mise à l'échelle du procédé est réalisable et des applications industrielles des matériaux électrofilés sont déjà une réalité [251]. L'électrofilage est un processus qui dépend d'une multitude de paramètres [252] mais qui est relativement simple à mettre en œuvre et efficace. Son champ d'application est très vaste, il s'étend dans des domaines aussi variés que l'optoélectronique, les capteurs, la catalyse, la filtration et la médecine [208]. Dans le domaine des piles à combustible de type PEMFC les matériaux électrofilés sont de plus en plus utilisés soit comme renfort pour les membranes ionomères [253–256] soit pour élaborer des supports d'électrocatalyseurs [209].

La morphologie 1D offre une grande porosité, permettant un taux de diffusion de gaz efficace ainsi qu'une grande surface spécifique avec un point de triple contact efficace. De plus, la morphologie fibreuse peut améliorer les propriétés directionnelles telles que la conductivité électronique en favorisant le transfert d'électrons le long de l'axe de la fibre. En raison de ces avantages et de la méthode relativement simple et évolutive, l'électrofilage a été choisi comme méthode de synthèse.

Comme mentionné dans le chapitre I, le carbone est le support de catalyseur le plus largement utilisé dans les piles à combustibles en raison de sa surface spécifique et de sa conductivité électronique élevées, mais il peut subir une corrosion (électro)chimique surtout dans les conditions de fonctionnement du dispositif [39,177,257]. Cela conduit à la migration, au détachement et à l'agglomération des particules de catalyseur de Pt, ce qui entraîne une perte de surface électrochimique (*electrochemical surface area*, ECSA) et de performances [258].

De nombreux efforts sont consacrés au développement de nouveaux supports de catalyseurs, y compris des oxydes semi-conducteurs tels que WO_3 [259], TiO_2 [260–262], SnO_2

[192,193,263,264] et Fe_2O_3 [252] afin de remplacer le support carbone et améliorer la stabilité électrochimique du système tout en assurant une conductivité électronique et une surface spécifique élevées.

Les oxydes métalliques représentent une alternative très attrayante aux supports de catalyseurs classiques, en raison de leur stabilité chimique et de leur résistance à la corrosion exceptionnelles aux potentiels et au pH d'utilisation dans les piles à combustible PEMFC [165]. Les catalyseurs supportés sur des oxydes métalliques se sont déjà montrés prometteurs en termes de performance et de durabilité, et ont aussi montré une tolérance supérieure au méthanol (dans le cas du TiO_x/C) [265] et au CO ($\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) [266] par rapport aux électrodes Pt/C conventionnelles. La modification de la surface du support carboné avec des oxydes semi-conducteurs, tels que les oxydes de titane ou d'étain, réduit la corrosion du catalyseur [242,267]. De plus, l'activité électrocatalytique peut être améliorée en raison de l'interaction entre le catalyseur métallique et le support (*strong metal-support interaction*, SMSI) [248,268–270].

Néanmoins, les oxydes semi-conducteurs présentent une faible conductivité électrique par rapport au carbone. Parmi les stratégies pour l'améliorer, on peut citer le dopage avec des ions de type donneur (ce qui modifie la structure électronique, permettant ainsi un transport plus facile des électrons), la préparation d'oxydes sous-stœchiométriques (donnant lieu à une conductivité induite par la présence de lacunes d'oxygène) ou de matériaux composites basés sur la combinaison d'oxydes métalliques avec des matériaux conducteurs (par exemple du carbone).

Ici, le dioxyde d'étain a été étudié en tant que support électrocatalytique alternatif. Au laboratoire, il a déjà été préparé par électrofilage et dopé avec différentes quantités de niobium et d'antimoine pour augmenter sa conductivité électrique. [31–33]. Bien que l'électrofilage conventionnel à une aiguille ait été appliqué, une morphologie complexe de «tube libre» (une fibre solide contenue dans un tube) a été obtenue. Le mécanisme de formation de telles structures 1D a été étudié et élucidé pour le SnO_2 dopé au Nb, montrant le rôle et l'influence de ce dopant sur le changement de la morphologie des matériaux SnO_2 électrofilés de fibres denses à « fibres dans les tubes » attribué à l'effet Kirkendall lorsque les sels précurseurs diffusent vers la surface de la fibre au cours de la calcination (Figure III.1) [271]. Le rôle d'autres paramètres tels que la rampe de température [271] et la concentration en précurseur a été pris en compte, ce qui a permis un contrôle morphologique des nanofibres par la variation de ces paramètres. Des

structures similaires de fibres dans le tube ont été obtenues lorsque Sb était utilisé comme agent dopant [200,248,272].

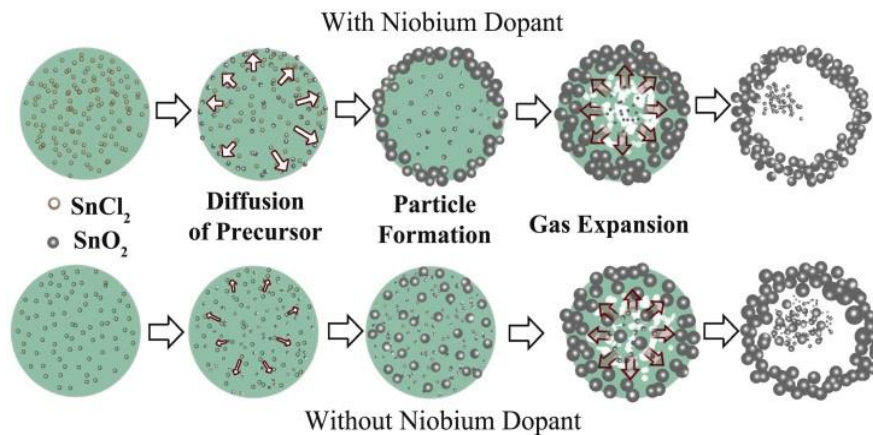


Figure III.1. Schéma du mécanisme proposé pour la formation de structures des fibres dans les tubes pour du SnO₂ non dopé et dopé au Nb [271].

Les matériaux à base de Nb-SnO₂ ont montré une conductivité assez faible (maximum 0,002 S/cm pour 5 % atomique de Nb). Une fois catalysés avec des nanoparticules de platine, leur stabilité était élevée, mais l'activité assez limitée. Par contre, les matériaux Sb-SnO₂ ont montré une conductivité très importante (maximum 1 S/cm pour un dopage de 10 % atomique de Sb), qui s'est traduite en une activité de l'électrocatalyseur importante. Par contre, ils ont révélé une instabilité à faible potentiel, avec le relargage de l'antimoine qui a baissé de façon significative l'activité du catalyseur. Ceci a été attribué à la contamination des sites actifs du Pt par Sb et/ou à la perte de conductivité (par perte d'agent dopant) qui entraîne la « désactivation » du catalyseur. [193,273]

L'utilisation d'un autre agent dopant, le tantale, qui permettrait d'augmenter la conductivité électronique tout en gardant la stabilité électrochimique a été alors envisagée et représente l'un des objectifs de ce travail de thèse. Cet agent dopant a été choisi car l'ion Ta⁵⁺ possède un rayon atomique comparable à celui de Sn⁴⁺ (respectivement, 0,64 et 0,69 Å) [274]. Des travaux ont été récemment reportés sur le dopage du SnO₂ par le tantale pour des applications dans les domaines du photovoltaïque et des capteurs [275] du fait de sa conductivité électrique supérieure à celle des oxydes d'étain dopés avec d'autres ions aliovalents (niobium [276], antimoine [192], etc..).

Au cours de ce travail de thèse des nanofibres d'oxyde d'étain ont été préparées par électrofilage et dopées avec différentes quantités de tantale, l'objectif étant de préparer des matériaux fibreux avec une haute conductivité électrique. Les matériaux permettant ainsi un transfert de charge efficace seront utilisés comme supports des nanoparticules de Pt et caractérisés par leur activité et leur stabilité électrochimique dans le chapitre suivant.

II. Synthèse et caractérisation des nanofibres à base d'oxyde d'étain dopé au tantale

II.1. Synthèse des nanofibres de TTO

Le protocole de synthèse des fibres de Ta-SnO₂ (*tantalum doped tin oxide*, TTO) est illustré ci-dessous (Figure III.2). Il est similaire à celui déjà développé dans le groupe pour la préparation de SnO₂ dopé au niobium et à l'antimoine [200,248,271]. D'une part, un polymère porteur, le polyvinylpyrrolidone (PVP) est dissous dans une solution de N,N-diméthylformamide (DMF). D'autre part, les précurseurs de Ta (TaCl₅) et Sn (SnCl₂) sont dissous dans l'éthanol. Le mélange de ces deux solutions est placé sous agitation pendant 48 heures afin d'obtenir une solution homogène qui est ensuite électrofilée à température ambiante pour obtenir des nanofibres hybrides de PVP et précurseurs inorganiques. Enfin, ces matériaux sont calcinés à 600 °C dans le but d'enlever le polymère porteur et d'obtenir des fibres inorganiques et cristallines de SnO₂ dopé au Ta (Figure III.3).

(1) 0,017-0,124 g de TaCl ₅ + 1,05 g de SnCl ₂ dans 5,07 g d'EtOH	(2) 0,9 g de PVP + 3,29 g DMF
Mélange des deux solutions et mise sous agitation pendant 48 h	
Electrofilage (distance seringue-collecteur=10 cm, Voltage=15 kV, débit=0,3 mL/h)	
Calcination (600 °C, 4h sous air, 5 °C/min)	

Figure III.2. Représentation schématique du protocole de synthèse des nanofibres de SnO₂ dopé au Ta.

Afin d'obtenir des nanofibres avec les propriétés de porosité et de conductivité électronique appropriées aux applications en électrocatalyse, le taux de dopage a été ajusté à différentes valeurs comprises entre 0,5 et 7,5 % atomique en faisant varier la quantité de TaCl_5 ajoutée au cours de la préparation.



Figure III.3. Image d'un matériau hybride obtenu après l'électrofilage décrit en Figure III.2.

II.2. Caractérisation des nanofibres de TTO

II.2.1. Analyse de la composition chimique

Dans les différentes synthèses, nous avons fait varier le taux de dopant entre 0,5 et 7,5 % atomique. Afin de vérifier la teneur effective de tantale dans SnO_2 , deux techniques de caractérisation de la composition chimique ont été utilisées : l'analyse dispersive en énergie (EDS) et la spectroscopie de fluorescence des rayons X (XRF) (voir Annexe II-page 208). Des résultats similaires ont été obtenus par les deux techniques (cf. Tableau III.1). La teneur en tantale effective est en accord avec la quantité nominale. Les échantillons seront dénommés par le % atomique en Ta suivi par l'acronyme TTO (*tantalum doped tin oxide*) : 0,5TTO, etc...

Tableau III.1. % atomique de Ta dans SnO₂ obtenu par analyses EDS et XRF pour les différents échantillons TTO préparés.

Échantillons	Ta % atomique	
	(EDS)	(XRF)
0,5TTO	0,53	0,51
1TTO	1,04	1,02
1,5TTO	1,52	1,51
2TTO	2,01	1,98
5TTO	4,88	5,05
7,5TTO	7,43	7,48

II.2.2. Caractérisation morphologique

Les matériaux obtenus après traitement thermique ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie électronique à transmission (MET). Ceci a permis d'évaluer l'influence du taux de dopage sur la structure et la morphologie des matériaux synthétisés.

La Figure III.4 présente les images MEB des nanofibres obtenues par électrofilage d'oxyde d'étain dopé au tantale pour des teneurs comprises entre 0,5 % atomique et 7,5 % atomique, après calcination à 600 °C.

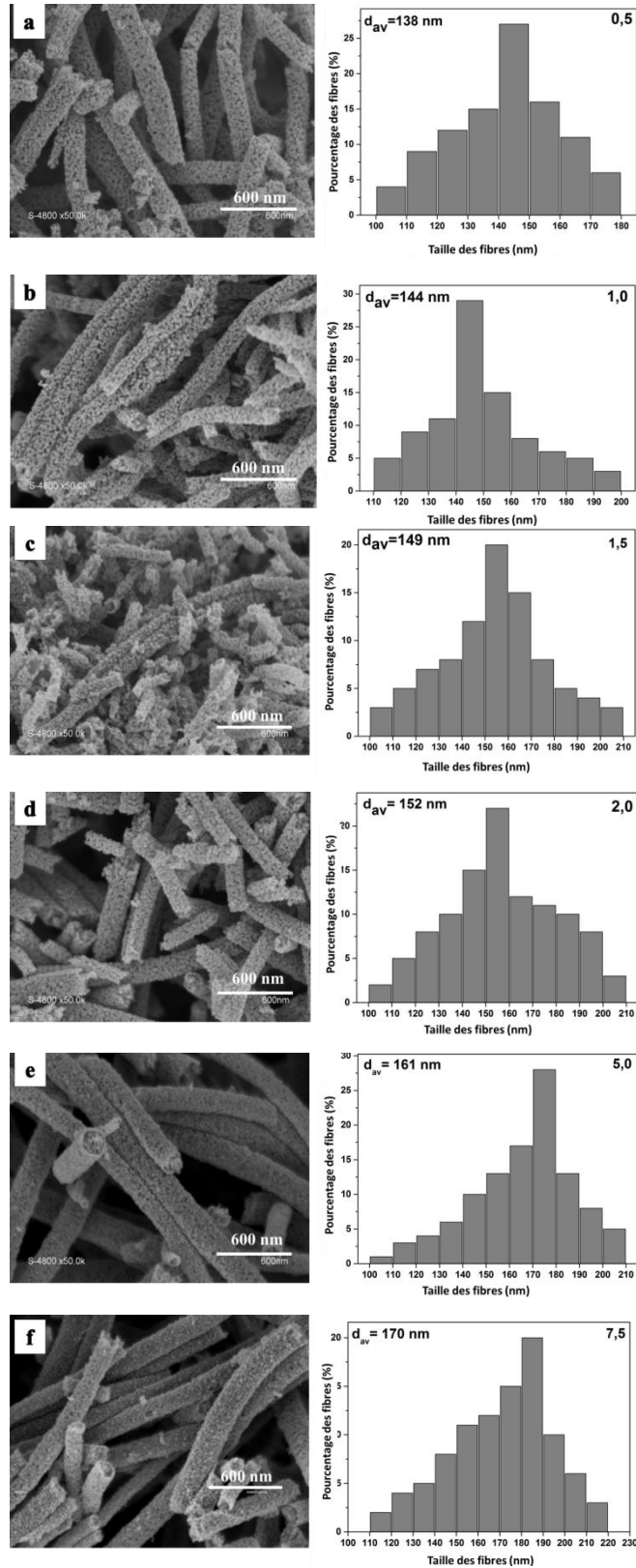


Figure III.4. Clichés MEB et histogrammes de distribution des diamètres correspondant pour les différents matériaux TTO avec taux de dopage : a) 0,5 ; b) 1 ; c) 1,5 ; d) 2 ; e) 5 ; f) 7,5 % atomique.

Ces matériaux ont une morphologie de type « fibre dans les tubes » bien évidente quand le pourcentage de dopage est compris entre 0,5 et 1,5 % atomique, cette morphologie évolue pour les dopages supérieurs en une fibre solide qui garde la structure de type cœur-coquille. L'obtention de ces fibres dans les tubes a déjà été reportée et interprétée pour d'autres dopants de SnO₂ [277,278]. Dans la littérature deux principaux mécanismes permettant la formation des nanofibres de structures creuses durant le processus du traitement thermique [279] sont reportés. Le premier est basé sur la décomposition du polymère porteur [280,281] qui entraîne une libération de dioxyde de carbone et qui par conséquent affecte la morphologie des fibres. Le deuxième mécanisme repose sur l'effet Kirkendall [282–284] et conduit à la diffusion de molécules de SnCl₂ à la surface de la fibre. Quand on augmente la vitesse de chauffage, on obtient des fibres creuses et ce du fait de la décomposition plus rapide des polymères utilisés. La concentration des précurseurs utilisés peut aussi affecter la morphologie des fibres [263,285]. Le diamètre moyen de ces nanofibres augmente de façon progressive de 138 nm à 170 nm (Figure III.4) avec l'augmentation du taux de dopage.

Les nanofibres obtenues par électrofilage d'oxyde d'étain dopé au tantale pour des teneurs comprises entre 0,5 et 7,5 % atomique ont été également observées par MET (Figure III.5). Les fibres de 0,5TTO sont constituées de nanoparticules (grains) ayant une taille moyenne de 19 nm. En augmentant le % atomique de dopant (7,5TTO), cette taille diminue jusqu'à 8 nm. Cet effet a déjà été reporté pour des oxydes métalliques dopés avec des ions aliovalents et est attribuée à l'effet inhibiteur du dopant vis-à-vis de la croissance des grains [277,278,286].

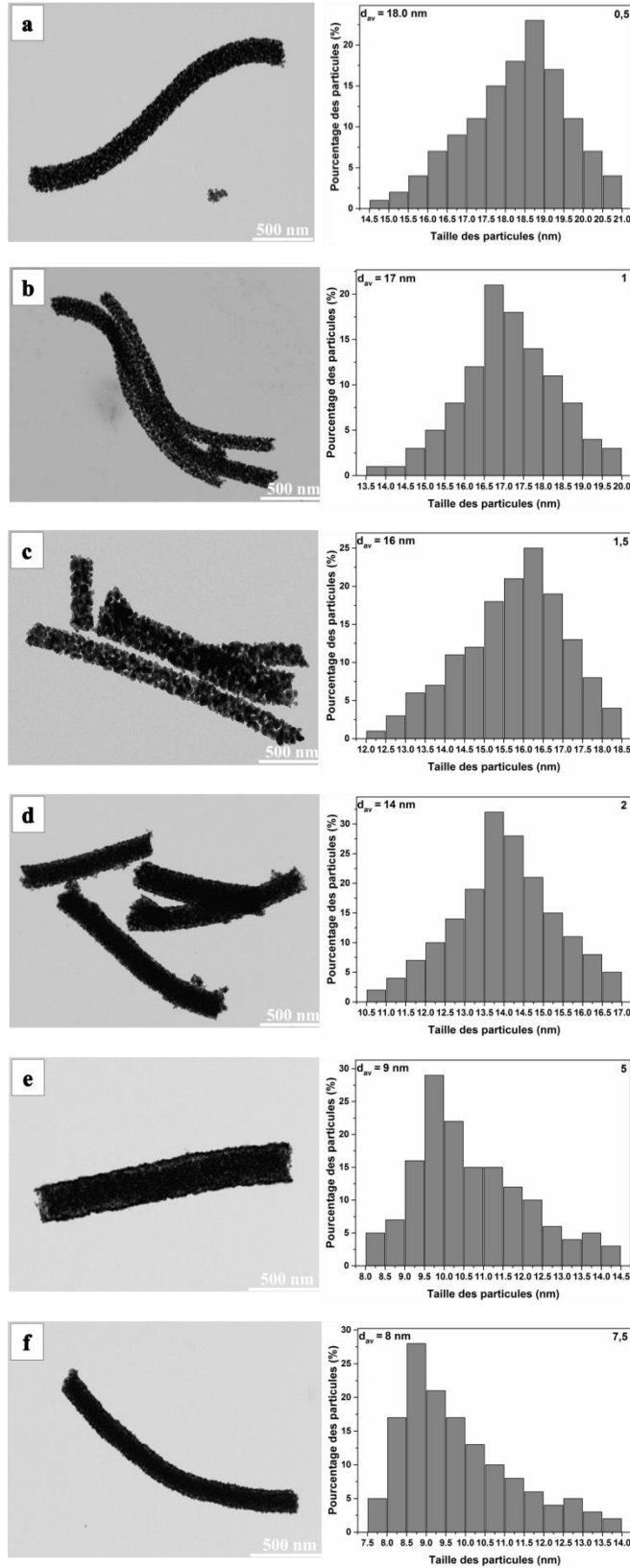


Figure III.5. Clichés MET et histogrammes de distribution des tailles des grains pour les différents matériaux TTO avec différents taux de dopage : a) 0,5 ; b) 1 ; c) 1,5 ; d) 2 ; e) 5 ; f) 7,5 % atomique.

Pour résumer, l'augmentation du % atomique de tantale dans les fibres d'oxyde d'étain engendre l'augmentation de leur diamètre et la diminution de tailles des particules qui les composent. La Figure III.6 schématise cette tendance observée.

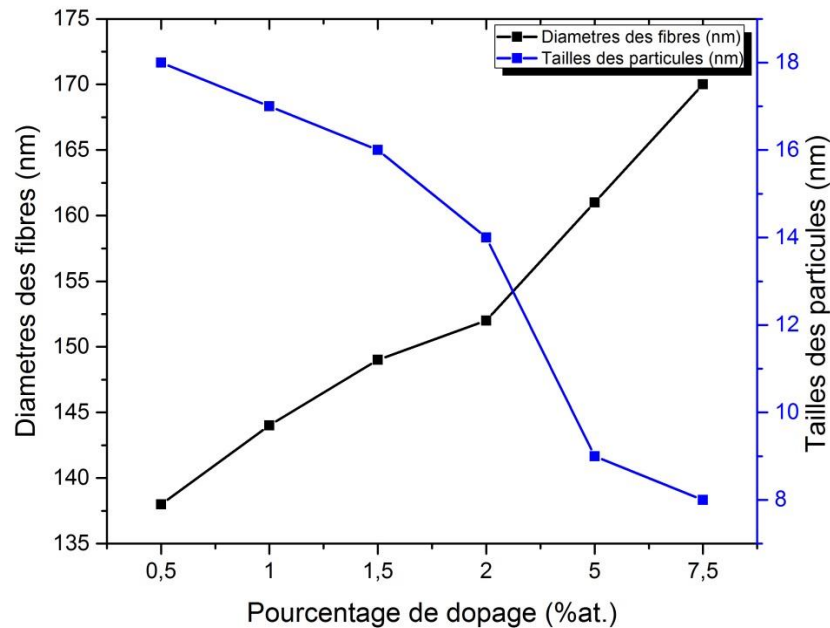


Figure III.6. Evolution des diamètres des fibres et de la taille des particules déterminés par microscopies électroniques en fonction du taux de dopage en Ta dans les nanofibres de SnO₂.

II.2.3. Caractérisation structurale

Pour déterminer la structure cristalline des matériaux Ta-SnO₂ synthétisés, des caractérisations par diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées. Les diffractogrammes correspondants sont représentés en Figure III.7.a. Les positions des pics sont presque identiques pour tous les matériaux électrofilés quel que soit le % atomique de dopant de 0 à 7,5 % atomique. La structure des matériaux à base de SnO₂ est la cassitérite rutile tétragonale P42/mnm (JCPDS 41-1445). Ces résultats indiquent que même pour des concentrations en dopants élevées (7,5 % atomique), aucun pic de diffraction de phases oxyde ou métallique de tantale n'est détecté. Ceci confirme qu'il s'agit bien d'un dopage et les ions Ta⁵⁺ ont remplacé les ions Sn⁴⁺ dans le réseau cristallin. Le choix de ce dopant avait en effet été fait en tenant compte de la proximité des rayons atomiques de Ta⁵⁺ et Sn⁴⁺ (respectivement, 0,64 et 0,69 Å) [274].

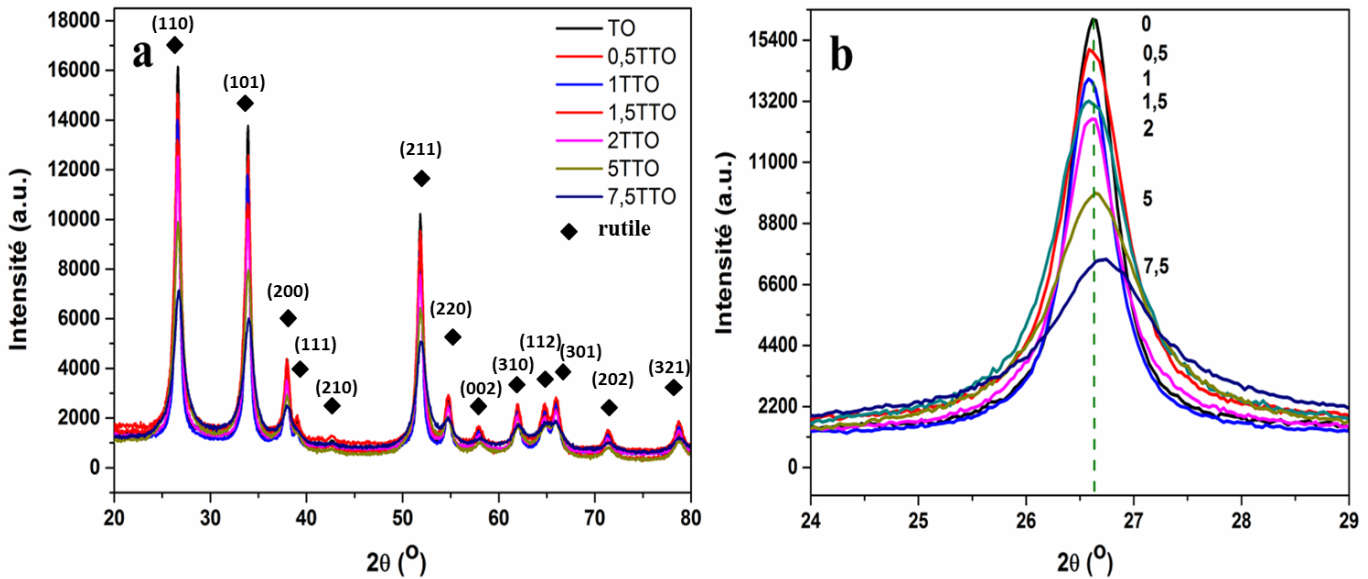


Figure III.7. Diffractogrammes de nanofibres d'oxyde d'étain non dopé (*tin oxide*, TO) et dopés à différents pourcentages de dopage compris entre 0,5 et 7,5 % atomique (indiqués en Figure).

L'introduction du tantale dans la structure de SnO_2 modifie légèrement les distances interatomiques. Comme mis en évidence en Figure III.7.b, les pics de diffraction se déplacent légèrement vers les petits angles quand le taux de dopage augmente. A partir de la valeur de 5 % atomique, ils retrouvent ensuite leur position initiale. Comme il a déjà été montré pour des matériaux SnO_2 dopés au Va [287] et au Ta [288], ceci indique que l'introduction de l'ion tantale pour des % atomique compris entre 0,5 et 5 % atomique modifie les distances entre les différents plans cristallins en déformant ou distordant la structure cristalline de SnO_2 .

L'analyse DRX montre aussi que le dopage par le Ta sur les nanofibres de SnO_2 affecte également la taille des cristallites qui les composent. En effet, l'augmentation de la concentration atomique du tantale conduit à des pics de diffraction moins intenses et plus larges, ce qui est relié à la diminution de la taille moyenne des cristallites, qui a été estimée par l'équation de Scherrer. Cette taille moyenne varie de 19,4 nm pour l'oxyde non dopé électrofilé (*tin oxide*, TO) à 8,7 nm pour 7,5TTO (Tableau III.2). Ces résultats sont liés à l'effet inhibiteur du Ta sur la croissance des grains d'oxyde d'étain et sont en accord avec les résultats de MET présentés précédemment (Tableau III.2).

Tableau III.2. Taille moyenne des cristallites dans les nanofibres de SnO₂ déterminée par DRX et MET en fonction du % atomique de tantale.

Échantillon	Taille moyenne des cristallites (nm)	
	DRX	MET
TO	19,4	20
0,5TTO	18,6	18
1TTO	17,6	17
1,5TTO	16,3	16
2TTO	14,7	14
5TTO	9,9	9
7,5TTO	8,7	9

Afin d'étudier l'effet de dopage par du Ta sur la structure rutile de SnO₂, des analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées. Les spectres Raman de SnO₂ pur et dopé au Ta sont présentés sur la Figure III.8. Aucun mode actif correspondant à Ta₂O₅ n'a été détecté dans les échantillons [289,290], ce qui confirme les résultats de DRX décrits précédemment : même à des niveaux élevés de dopage, les ions tantale remplacent les ions étain dans la structure rutile de SnO₂.

Dans tous les échantillons préparés, ainsi que dans SnO₂ non dopé, on observe des bandes à 630,3 et 772,3 cm⁻¹ qui peuvent être attribuées aux modes fondamentaux A_{1g} et B_{2g} de la structure tétragonale rutile de SnO₂ [291–298]. Les modes fondamentaux E_g à 470,6 cm⁻¹ devraient également être présents mais superposés à différents modes Raman. De plus, en raison de la structure SnO₂ déficiente en oxygène, qui sera justifiée par l'analyse XPS ci-dessous, les modes interdits de Raman apparaissent à 250,7(*1) et 304,8(*1), 349,3(*2), 435,1(*3), 505,6(*4), 543,9(*5), 585,6(*6) et 691,6(*7) cm⁻¹, ils correspondent à E_uTO(*1) (mode des phonons optiques transversaux), E_uLO(*2) (mode des phonons optiques longitudinaux) A_{2u}TO(*4), B_{1u}(*5), A_{2g}(*6) et A_{2u}LO(*7), auxquels sont affectés les défauts de surface et le

désordre dans le matériau [291–298]. Quand la concentration atomique du tantale augmente, le mode A_{1g} passe à une fréquence plus basse ainsi que les modes B_{2g} . Ces résultats sont en accord avec ceux publiés par Dieguez 2001 [293] et Singh 2017 [298], indiquant que le décalage vers le plus faible énergie est lié à l'effet de confinement des phonons lié aux tailles réduites de nanoparticules. Une tendance similaire a été observée pour les modes interdits de Raman (E_u TO, E_u LO et A_{2u} LO), un décalage vers un nombre d'onde inférieur a été observé avec l'augmentation de la concentration de l'agent dopant. Cependant, à une concentration de dopage supérieure à 5 % atomique, tous les modes actifs commencent non seulement à retourner à leur position initiale malgré la faible taille des nanoparticules, mais on observe aussi une réduction de la proportion des modes Raman interdits liés à la structure rutile déformée. On peut également noter une contribution plus élevée des modes actifs E_u , A_{2u} , B_{1u} et A_{2g} , pour une concentration en tantale de 1 % atomique. En général, on observe donc une déformation progressive de la structure et des distances de liaison jusqu'à environ 2 % atomique de Ta dans SnO_2 , alors que pour des teneurs supérieures de dopant la structure revient à celle du matériau non dopé. Ces résultats sont en accord avec les analyses DRX.

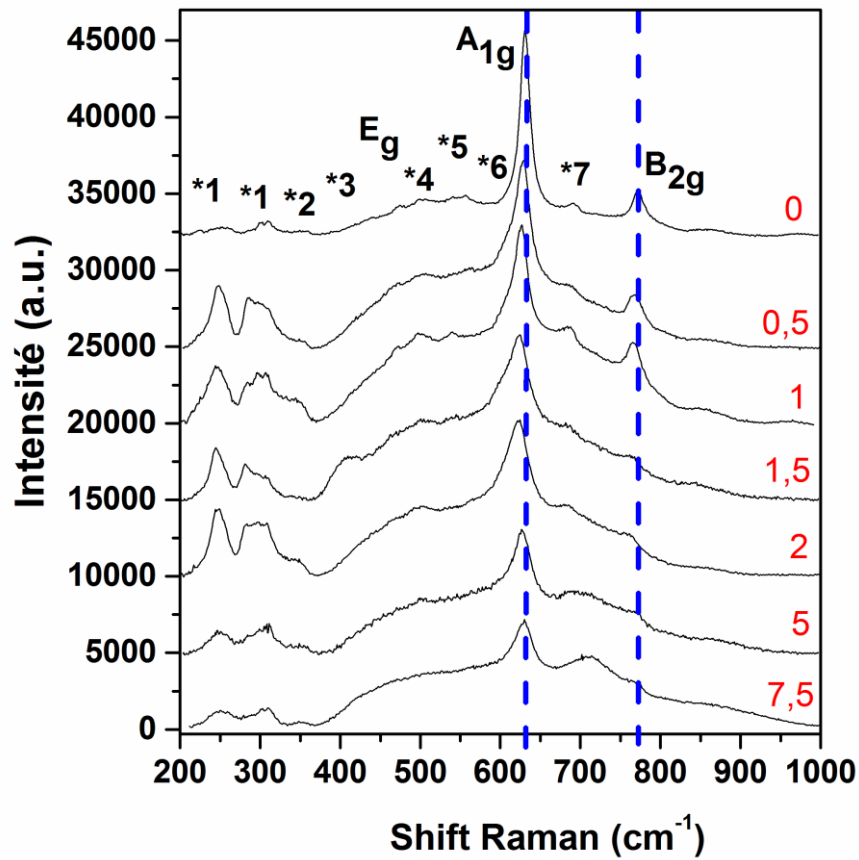


Figure III.8. Spectres Raman pour les nanofibres de SnO₂ non dopé et dopé avec les différents % atomique de Ta indiqués sur la Figure.

II.2.4. Caractérisation texturale

La surface spécifique est une caractéristique cruciale pour un support d'électrocatalyseur, car elle est liée à la dispersion de la phase active et donc à l'activité de l'électrocatalyseur. Des isothermes d'adsorption/désorption d'azote ont été enregistrées sur les fibres de TTO (Figure III.9), afin de déterminer l'influence du taux de Ta sur leur surface spécifique et leur porosité. Ces isothermes présentent une hystérèse dans le domaine de pressions relatives allant de 0,7 à 1,0, ce qui est lié à un comportement de sorption de type-IV selon la classification IUPAC [299], et ce qui indique que les matériaux sont mésoporeux. La surface spécifique des matériaux a été calculée en utilisant l'équation de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [300,301] et la distribution des tailles des pores a été calculée à partir de la branche d'adsorption de l'isotherme d'adsorption/désorption en utilisant la théorie de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (Figure III.10) [302]. Les valeurs de surface spécifique ainsi que le volume et la taille moyens des pores de tous

les échantillons préparés à partir de ces courbes sont reportés dans le Tableau III.4. Une augmentation progressive de la surface spécifique a été observée avec l'augmentation du pourcentage du dopant : de $20 \text{ m}^2/\text{g}$ dans le cas de SnO_2 non dopé [271] on passe à $63 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le taux de dopage de Ta le plus élevé de 7,5 % atomique. Une telle augmentation de la surface est associée à une réduction du volume moyen des pores (de $0,167 \text{ cm}^3/\text{g}$ à $0,109 \text{ cm}^3/\text{g}$) et de la taille moyenne des pores (de 24,1 nm à 12,3 nm) lorsqu'on passe de 0,5 % atomique à 7,5 % atomique de Ta (Figure III.10). La surface développée des nanofibres TTO peut donc être assimilée à la surface entre les nanoparticules qui les composent : cet espace inter-grain augmente avec la diminution de leur taille qui est liée à l'augmentation de la quantité de dopant comme nous l'avons démontré dans les paragraphes précédents. Ceci est tout à fait en accord avec les résultats obtenus par MET et DRX (Figure III.5 et III.7, Tableau III.3). Les tendances observées sont également cohérentes avec des résultats reportés sur des matériaux à base de SnO_2 dopé avec d'autres hétéroatomes (Gd, Eu, Nb, Sb, V) [58,59,64,65,66,49].

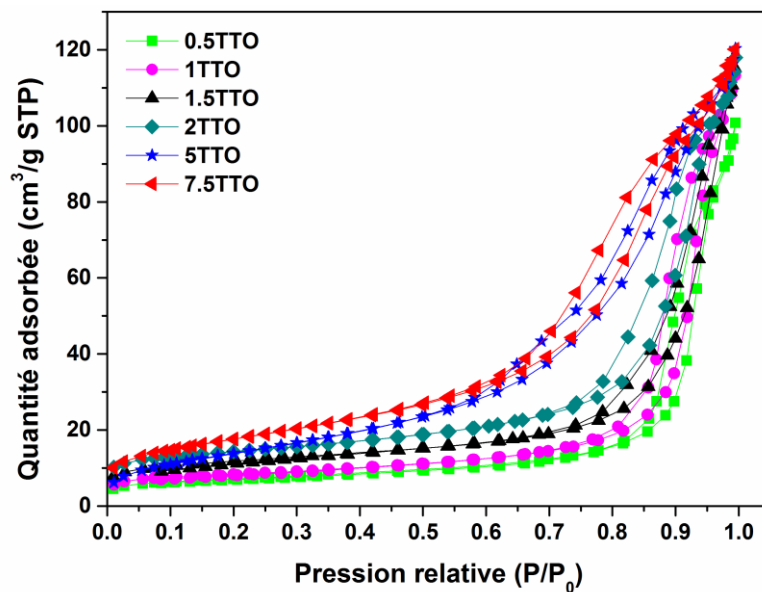


Figure III.9. Isothermes d'adsorption/désorption des matériaux TTO présentant les % atomique de dopant indiqués sur la Figure.

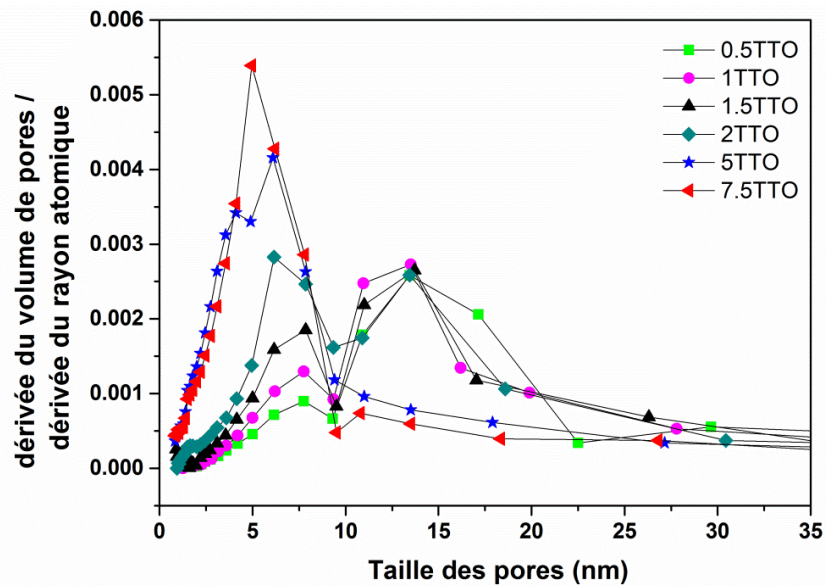


Figure III.10. Distributions de la taille des pores des matériaux TTO présentant les % atomique de dopant indiqués sur la Figure.

Tableau III.3. Valeurs de surface spécifique, volume et taille moyenne des pores obtenues à partir des isothermes d'adsorption/désorption d'azote pour les matériaux TTO.

Échantillon	Surface spécifique (m ² /g)	Volume des pores (cm ³ /g)	Taille des pores(nm)
TO	20 [271]	-	-
0,5TTO	24	0,167	24,1
1TTO	27	0,153	22,9
1,5TTO	30	0,145	21,1
2TTO	32	0,136	19,4
5TTO	58	0,114	13,5
7,5TTO	63	0,109	12,3

II.2.5. Caractérisation de surface

L'état chimique de la surface des nanofibres de SnO₂ dopé au Ta a été étudié en utilisant la spectroscopie des photoélectrons X (XPS). L'analyse a été réalisée sur tous les éléments (Sn, Ta et O) constituant le matériau support. Les Figures III.11.a et III.11.b présentent les spectres XPS des régions dans lesquelles apparaissent les pics correspondant respectivement à Sn3d et Ta4d.

Les énergies de liaison des doublets Sn3d_{5/2} et Sn3d_{3/2} sont situées à 486,6 et 495,0 eV, respectivement pour SnO₂ non dopé. Le dopage de ces matériaux avec du tantale induit un décalage ainsi qu'une augmentation de l'asymétrie de ces pics (Figure III.11.a). L'augmentation de la concentration en tantale jusqu'à 1 % atomique entraîne un décalage des pics de l'ordre de 0,4 eV vers une énergie de liaison plus élevée (respectivement, 487 et 495,4 eV), puis pour des concentrations atomiques supérieures à 1 % atomique, ces pics retournent à leur valeur initiale.

En ce qui concerne les pics de Ta, c'est la région de Ta4f qui est couramment étudiée (à 22-24 eV) à cause de l'intensité élevée des pics. Cependant, en présence de Sn, les pics d'émission de Ta4f sont masqués en raison d'une émission plus forte (environ 25 eV) liée à Sn4s [286,304]. Par conséquent, c'est la ligne d'émission Ta4d qui a été utilisée pour étudier l'état chimique et la teneur en tantale. Les énergies de liaison des doublets Ta4d_{5/2} et Ta4d_{3/2} sont situées respectivement à 230.4 et 242.0 eV (Figure III.11.b). A un pourcentage de dopage de 1 % atomique ces pics subissent un décalage de l'ordre de 0,2 eV.

Pour tous les supports étudiés (Figure III.11), en considérant les énergies de liaison des doublets Sn3d_{5/2}, et Sn3d_{3/2}, et Ta4d_{5/2} et Ta4d_{3/2} et de leur séparation spin-orbite de 8,4 eV et 11,6 eV respectivement, ces pics peuvent être attribués à l'état d'oxydation le plus élevé de Sn, *i.e.* IV [277,305] et de Ta, *i.e.* V [306]. Néanmoins, dans une étude précédemment effectuée au laboratoire sur des matériaux non dopés et dopés au Nb, il a été admis que ces caractéristiques XPS ne suffisent pas, à elles seules, à distinguer les espèces Sn⁴⁺ des espèces Sn²⁺. Cavaliere et *al.* [271] ont conclu en tenant compte du rapport stœchiométrique Sn/O et des spectres Auger que la structure du matériau de SnO₂ comprend également une déficience en oxygène et cela vient de la présence de Sn²⁺ en plus de Sn⁴⁺ à la surface.

Les décalages des pics vers des énergies de liaison plus élevées mis en évidence en figure III.11 (ligne pointillée) sont en accord avec ceux obtenus précédemment par spectroscopie Raman (Figure III.8) et DRX (Figure III.7), et permettent d'émettre l'hypothèse que ce phénomène soit lié à une distorsion de la structure rutile de SnO₂ par introduction de tantale. Des résultats similaires ont déjà reportés lors de l'utilisation de différents agents dopants comme Sb et Nb [248,307].

Les rapports atomiques Ta/Sn calculés par XPS sont présentés dans le tableau III.4, les résultats sont similaires à ceux précédemment obtenus par analyses EDS et XRF (tableau III.2). On pourrait conclure qu'il n'y a pas de confinement de Ta à la surface de SnO₂, et que la même quantité de dopant est présente du centre aux parois des fibres dans les tubes. Au contraire, des analyses EDS/HRTEM avaient montré une ségrégation du dopant à la surface des tubes dans les matériaux Nb-SnO₂ préparés par électrofilage [271], tout comme le comportement électrochimique de Sb-SnO₂ avec relargage du dopant à bas et haut potentiel [273].

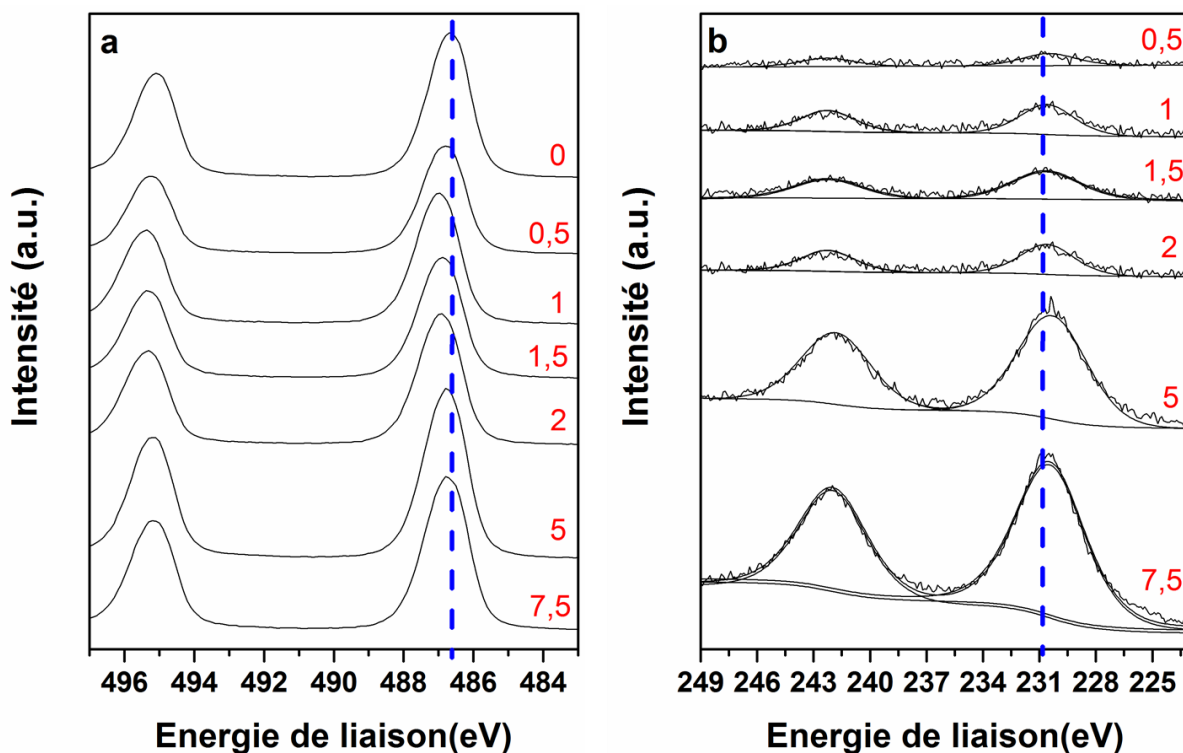


Figure III.11. Spectres XPS des régions a) Sn 3d et b) Ta 4d pour les matériaux TO non dopé et TTO dopés.

Les spectres à haute résolution de la région O1s dans les supports d'électrocatalyseurs non dopés présentent un large pic entre 528 et 535 eV décomposé en deux contributions différentes : le pic à 530,5 eV (bande A) attribué aux ions O^{2-} dans la structure oxyde, et celui à 531,6 eV, attribué à des espèces adsorbées à la surface [308,309], type H_2O , OH ou CO (Figure III.12). On observe à nouveau un décalage vers des énergies de liaison plus élevées lorsque la quantité de tantale augmente jusqu'à 1% atomique, ensuite le pic se décale en sens opposé pour se rapprocher de celui du matériau non dopé. Concernant le rapport atomique O/(Sn + Ta), sa valeur est supérieure à celle du matériau non dopé (O/Sn = 1,25) (Tableau III.4), et elle augmente quand la concentration de tantale augmente, ce qui confirme qu'il y a moins de lacunes d'oxygène dans les nanofibres avec un niveau de dopage plus élevé et ainsi, une réduction des défauts et/ou de la distorsion de la structure rutile de SnO_2 .

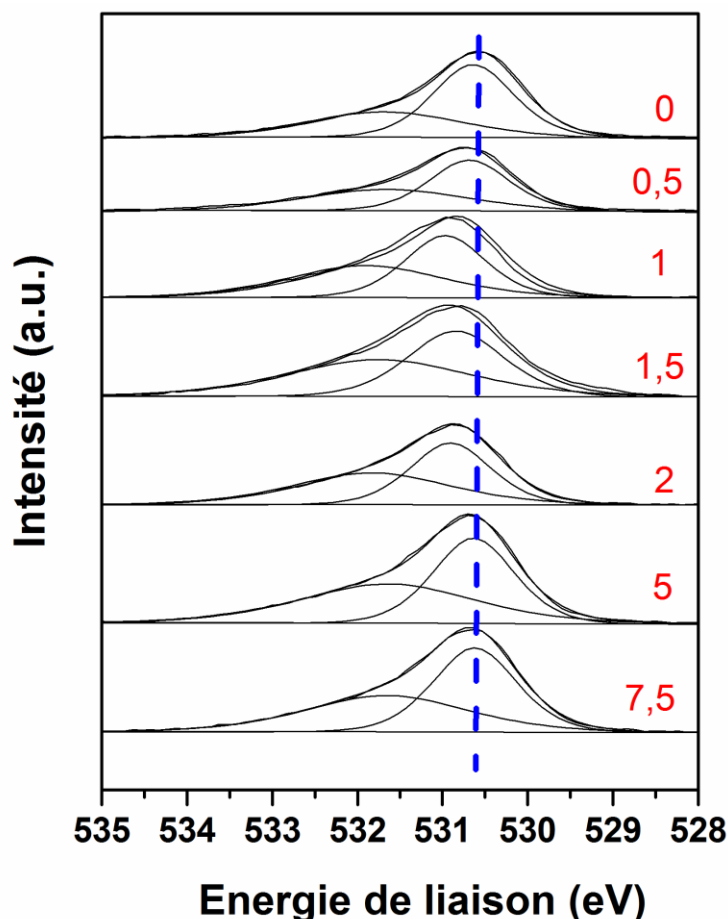


Figure III.12. Spectres XPS à haute résolution de la région O1s pour les matériaux SnO_2 dopés avec les % atomique de Ta indiqués sur la Figure.

Tableau III.4. Rapports atomiques de Ta/Sn et O/(Sn + Ta) obtenus par analyse XPS pour les matériaux SnO₂ électrofilés dopés au Ta.

Échantillon	TO	0,5TTO	1TTO	1,5TTO	2TTO	5TTO	7,5TTO
Ta/Sn	-	0,0054	0,0106	0,0153	0,0199	0,048	0,073
O/(Sn + Ta)	1,25	1,33	1,37	1,40	1,42	1,44	1,45

II.2.6. Mesures de conductivité électronique

La conductivité électronique est une propriété fondamentale pour les matériaux utilisés comme support d'électrocatalyseurs, qui sont au cœur du transfert électronique. Les différents taux de dopage que nous avons utilisés pour les nanofibres de SnO₂ ont pour objectif d'augmenter la valeur de la conductivité qui est relativement faible pour le matériau pur [271], lui-même semi-conducteur.

La conductivité électronique du SnO₂ dopé au Ta a été déterminée à température ambiante à partir de mesures de résistance réalisées dans une cellule de conductivité à 4 pointes en utilisant la méthode de Van der Pauw [96]. Les échantillons ont été analysés sous forme de pastilles, donc une pression a été exercée sur les nanofibres en dénaturant leur morphologie et porosité. Néanmoins, comme montré dans des précédents travaux réalisés au laboratoire, cette mesure *ex situ* de la conductivité est tout à fait cohérente avec les mesures de résistance effectuées par spectrométrie d'impédance sur un assemblage membrane-électrode comportant les supports oxydes à la cathode [310].

Comme il est montré sur la Figure III.13, le matériau SnO₂ non dopé présente une conductivité électronique faible de 0,0011 S/cm. Cette valeur augmente pour atteindre un maximum à 0,09 S/cm pour un dopage au tantale de 1 % atomique, puis ensuite diminue pour des concentrations croissantes du dopant : pour un dopage de 7,5 % atomique, la conductivité est de 0,009 S/cm. Ces résultats montrent que la conductivité ne dépend pas linéairement du % atomique de tantale, mais qu'il y a un taux de dopage optimal correspondant à sa valeur maximale. Ceci a déjà été observé pour les nanofibres dopées Nb et Sb [200,271]. De plus, la relation entre la conductivité électronique et le taux de dopage est en accord avec la distorsion de

la structure rutile mentionnée dans les paragraphes précédents. En effet, la conductivité la plus élevée est obtenue pour 1TTO qui présente également (1) des pics DRX décalés aux petits angles (2) des modes Raman interdits, (3) un décalage des pics de Sn3d, Ta4d, O1s vers les énergies de liaison plus élevées. La valeur de conductivité obtenue pour 1 TTO est comprise entre celles de 5 % atomique de Nb-SnO₂ (0,02 S/cm) [271] et de 10 % atomique de Sb-SnO₂ (1,02 S/cm) [200] obtenues précédemment dans le laboratoire.

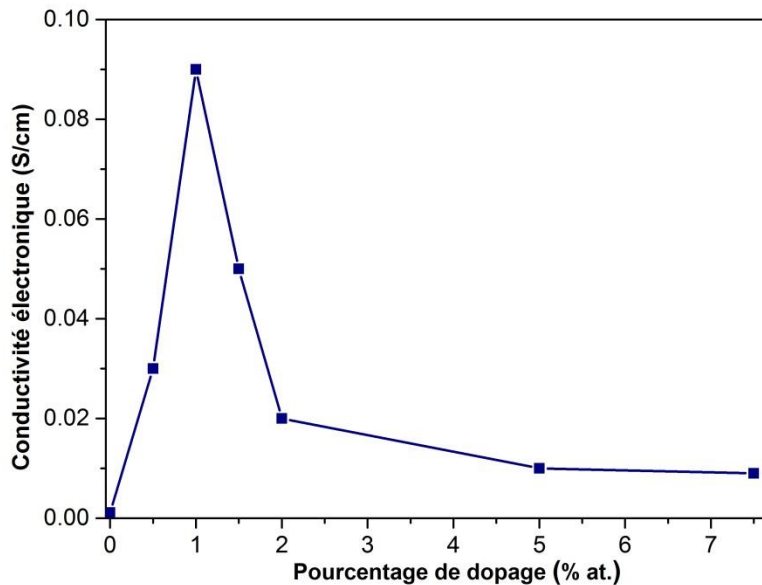


Figure III.13. Conductivité électronique des nanofibres à 25 °C de SnO₂ en fonction du % atomique de tantale.

Des résultats similaires ont été obtenus par Worsdale et *al.* [311], qui ont obtenu la conductivité maximale de films minces à base d'oxyde d'étain pour un dopage à hauteur de 1 % atomique de tantale. Ce résultat s'explique par la solubilité limitée du dopant suite à la compétition thermodynamique avec les oxydes ternaires ainsi que la localisation des électrons au centre du Ta ce qui entraîne une distorsion de type Jahn-Teller. Weidner et *al.* [307] ont mesuré la conductivité électronique maximale pour des films de SnO₂ dopés avec 1-2 % atomique et ils ont conclu qu'il existe une relation entre les propriétés électriques de ces films, la stœchiométrie de l'oxygène et la microstructure du matériau. Ils ont suggéré que non seulement le transport électronique est influencé par la densité et la structure électronique des joints de grains (quel que soit le type du dopage), mais également par la stœchiométrie de l'oxygène. En accord avec les résultats obtenus par XPS pour les spectres O1s, ils ont conclu que dans le cas où la quantité

d'oxygène est faible, une phase SnO isolante peut se former entre les grains de SnO₂, tandis que l'incorporation d'une quantité importante en oxygène semble conduire à une augmentation de la barrière du joint de grain suite à une augmentation du moment dipolaire à l'interface. Dans le cas de films, il convient de souligner que la conductivité de SnO₂ dépend toujours du substrat, de la technique de dépôt et des conditions de traitement. Les conductivités les plus élevées en SnO₂ dopé au Ta ont été obtenues [312] par pulvérisation magnétron réactive de couches minces à température ambiante. Nos échantillons ont été préparés par électrofilage et traités à des températures de 600 °C.

Pour conclure, la conductivité électronique la plus élevée des échantillons à base de TTO préparés au cours de cette thèse a été mesurée pour 1TTO. La valeur mesurée (0,09 S/cm) est supérieure à celle obtenue pour les mêmes fibres dopées avec Nb (0,02 S/cm), qui s'étaient révélées être des supports très stables mais avec une résistance électronique non négligeable. Si les nanofibres dopées avec Sb sont très conductrices (1,02 S/cm, du même ordre de grandeur que celle du carbone), leur stabilité à bas potentiel est plutôt faible [200]. La valeur obtenue pour 1TTO est donc encourageante, mais une étude de l'activité et de la stabilité électrochimique après dépôt de nanoparticules de Pt (chapitre IV) est nécessaire pour valider son utilisation en tant que support d'électrocatalyseur.

II.2.7. Analyse de stabilité électrochimique

Afin d'évaluer la résistance à la corrosion du support TTO de catalyseur, des mesures de chronoampérométrie à différents potentiels ont été effectuées pour 1TTO. Afin de quantifier et détecter la perte éventuelle des éléments au cours du processus, la composition chimique de 20 ml de solution récupérée à chaque potentiel a été analysée. En particulier, les traces des éléments composant le matériau de support du catalyseur (Ta et Sn) ont été analysées par ICP-MS (en analysant l'électrolyte HCL0₄) et les résultats sont illustrés sur la Figure III.14.

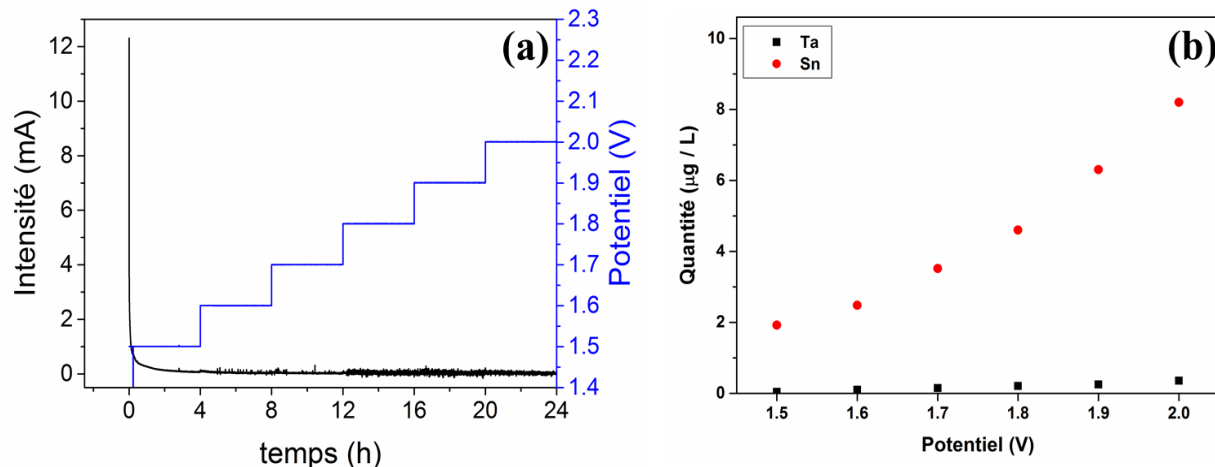


Figure III.14. Etude de stabilité du support TTO par ICP-MS.

Pour une polarisation à 1,6 V/RHE, on relargue 0,1 µg/L de Ta et 2,48 µg/L de Sn. A ce même potentiel, Jiménez-Morales et *al.* [273] ont montré pour 10 % Sb-SnO₂ un relargage de 5,5 µg/L de Sb et 22,6 µg/L pour Sn, ce qui démontre une meilleure stabilité de l'oxyde dopé au tantale. L'instabilité de Sb-SnO₂ et de son homologue catalysé au Pt est due à la ségrégation de l'antimoine à la surface de l'oxyde (qui entraîne sa dissolution [313]), ce qui n'a pas été observé pour TTO. Pour une polarisation à 2 V/RHE on relargue 0,36 µg/L de Ta et 8,2 µg/L d'étain. Encore une fois la quantité de Ta est plus faible de celle détectée pour les nanofibres de SnO₂ dopées à l'antimoine ayant subi le même traitement électrochimique (7,1 µg/L pour un relargage de 2,5 µg/L de Sn) [273]. En général, une stabilité à la corrosion significative a été démontrée même à très haut potentiel (2 V/RHE), ce qui pourrait ouvrir des perspectives d'utilisation de ces supports dans l'électrolyse de l'eau (support d'IrO₂ pour la réaction d'évolution de l'oxygène).

III. Conclusion

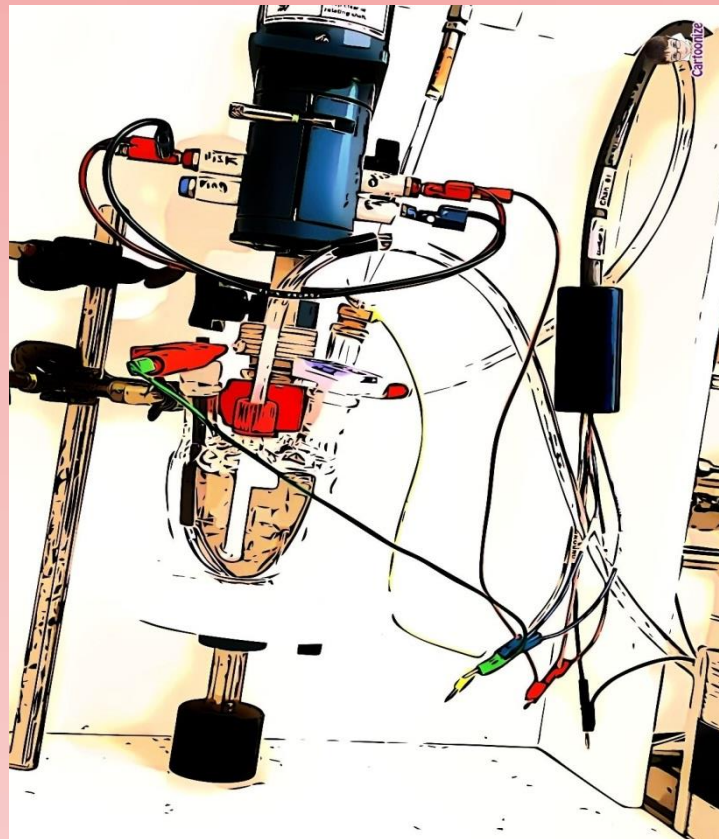
Les matériaux d'oxyde d'étain dopés au Ta ont été préparés par électrofilage en donnant lieu à une morphologie de « fibres dans les tubes », déjà observée avec d'autres dopants (Nb, Sb) [200,271]. Des caractérisations de la morphologie et de diverses propriétés physico-chimiques ont été effectuées en fonction de taux de dopage allant de 0,5 à 7,5 % atomique. L'addition de 1% atomique de Ta a conduit à une valeur maximale de la conductivité électrique (de 0,01 S/cm pour TO pur à 0,09 S/cm pour 1TTO), qui a été attribuée à la distorsion de la structure rutile, également détectée par DRX, spectroscopies Raman et XPS. L'augmentation du % atomique en

Ta conduit à l'augmentation de la taille des nanofibres, à la diminution de la taille des grains qui les composent et à l'augmentation de leur surface spécifique. De plus, la stabilité à la corrosion de 1TTO a été évaluée à haut potentiel, montrant un relargage du dopant inférieur à celui observé par le même matériau dopé au Sb. L'échantillon avec 1TTO ayant la conductivité la plus élevée et une surface spécifique suffisante ($27 \text{ m}^2/\text{g}$) a été utilisé comme support pour le dépôt de nanocatalyseurs de Pt, tout comme les autres matériaux à base de TTO pour comparaison. La préparation de ces matériaux et leur caractérisation physico-chimique et électrochimique sont présentées dans le chapitre IV.



Chapitre IV

Synthèse et caractérisation physico-chimique et électrochimique de Pt/TTO





Résumé

Des nanoparticules de Pt ont été synthétisées en utilisant le procédé polyol assisté par les micro-ondes et déposées sur les nanofibres d'oxyde d'étain présentant différents taux de tantale. L'activité électrochimique et la stabilité des électrocatalyseurs Pt/TTO ainsi obtenus ont été évaluées en utilisant une électrode tournante (RDE) et comparées avec celles d'un catalyseur Pt/C commercial.



I. Introduction

Au laboratoire AIME des nanofibres de SnO₂ dopé au niobium et à l'antimoine ont déjà été utilisées comme supports de nanoparticules de Pt [248,271]. Ces matériaux se sont révélés actifs vis-à-vis de la réduction de l'oxygène et stables à la corrosion à haut potentiel. Néanmoins, Pt/Nb-SnO₂ présente une électroactivité peu élevée (activité massique à 0,9 V/RHE = 200 A/g) attribuable à la faible conductivité électrique du support, alors que Pt/Sb-SnO₂ est plus actif (activité massique = 270 A/g), mais peu stable à bas potentiel, avec relargage significatif d'antimoine. L'objectif de ce travail est d'évaluer l'activité électrocatalytique et la stabilité électrochimique de Pt/Ta-SnO₂ (Pt/TTO). Pour cela, des nanoparticules de Pt ont été préparées en utilisant la méthode polyol assistée par les micro-ondes et déposées sur ces supports à hauteur de 30 % massique. Cela permet une comparaison avec les électrocatalyseurs déjà élaborés au laboratoire comportant les mêmes types et teneur de particules de platine. En perspective, nous envisageons d'appliquer les mêmes techniques de dépôt détaillées au chapitre II pour obtenir des films minces de métal autour des nanofibres de TTO.

La méthode polyol [314–317] permet d'obtenir des nanoparticules métalliques par réduction de sels métalliques en utilisant l'éthylène glycol (EG) qui joue en même temps le rôle de solvant, d'agent réducteur et d'agent stabilisant pour les particules métalliques. Contrairement à d'autres agents stabilisants, il peut être facilement éliminé à basse température.

L'éthylène glycol peut être oxydé en aldéhydes en présence d'un sel métallique dans la réaction, puis en acides glycolique et oxalique. À pH élevé, l'acide glycolique se dissocie et se présente sous forme d'anion glycolate, qui stabilise les nanoparticules de Pt en formant un complexe de type chélate *via* des groupes carboxyle [77]. La taille des particules métalliques dépend fortement de la concentration de l'anion glycolate dans la solution. Par conséquent, le pH de la solution, la concentration en précurseur, la température et la durée de la réaction ont également une influence majeure sur le diamètre des particules. Le reflux habituel à 160 °C pendant 3 h conduit à des particules de 2 à 4 nm pour un pH initial supérieur à 11 [78]. Ce diamètre est assez proche de la taille optimale pour les catalyseurs ORR en milieu acide.

Pour un diamètre de particules de 3,5 nm [318] des études de Sattler et Ross [318] et Peuckert [23] ont montré une activité maximale de 400 A/g à 0,9 V/RHE ainsi qu'une surface électrochimique élevée de l'ordre de 80 m²/g_{Pt} (dans l'électrolyte d'acide phosphorique). Cependant, d'autres recherches effectuées par Takasu [319] ont mis en évidence un plateau dans l'activité electrocatalytique de particules avec des diamètres compris entre 2 et 4,5 nm. Watanabe [320], Bregoli [321] et Bett [322] ont montré que l'électroactivité de réduction de l'oxygène augmente avec la diminution de la taille des particules (avec une activité massique de 160 A/g à 0,85 V/RHE et une ECSA de 200 m²/g_{Pt} obtenus pour une diamètre de particule de 1,4 nm dans l'électrolyte d'acide sulfurique) [320], par contre, des diamètres inférieurs à 2 nm entraînent une durabilité faible en raison de l'agglomération [323].

Récemment, Lebègue et *al.* [156] ont développé une méthode polyol plus rapide basée sur la réaction d'activation par impulsion des micro-ondes, qui permet d'économiser de l'énergie et du temps de préparation (passage de 2h à 40 min) pour synthétiser un catalyseur Pt/C monodispersé ayant un taille moyenne de 2,5 nm, conduisant à une surface électrochimique élevée (74 m²/g_{Pt}). En plus de la réduction des temps de synthèse, l'assistance des micro-ondes permet une nucléation homogène et une croissance uniforme des nanoparticules ce qui amène à une distribution de taille étroite. Tsuji et *al.* [79] ont également démontré l'efficacité énergétique, le gain de temps de préparation, ainsi que l'uniformité du chauffage dans tout le volume de solvant (pas de convection thermique) et la simplicité de mise en œuvre de la synthèse assistée par les micro-ondes. La méthode polyol assistée par les micro-ondes a été largement employée au laboratoire pour préparer des nanoparticules de Pt qui ont été déposées sur divers supports [80,262,324]. En particulier, comme déjà mentionné, des fibres de SnO₂ dopées au Nb et Sb ont été catalysées par ces NPs de Pt, montrant une dispersion homogène et des diamètres moyens de l'ordre de 2,4 nm [200,271].

Pour ces raisons, nous avons choisi cette technique pour synthétiser les nanocatalyseurs à déposer sur les supports Ta-SnO₂ élaborés par électrofilage avec différents taux de dopant (chapitre III). Ce chapitre porte sur la caractérisation des matériaux Pt/TTO ainsi obtenus par différentes techniques physico-chimiques ainsi que l'étude de leur comportement electrocatalytique vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène.

II. Synthèse de Pt/Ta-SnO₂

Des nanoparticules de platine ont été synthétisées par la méthode polyol assistée par les micro-ondes [248,271] puis déposées sur les fibres de Ta-SnO₂ avec des taux de dopant entre 0,5 et 7,5 % atomique dans le but d'étudier l'effet du support sur leur stabilité et activité électrocatalytique. Le protocole utilisé est celui développé au laboratoire AIME (Figure IV.1) [271].

1) H₂PtCl₆ + EG
2) Dégazage sous N₂
3) pH=11,2 (NaOH dans EG)
4) Irradiation micro-ondes (165 ° C, 4', 160 W)
5) pH=2 (H₂SO₄ dans EG) + TTO
6) Bac Ultrasons (30 min)
7) Agitation (24h)
8) Filtration (H₂O, EtOH, H₂O)
9) Séchage (80 ° C, 24 h)
10) Traitement thermique (160 ° C, 1h)

Figure IV.1. Schéma du protocole de synthèse de Pt/TTO.

L'acide hexachloroplatinique (H₂PtCl₆ 6H₂O) a été utilisé comme précurseur de platine et a été dissous dans une solution d'éthylène glycol. Ce solvant, qui comme déjà dit joue aussi le rôle de réducteur et stabilisant des nanoparticules de Pt, est sensible à l'irradiation par les micro-ondes en raison de sa constante diélectrique élevée ($\epsilon = 41,2$) [325]. Ensuite, le pH de la solution a été ajusté à 11,2 avec de NaOH: dans des conditions aussi basiques la forme glycolate est prédominante. Cet anion peut ainsi stabiliser les nanoparticules en formant des complexes chélates à la surface du Pt par l'intermédiaire de leurs groupes carboxyliques [326]. La solution a

été irradiée par les micro-ondes en donnant lieu en seulement quatre minutes à une suspension de nanoparticules de Pt.

La charge de surface des nanofibres de Ta-SnO₂ et des nanoparticules de Pt a été mesurée en fonction du pH (Figure IV.2), afin de déterminer le pH optimal favorisant l'adsorption des nanoparticules métalliques à la surface du support oxyde. Les interactions seront favorisées au pH pour lequel le métal et le support ont un potentiel zêta de signe opposé. Les mesures effectuées ont montré que la charge de surface des nanoparticules de platine est négative sur toute la plage de pH, alors que le potentiel zêta de l'oxyde d'étain est positif à pH 2. Par conséquent, après la synthèse des nanoparticules de platine et l'addition du support Ta-SnO₂, de l'acide sulfurique a été ajouté, jusqu'à ce que le pH atteigne la valeur 2.

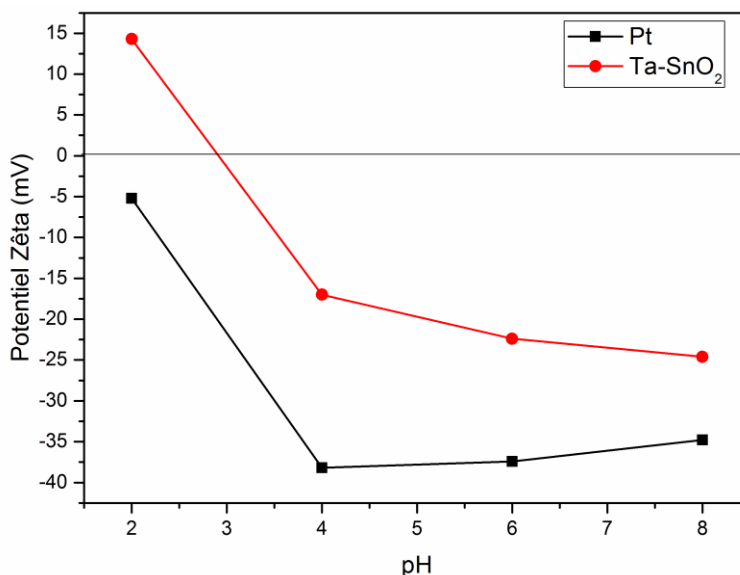


Figure IV.2. Potentiel zêta en fonction du pH pour les nanoparticules de Pt et les fibres de 1TTO.

Ces dernières ont été déposées sur les matériaux de supports Ta-SnO₂ avec différents taux de dopant (chapitre III). Le rapport massique Pt/SnO₂ a été contrôlé pour obtenir des charges en Pt aux alentours de 30 % massique pour tous les électrocatalyseurs. Pour augmenter la stabilité du dépôt et donc les interactions métal/support (attraction électrostatique), le pH a été baissé à 2. Le choix de ce pH a été déterminé suite à des mesures de potentiel zêta (Figure IV.2).

Afin d'éliminer toutes traces d'EG de la surface de Pt, et donc en améliorer l'accessibilité et la surface électrochimiquement active, un traitement thermique supplémentaire a été effectué. Plus de détails sur la procédure de préparation des électrocatalyseurs Pt/TTO sont présentés dans la partie expérimentale (Annexe I –page 202).

Les électrocatalyseurs à base de Pt déposé sur SnO₂ avec différents taux de tantale ont été caractérisés par des nombreuses techniques physico-chimiques : spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS), microscopie électronique à transmission, spectroscopie de fluorescence des rayons X, diffraction des rayons X et spectroscopie des photoélectrons induits par les rayons X et électrochimiques (voltampérométrie). La morphologie, la structure et la composition de ces matériaux ont donc pu être reliées à leur activité électrocatalytique vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène et à leur stabilité à la corrosion à haut potentiel.

Les nanoparticules de Pt ainsi préparées ont également été déposées sur un support carboné conventionnel, le Vulcan XC-72R (Cabot). Ceci a permis de comparer les deux supports catalysés avec les mêmes particules de Pt en spectroscopie des photoélectrons X. D'autres comparaisons ont été effectuées avec un catalyseur Pt/C commercial (Hispec 9100, Pt 57 % massique, Johnson Matthey).

III. Caractérisation physico-chimique de Pt/Ta-SnO₂

III.1. Analyse de la composition

Dans la procédure de dépôt de catalyseur sur supports précédemment décrite, le rapport nanoparticules de platine/TTO et le Pt/C vulcan XC-72R a été contrôlé pour obtenir une charge en Pt de l'ordre de 30 % massique. Afin d'évaluer avec précision cette valeur, des techniques d'analyses élémentaires ont été employées : la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) et la fluorescence des rayons X (XRF).

Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau IV.1. Les charges en Pt sur les différents TTO sont effectivement proches de la valeur nominale, et sont comprises entre 27 et 36 % massique. Le Tableau IV.1 met en évidence que les résultats obtenus avec les deux

techniques sont complètement en accord. La valeur nominale de la charge en platine pour le catalyseur commercial Pt/C_{Hispec 9100} a également été confirmée par XRF (57 % massique). De même, La valeur nominale de la charge en platine pour le catalyseur Pt/C_{Vulcan XC-72R} a également été déterminée par EDS (31 % massique).

Tableau IV.1. Charge en Pt sur les différents supports TTO évaluée par EDS et XRF.

Echantillon	Pt (% massique)	
	EDS	XRF
Pt/0,5TTO	32,5	32,4
Pt/1TTO	34,3	34,3
Pt/1,5TTO	36,2	36,4
Pt/2TTO	30,1	30,3
Pt/5TTO	27,0	26,8
Pt/C _{Hispec9100}	-	56,7 ^a
Pt/C _{Vulcan XC-72R}	31,0	-

^a La même valeur a été aussi déterminée par analyse thermogravimétrique [248].

III.2. Caractérisation morphologique

La morphologie, la taille des nanoparticules de Pt et leur dispersion sur les différents supports TTO ont été évaluées par la microscopie électronique à transmission. Les clichés MET de tous les supports catalysés sont présentés en Figure IV.3. Les nanoparticules de Pt sont dispersées de façon uniforme à la surface des tubes de SnO₂. Leur diamètre moyen est de 3,2 nm. Les histogrammes présentés en Figure IV.3 montrent une distribution gaussienne de ces diamètres et la valeur moyenne calculée pour chaque échantillon (comprise entre 3,0 et 3,2 nm)

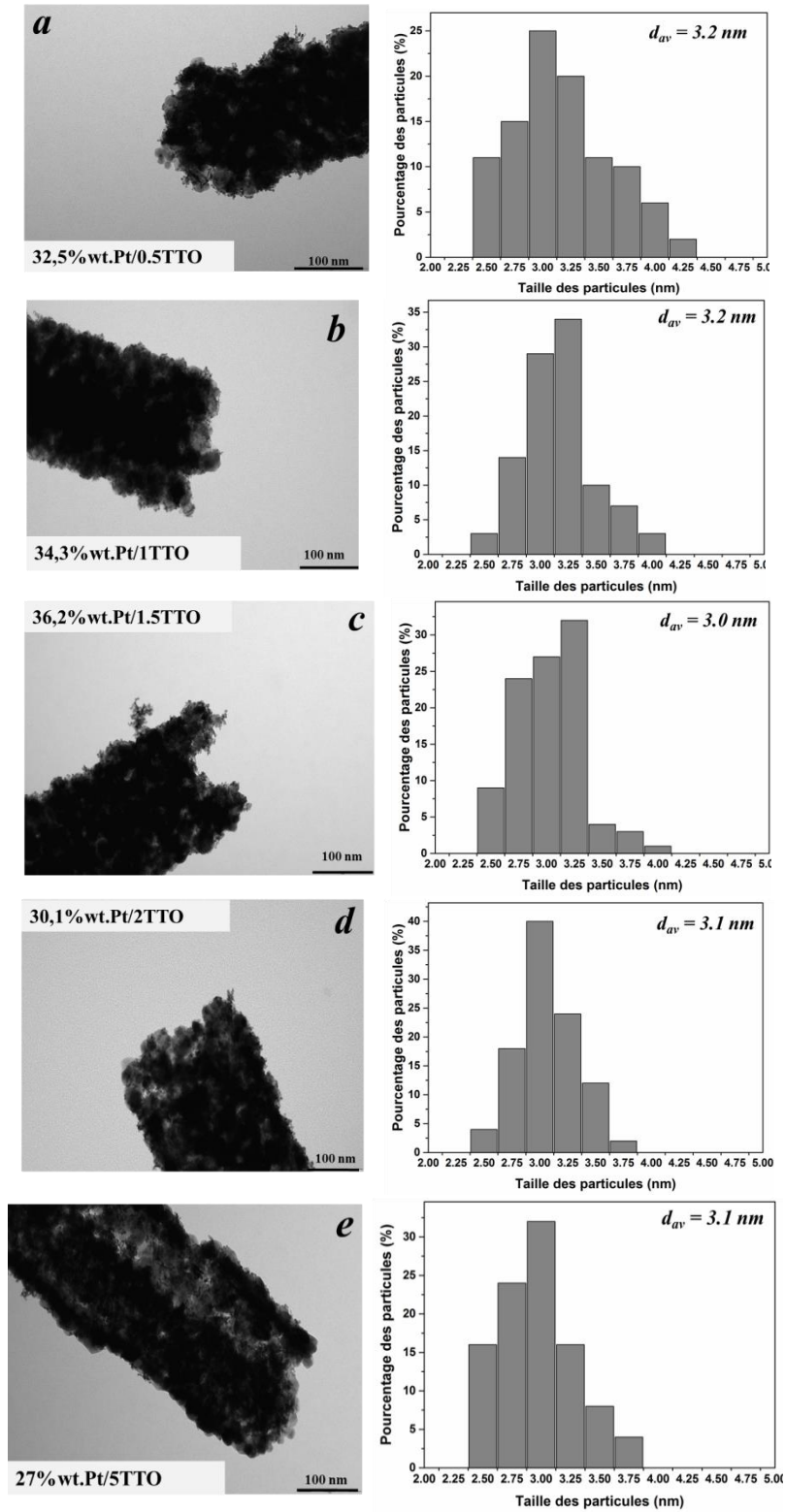


Figure IV.3. Clichés MET de Pt/TTO avec les différents taux de tantale indiqués (à gauche) et histogrammes de distribution des tailles des nanoparticules de Pt correspondants (à droite).

Des images de coupes transversales de Pt/TTO ont également été prises afin d'évaluer la distribution des particules à l'intérieur des tubes. Les clichés en Figure IV.4 démontrent que la surface interne des fibres creuses est accessible aux particules de Pt, ce qui permet une dispersion et charge en Pt accrue. Les nanoparticules de Pt sont réparties uniformément avec une distribution homogène à la fois sur la surface externe et sur la surface interne des tubes.

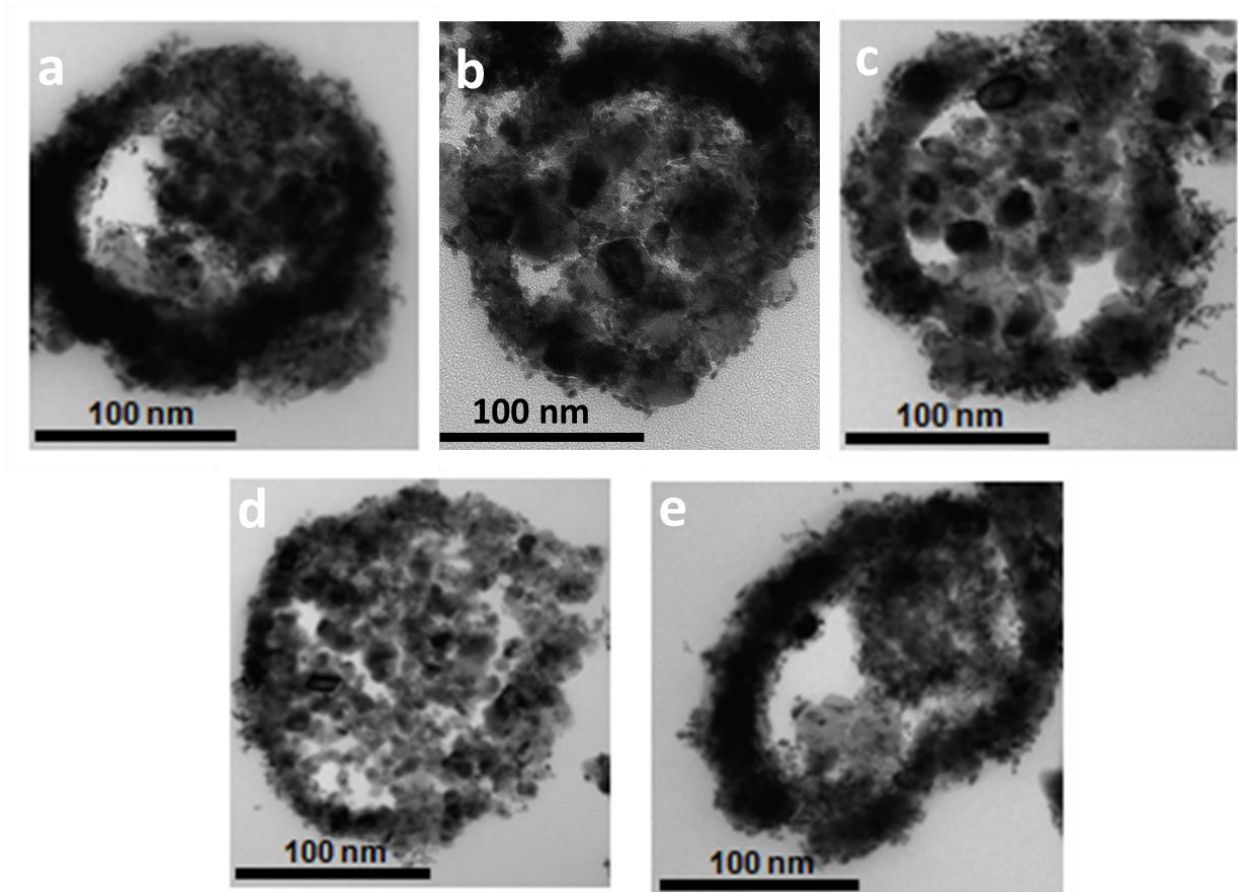


Figure IV.4. Clichés MET de coupes transversales de Pt/TTO : a) 32,5% massique Pt/0,5TTO ; b) 34,3 % massique Pt/1TTO ; c) 36,2% massique Pt/1,5TTO ; d) 30,1% massique Pt/2TTO ; e) 27,0 % massique Pt/5TTO.

III.3. Caractérisation structurale

Afin d'étudier la cristallinité des nanoparticules de platine et la taille de leurs domaines cristallins, des analyses de diffraction de rayons X ont été effectuées. Les diffractogrammes des

matériaux Pt/TTO (Figure IV.5) confirment qu'en plus des pics de diffraction correspondant à la cassitérite tétragonale SnO_2 , des pics de diffraction reliés à la structure cubique à faces centrées de Pt sont présents.

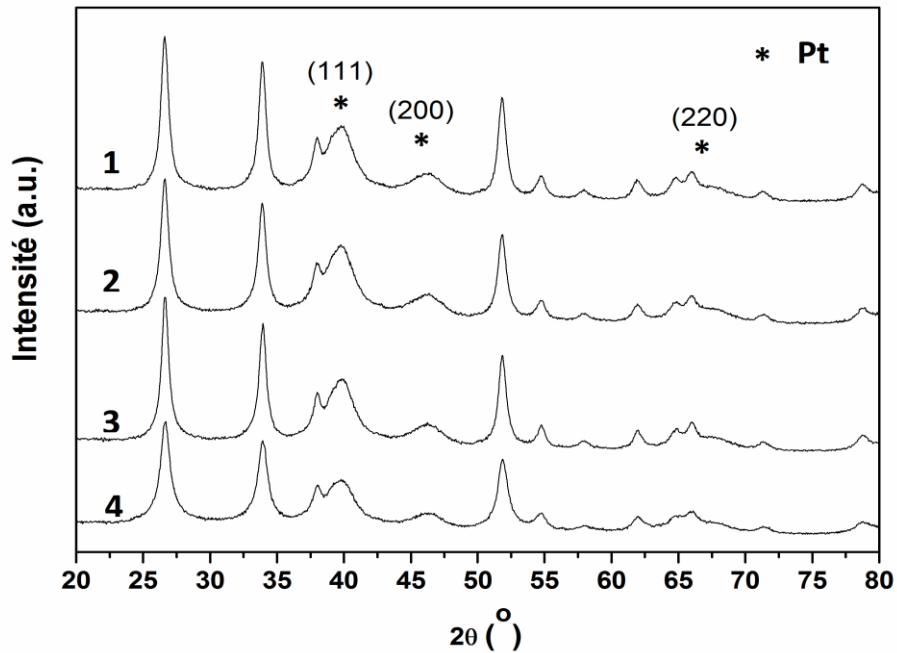


Figure IV.5. Diffractogrammes de Pt/0,5TTO (1), Pt/1,5TTO (2), Pt/2TTO (3) et Pt/5TTO (4).

Afin de différencier les pics de Pt en partie superposés à ceux de TTO, une déconvolution (Figure IV.6 à droite) a été effectuée, permettant de les situer à $39,7^\circ$, $46,2^\circ$ et $67,4^\circ$ (JCPDS 004-0802).

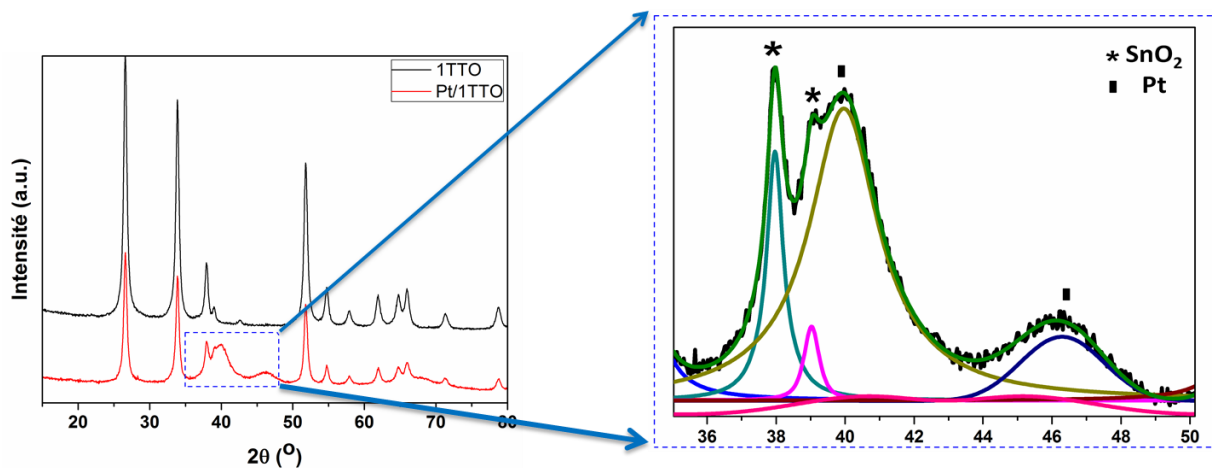


Figure IV.6. Diffractogrammes de 1TTO et Pt/1TTO.

Les tailles moyennes des cristallites de Pt sur SnO₂ dopé Ta ont été déterminés en utilisant l'équation de Scherrer sur le pic de Pt (111) (Tableau IV.2.). Leurs valeurs se situent entre 3,0 et 3,7 pour l'ensemble des matériaux catalysés préparés. Ces résultats sont en accord avec la taille des particules obtenue par MET.

Tableau IV.2. Taille moyenne des cristallites de Pt calculée à partir de la raie 111 des diffractogrammes de Pt/TTO.

Échantillon	Taille moyenne des cristallites de Pt (DRX) (nm)	Taille moyenne des cristallites de Pt (MET) (nm)
Pt/0,5TTO	3,7	3,2
Pt/1TTO	3,0	3,2
Pt/1,5TTO	3,4	3,0
Pt/2TTO	3,6	3,1
Pt/5TTO	3,5	3,1

III.4. Caractérisation de surface

La composition chimique des catalyseurs de Pt supportés sur SnO₂ dopé Ta a été étudiée par la spectroscopie des photoélectrons induits par les rayons X (XPS). L'analyse a été réalisée sur tous les éléments constituant les matériaux (Pt, Ta, Sn et O). En particulier, nous avons comparé les spectres des matériaux catalysés avec ceux des supports seuls, pour évaluer un éventuel transfert de charge entre catalyseur métallique et support oxyde [248,327]. Sur les Figures IV.7 et IV.8 (a et b) sont représentés les spectres XPS des régions Sn3d et Ta4d. En se basant sur l'énergie de liaison des pics, ainsi que sur la séparation spin-orbite, un décalage des pics de Sn et Ta vers des énergies de liaison plus élevées a été constatée pour tous les échantillons suite au dépôt des nanoparticules de Pt. Le décalage maximum a été détecté pour les matériaux Pt/1TTO, étant de 0,4 eV pour Sn et Ta.

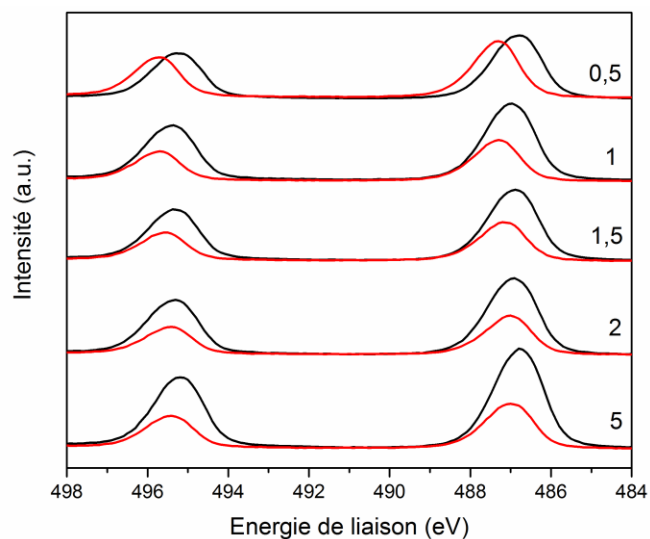


Figure IV.7. Spectres XPS des régions Sn3d pour les matériaux TTO avec Pt (rouge) et sans Pt (noir).

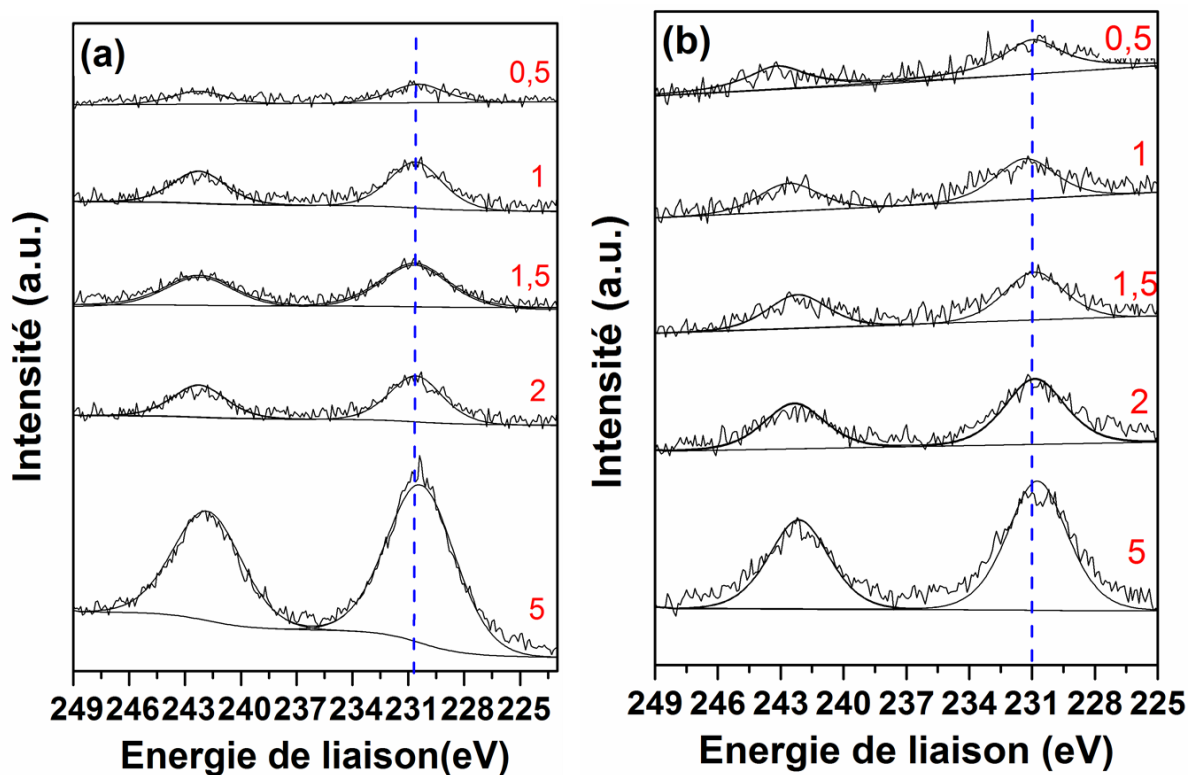


Figure IV.8. Spectres XPS de la région Ta4d pour les matériaux TTO (a) et (b) Pt/TTO.

Des résultats similaires ont été obtenus pour les spectres à haute résolution de la région O1s présentés en Figure IV.9.a, montrant que dans tous les cas, il y a un décalage vers des

énergies de liaison plus élevées atteignant un maximum d'écart de 0,3 eV pour les matériaux Pt/1TTO. Cet effet sur l'énergie de liaison a déjà été mis en évidence et relié à l'interaction support/métal (*strong metal support interaction*, SMSI). Cette interaction donne lieu à un transfert de charge de l'étain, du tantale et de l'oxygène vers le platine, ce qui induit une charge positive partielle sur ces éléments et une augmentation locale de la densité électronique sur le métal noble. Il a été démontré que ce phénomène est lié à la promotion de l'activité électrocatalytique.

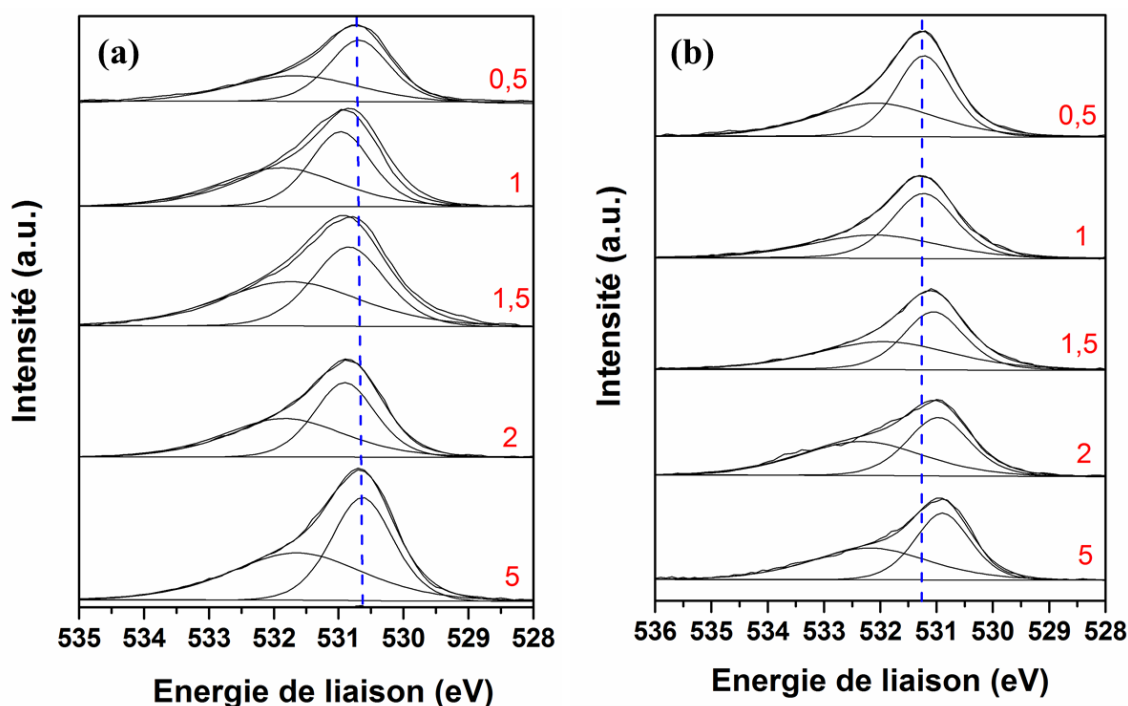


Figure IV.8. Spectres XPS à haute résolution de la région O1s pour les matériaux TTO (a) et (b) Pt/TTO.

La Figure IV.9 représente les spectres de la région Pt4f, montrant deux doublets Pt4f_{7/2}/Pt4f_{5/2}. Dans le cas de Pt/1TTO, ces deux doublets apparaissent à 71,4 / 74,7 eV et 72,2 / 75,6 eV correspondant respectivement au Pt présent sous forme métallique et partiellement oxydé en surface. Un rapport similaire de Pt⁰/PtO a été calculé pour chaque support d'électrocatalyseur, confirmant la reproductibilité de la méthode de synthèse du polyol (Tableau IV.3).

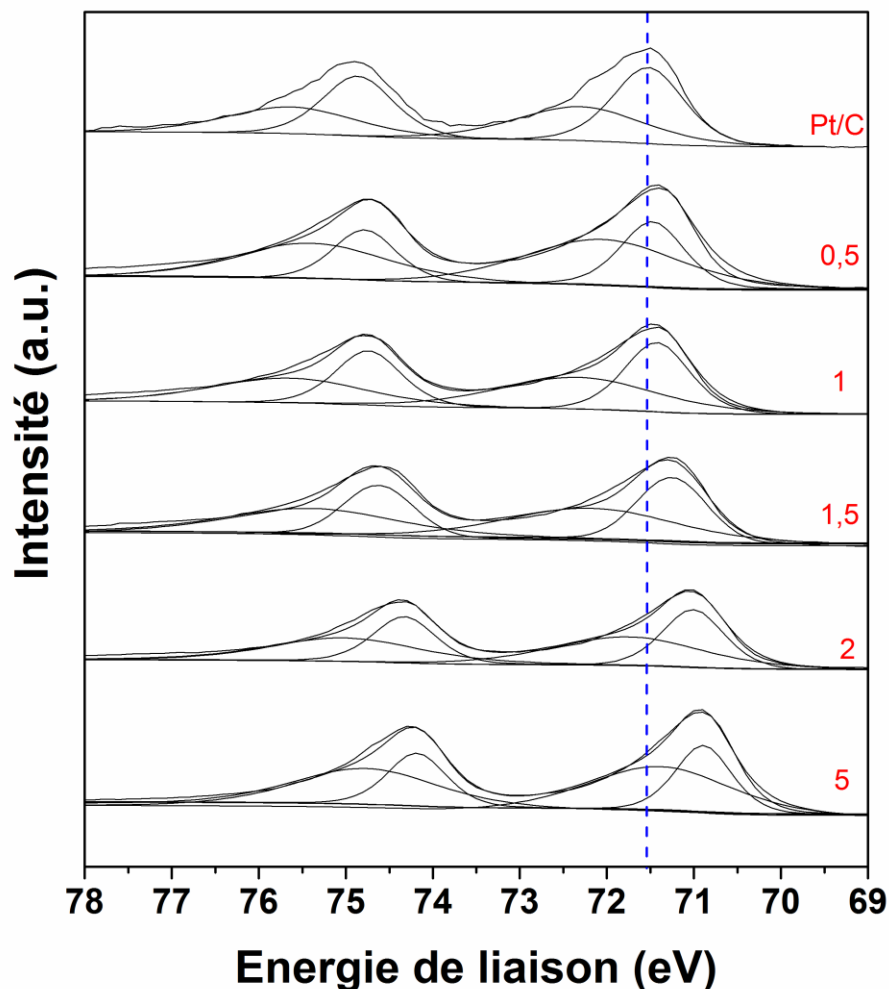


Figure IV.9. Spectres XPS de la région de Pt4f pour les matériaux Pt/TTO par rapport à celle de Pt/C commercial.

Nous avons effectué une étude XPS de la région Pt 4f également sur un échantillon comportant des nanoparticules de Pt synthétisées par la méthode polyol (exactement comme pour Pt/TTO) et déposées sur du noir de carbone (Vulcan XC-72). En comparant les pics de Pt déposé sur TTO avec ceux du Pt/C de référence (Figure IV.9), on peut constater qu'aucun décalage n'a été détecté pour les matériaux Pt/0,5TTO et Pt/1TTO, alors qu'un déplacement significatif vers des énergies de liaison plus faibles apparaît pour les échantillons comportant des taux de dopage plus élevés. En particulier un décalage maximal de 0,5 eV a été observé pour Pt/5TTO par rapport à Pt/Vulcan [248] et cela peut être attribué à la surface d'interaction plus élevée (due à une surface spécifique plus étendue pour ce support). Ceci est en accord avec le décalage des

pics déjà mentionné pour les régions XPS Sn3d et Ta4d et confirme la SMSI entre le nanocatalyseur de Pt et le support oxyde d'étain.

Tableau IV.3. Rapports atomiques de Pt⁰/PtO pour les matériaux Pt/TTO obtenus par analyse XPS.

Échantillon/ Rapport atomique	Pt/0,5TTO	Pt/1TTO	Pt/1,5TTO	Pt/2TTO	Pt/5TTO
Pt ⁰ /PtO	0,86	0,91	0,96	0,87	0,84

IV. Caractérisation électrochimique de Pt-Ta-SnO₂

La caractérisation électrochimique de différents électrocatalyseurs Pt/TTO a été réalisée à l'aide d'une cellule à trois électrodes, afin d'évaluer leur ECSA, leur activité vis-à-vis de la réduction de l'oxygène et leur stabilité à haut potentiel, et comparer à celles de l'électrocatalyseur Pt/C commercial (Hispec 9100). Les quantités de Pt et de Nafion[®] sur l'électrode tournante sont présentées dans le Tableau IV.4.

Tableau IV.4. Teneurs en Pt et Nafion[®] sur l'électrode.

	Pt/C (Hispec 9100)	Pt/TTO
Masse de Pt (µg)	4,171	4,171
Quantité de Pt (µg/cm ²)	21,3	21,3
Masse de Nafion (µg)	3	3
Quantité de Nafion (µg/cm ²)	15,3	15,3

De plus, des observations MET ont été effectuées avant et après un test de stabilité à haut potentiel, afin de comparer la dégradation de différents électrocatalyseurs.

IV.1. Principe de la mesure dans une cellule à trois électrodes

Les analyses électrochimiques ont été effectuées à 20 °C à l'aide un bipotentiostat (Pine modèle AFCBP1) en utilisant une cellule conventionnelle à trois électrodes : électrode à hydrogène réversible (RHE) (électrode de référence), électrode tournante en carbone vitreux (électrode de travail) de surface géométrique de 0,196 cm² et un fil de platine (contre-électrode) (Figure IV.10). La caractérisation électrochimique a été réalisée dans une solution de HClO₄ 0,1 M (saturée en N₂ ou O₂). Cet acide a été choisi afin d'éviter l'effet d'empoisonnement de l'adsorption des sulfates sur la surface Pt dans une solution de H₂SO₄ [328].

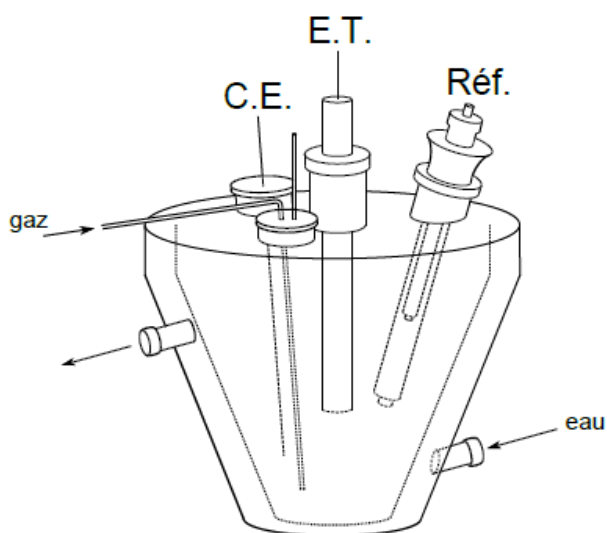


Figure IV.10. Cellule à trois électrodes utilisée pour la caractérisation électrochimique.

IV.2. Détermination de la surface électrochimique

La voltampérométrie cyclique (CV) a été effectuée sur tous les matériaux Pt/TTO préparés ainsi que sur le catalyseur de référence Pt/C (Hispec 9100) dans une solution électrolyte de HClO₄ (0,1 M) saturé en N₂ entre 0,05 et 1,2 V/RHE. La région d'adsorption / désorption de l'hydrogène dans la gamme de potentiels de 0,05 à 0,4 V est habituellement utilisée pour estimer la surface électrochimique (*electrochemical surface area*, ECSA) en intégrant le pic d'adsorption de l'hydrogène après soustraction la région de double couche en utilisant l'équation suivante :

$$ECSA = Q_{ads} / \Gamma m_{Pt} \quad [329] \quad (1)$$

Où : $Q_{ads} = \int Idt$ est la densité de charge obtenue après l'intégration du pic de désorption d'hydrogène, $\Gamma = 210 \mu C/cm^2$ [330] est la charge nécessaire pour réduire une monocouche de protons sur la surface Pt et m_{Pt} est la masse de Pt déposée sur l'électrode (déterminée par les analyses EDS et XRF décrites au paragraphe III.1) (voir Annexe II-page 206).

La Figure IV.11 montre les voltampérogrammes cycliques enregistrés sur les électrocatalyseurs de Pt/TTO comparés à celui obtenu pour les références Pt/C_{Hispec9100} et Pt/C_{Vulcan XC-72R}: les pics d'adsorption/désorption de l'hydrogène entre 0,05 et 0,4 V/RHE ainsi que les pics d'oxydation du platine et sa réduction entre 0,6 et 1,2 V/RHE sont évidents.

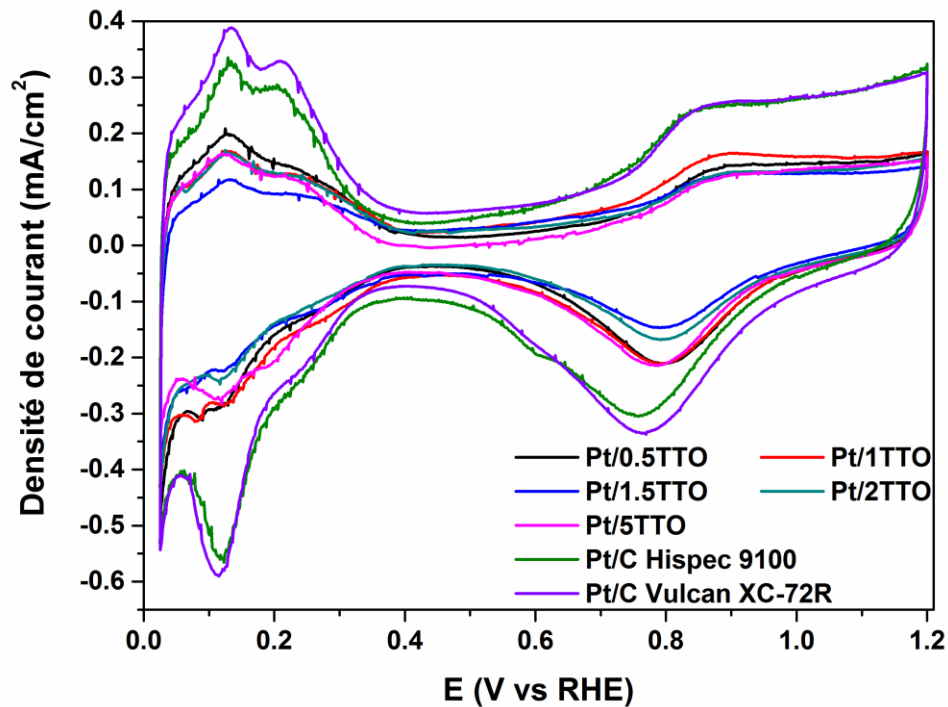


Figure IV.11. Voltampérogrammes cycliques obtenus dans une solution de $HClO_4$ 0.1 M saturée en N_2 , vitesse de balayage de 20 mV/s, pour les électrocatalyseurs Pt/TTO en comparaison avec Pt/C commercial (Hispec9100) et Pt/C (Vulcan XC-72R).

L'ECSA calculée à partir du pic de désorption d'hydrogène a été attribuée aux nanoparticules de Pt uniquement et non pas au Ta-SnO₂. Un comportement similaire pour l'oxyde d'étain a déjà été rapporté dans la littérature [331].

Dans le cas de Pt/Nb-SnO₂, la région d'oxydation de Pt-réduction de PtO apparaissait diminuée par rapport à celle de Pt/C [271], ce qui était attribué à la faible conductivité électronique du support. Ce phénomène ne s'est pas présenté pour Pt/TTO, comme pour Pt/Sb-SnO₂, ce qui confirmerait l'effet de la conduction électronique. Les valeurs de la surface électrochimique (ECSA) obtenues pour les catalyseurs Pt/TTO sont comprises entre 37 et 50 m²/g (Tableau IV.5). Une surface électrochimique plus élevée (78 m²/g) a été mesurée pour Pt/C.

Tableau IV.5. Valeurs de surface électrochimique (ECSA), activité massique (MA) et spécifique (SA) vis-à-vis de la réaction de réduction d'oxygène à 0,9 V/RHE des différents électrocatalyseurs étudiés.

Électrocatalyseurs	Charge Pt (% massique)	ECSA (m ² /g)	MA _{0,9 V/RHE} (A/g)	SA _{0,9 V/RHE} (μA/cm ²)
Pt/0,5TTO	32,5	50	286	572
Pt/1TTO	34,3	48	307	640
Pt/1,5TTO	36,2	37	229	618
Pt/2TTO	30,1	40	188	470
Pt/5TTO	27,0	46	230	500
Pt/ C_{Hispec9100}	56,7	78	180	231
Pt/C_{Vulcan XC-72R}	31,0	80	180	225

Les valeurs de l'ECSA obtenues sont plus élevées que celles reportées dans la littérature sur Pt/SnO₂ dopé (27 à 31 m²/g) [200,271] et cela est attribué au traitement thermique effectué avant les caractérisations électrochimiques, conduisant à une surface métallique plus accessible. De même, ces valeurs se situent dans les mêmes gammes d'ECSA que celles obtenues pour d'autres électrocatalyseurs à base de Pt/SnO₂ (18 à 81 m²/g) préparés par d'autres voies de synthèse [192,193,195,206,247,274,332,333]. Des résultats similaires ont été obtenus dans le cas

des nanofibres de SnO₂ dopé au Nb et Sb préparées au laboratoire AIME [248,271] ayant une surface électrochimique de Pt respectivement de 42 et 44 m²/g. Des valeurs légèrement supérieures ont été obtenues par Takahashi et *al.* [334] (57 m²/g) et Senoo et *al.* [335] (66,2 m²/g) pour les nanoparticules Pt déposés sur du SnO₂ dopées au Ta et inférieures pour le Pt déposé sur des films d'oxyde d'étain dopé au Ta [336] (33 m²/g).

Ces valeurs d'ECDSA sont en général inférieures à celle calculée pour le Pt/C_{Hispec9100} commercial (78 m²/g) et de celle de Pt/C_{Vulcan XC-72R} (80 m²/g). Ceci est attribuable à l'encapsulation de nanoparticules de platine qui est connue sur les supports oxydes et généralement associée à la forte interaction métal-support décrite ci-dessus [268,337,338]. La conductivité électronique du support, inférieure à celle du carbone, peut également conduire à une réduction de l'ECDSA car certaines particules peuvent ne pas être actives du fait de leur déconnexion électronique. La surface spécifique relativement faible des supports à base de SnO₂ (35-50 m²/g) [200,271] peut également être responsable de la faible utilisation de Pt [203].

Aucune corrélation entre les valeurs d'ECDSA et de conductivité électrique des supports n'a été obtenue pour les échantillons de Pt/TTO. Elles ne peuvent non plus être reliées aux quantités de Pt déposé sur les supports car elles sont du même ordre de grandeur (30 % massique).

IV.3. Etude de l'activité électrocatalytique vis-à-vis de la réduction de l'oxygène

Les courbes de polarisation de réduction de l'oxygène sur les catalyseurs Pt/TTO et Pt/C_{Vulcan XC-72R} préparés au cours de la thèse et sur Pt/C_{Hispec9100} commercial ont été enregistrées en mode voltampérométrie à balayage linéaire (LSV) à 1600 tr/min dans une solution de HClO₄ (0,1 M) saturée en O₂, en faisant varier le potentiel de 0,1 V à 1,2 V/RHE, à une vitesse de balayage de 20 mV/s. Les valeurs d'activité massique (*mass activity*, MA) et activité spécifique (*specific activity*, SA) à 0,9 V/RHE ont été calculées en appliquant l'équation de Koutecky-Levich en divisant les courants cinétiques obtenus respectivement par la masse de Pt déposée sur l'électrode tournante ou la surface électroactive du Pt et sont reportées dans le Tableau IV.5. Les diagrammes de Tafel (potentiel en fonction de la densité de courant cinétique à l'échelle

logarithmique) sont représentés en Figure IV.12. Parmi tous les électrocatalyseurs préparés, Pt/1TTO présente les activités spécifiques ($640 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) et massiques ($307 \text{ A}/\text{g}_{\text{Pt}}$) à $0,9 \text{ V}/\text{RHE}$ les plus élevées. En particulier, l'activité massique est supérieure à celle d'autres matériaux de type Pt/TTO [334,335,339] et Pt/SnO₂ dopé [192,195,341,342,203,206,247,248,264,333,335,340], incluant ceux préparés au laboratoire ($200 \text{ A}/\text{g}_{\text{Pt}}$ pour Pt/Nb-SnO₂ et $270 \text{ A}/\text{g}_{\text{Pt}}$ pour Pt/Sb-SnO₂) [248]. De plus, l'activité est supérieure à celle du catalyseur Pt/C commercial ($180 \text{ A}/\text{g}_{\text{Pt}}$ pour Hispec 9100) qui présente la même activité massique que celle de Pt/C Vulcan XC-72R (Tableau IV.5).

Cette amélioration de l'activité électrocatalytique peut être attribuée à la forte interaction métal-support (SMSI) entre Pt et l'oxyde métallique dopé modifiant la structure électronique du platine comme déjà supporté par l'étude XPS (III.4). L'oxyde métallique dopé favoriserait donc l'électrocatalyse des nanoparticules métalliques [163,248,265,337]. Ce phénomène apparaît en particulier avec le support dopé à 1 % atomique probablement en raison de sa conductivité électrique supérieure à celle des autres matériaux préparés.

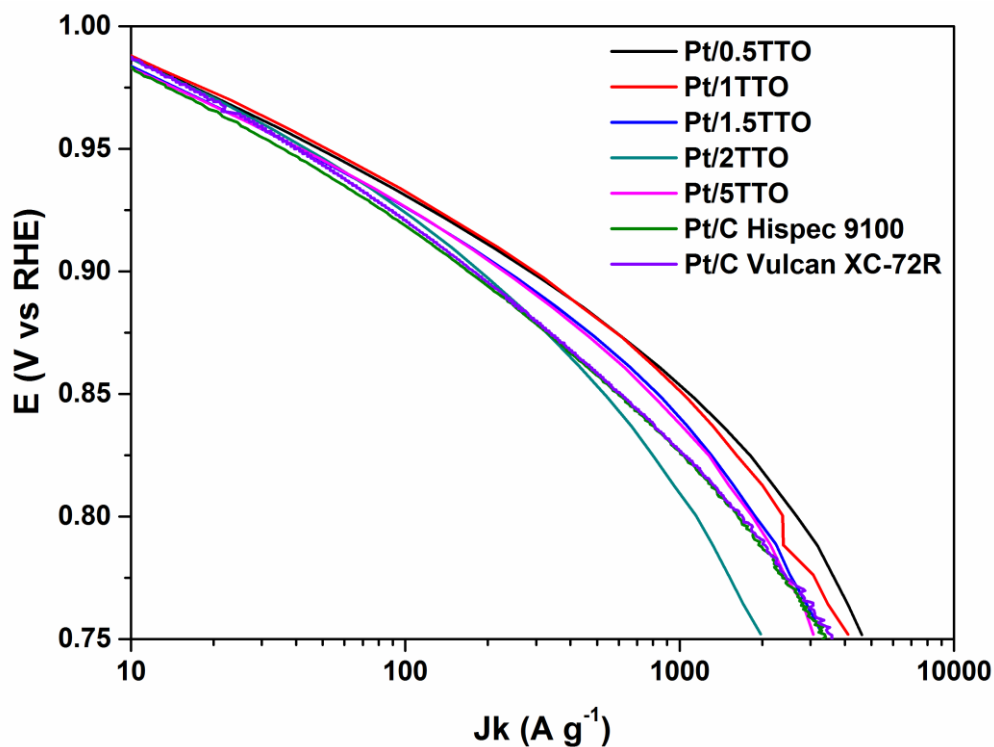


Figure IV.12. Diagramme de Tafel (ORR) pour les catalyseurs Pt/TTO, Pt/C Hispec9100 et Pt/C Vulcan XC-72R.

IV.4. Evaluation de la stabilité électrochimique

Afin d'étudier la stabilité électrochimique à la corrosion, fortement dépendante du support, un test de vieillissement accéléré (*accelerated stress test*, AST) à haut potentiel a été appliqué au meilleur catalyseur supporté sur SnO₂ (Pt/1TTO), à Pt/C_{Hispec 9100} commercial et à Pt/C_{Vulcan XC-72R}, ainsi que la variation de la surface active de platine et de son activité vis-à-vis de la réduction de l'oxygène ont été évaluées. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV.6 et dans la Figure IV.13.

Pour la caractérisation de la résistance à la corrosion à potentiel élevé, 6000 cycles ont été effectués entre 1,0 V et 1,6 V/RHE avec une vitesse de balayage de 100 mV/s [343]. Chaque 100 cycles, afin de déterminer la surface électrochimique (ECSA), un cycle entre 0,025 V et 1,2 V/RHE à une vitesse de balayage de 20 mV/s a été enregistré.

Tableau IV.6. Valeurs de surface électrochimique (ECSA), activité massique (MA) et d'activité spécifique (SA) pour la réaction de réduction d'oxygène calculées à 0,9 V/RHE pour les catalyseurs Pt/1TTO, Pt/C_{Hispec9100} commercial (en violet) et Pt/C_{Vulcan XC-72R} avant et après AST.

Électrocatalyseurs	ECSA/[Après AST] (m ² /g)	MA/[Après AST] (A/g) (0,9 V)	SA/[Après AST] (μA/cm ²) (0,9 V)
34,3 Pt/1TTO	48 [30]	307 [154]	640 [513]
56,7 Pt/C _{Hispec 9100}	78 [34]	180 [90]	231 [265]
30 Pt/C _{Vulcan XC-72R}	80 [32]	180 [65]	225 [185]

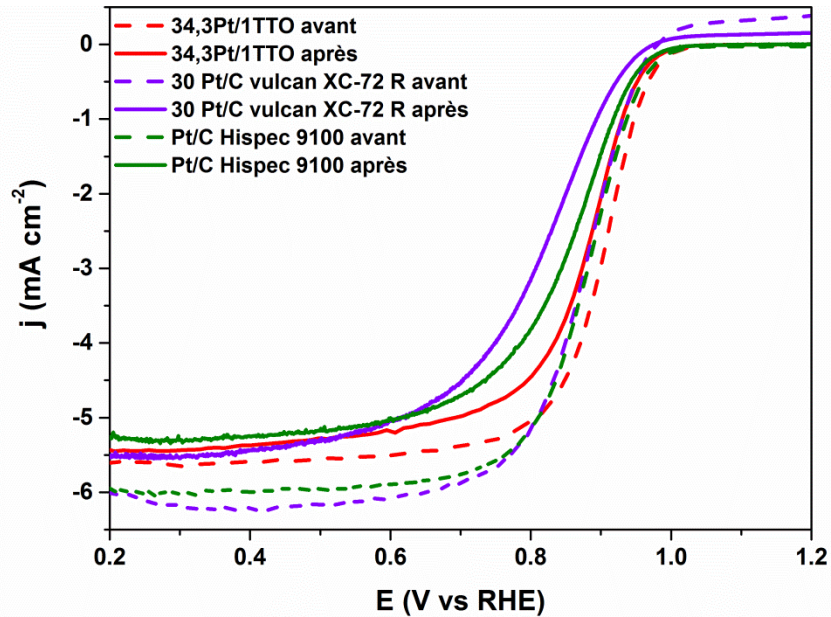


Figure IV.13. Courbes de polarisation ORR mesurées en $HClO_4$ 0,1M en O_2 à 1600 tr/min, 20mV/s pour les électrocatalyseurs Pt/1TTO (en rouge), Pt/C_{Hispec9100} commercial (en violet) et Pt/C_{Vulcan XC-72R} (en vert) avant et après le test de vieillissement accéléré.

Après 6000 cycles, la diminution de la surface électrochimique et de l'activité spécifique est plus faible pour les électrodes à base d'oxyde (-37,5 %) que pour celle commerciale à base de carbone (-59 %) (Figure IV.13). Dans le cas de Pt/C_{Hispec9100} commercial, une valeur plus élevée d'activité spécifique a été obtenue après le test de vieillissement accéléré due à la perte plus importante de la surface électrochimique par rapport à l'activité massique. Cependant, la perte en activité massique pour les deux matériaux d'électrocatalyseur est la même (de l'ordre de 50 %) (Tableau IV.6). Il est connu que les matériaux Pt/C présentent une résistance à la corrosion inférieure à celle des Pt/oxydes métalliques [5,10–12,14,18,24,25]. De plus, ce dernier, favorise l'attachement des nanocatalyseurs de Pt par la forte interaction électronique qui a été démontrée par l'analyse XPS [5].

Ces résultats montrent une stabilité accrue pour Pt/TTO par rapport à Pt déposé sur nanofibres de Nb-SnO₂ (200 A/g) et Sb-SnO₂ (270 A/g). Afin d'évaluer l'évolution morphologique de Pt/1TTO après le test de vieillissement accéléré, une analyse MET a été effectuée après celui-ci (Figure IV.14). Le cliché MET montre une distribution non homogène des nanoparticules de Pt après le cyclage prolongé à haut potentiel. Ce résultat peut être relié à la

teneur importante de nanoparticules de Pt sur les fibres-en-tubes de SnO₂ dopé au Ta avec une surface spécifique non élevée, ce qui amènerait à leur agglomération et blocage des sites actifs.

Pour cette raison, des catalyseurs avec une charge plus faible en nanoparticules de Pt (environ 10% massique) ont été préparés et caractérisés. L'échantillon a été nommé comme (LL) (faible charge/*low loading*) yPt/1TTO.

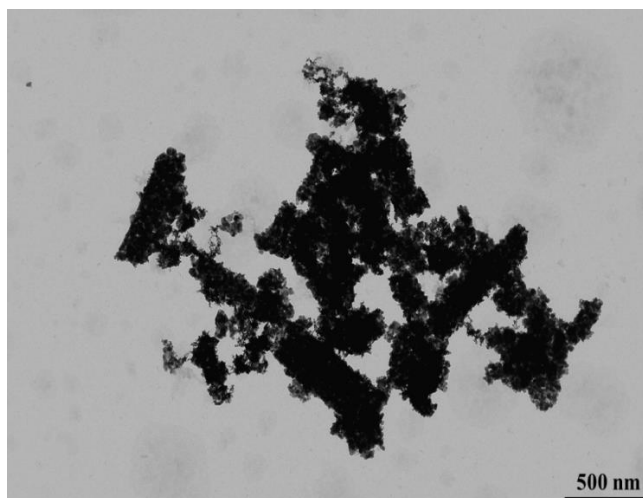


Figure IV.14. Cliché MET de 34,3 Pt / 1TTO après AST.

Le cliché MET de l'échantillon 7,4Pt/1TTO (Figure IV.15) présente une dispersion uniforme de nanoparticules de Pt avec un diamètre moyen de 3,0 nm comme le matériau synthétisé avec une teneur plus élevée en Pt.

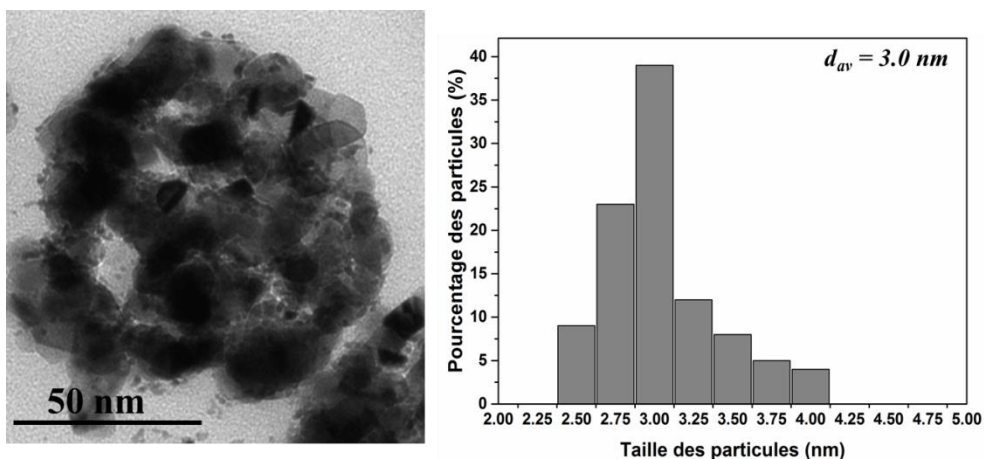


Figure IV.15. Micrographie MET du support d'électrocatalyseur de 7,4 Pt / 1TTO.

La caractérisation électrochimique de 7,4Pt/1TTO met en évidence une amélioration remarquable de la surface électrochimique ($73 \text{ m}^2/\text{g}$ vs. $48 \text{ m}^2/\text{g}$) ainsi que de l'activité massique (465 A/g vs. 307 A/g), qui atteint une valeur supérieure à celle reportée dans la littérature pour ce type de matériau (Figure IV.16- Tableau IV.7). Par contre, l'activité spécifique reste inchangée ($640 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Tableau IV.7. Comparaison entre les valeurs d'ECSA, MA, et SA des échantillons de 34.3 Pt/1TTO et 7,4 Pt/1TTO avant et après AST par rapport au catalyseur 56,7Pt/C commercial.

Pt/TTO	ECSA avant/[après AST] (m^2/g)	MA _{0,9 V/RHE} avant/[après AST] (A/g)	SA _{0,9 V/RHE} avant/[après AST] ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
34,3Pt/1TTO	48/[30]	307/[154]	640/[513]
56,7Pt/C	78/[32]	180/[90]	231/[281]
(LL) 7,4Pt/1TTO	73/[59]	465/[323]	640/[538]

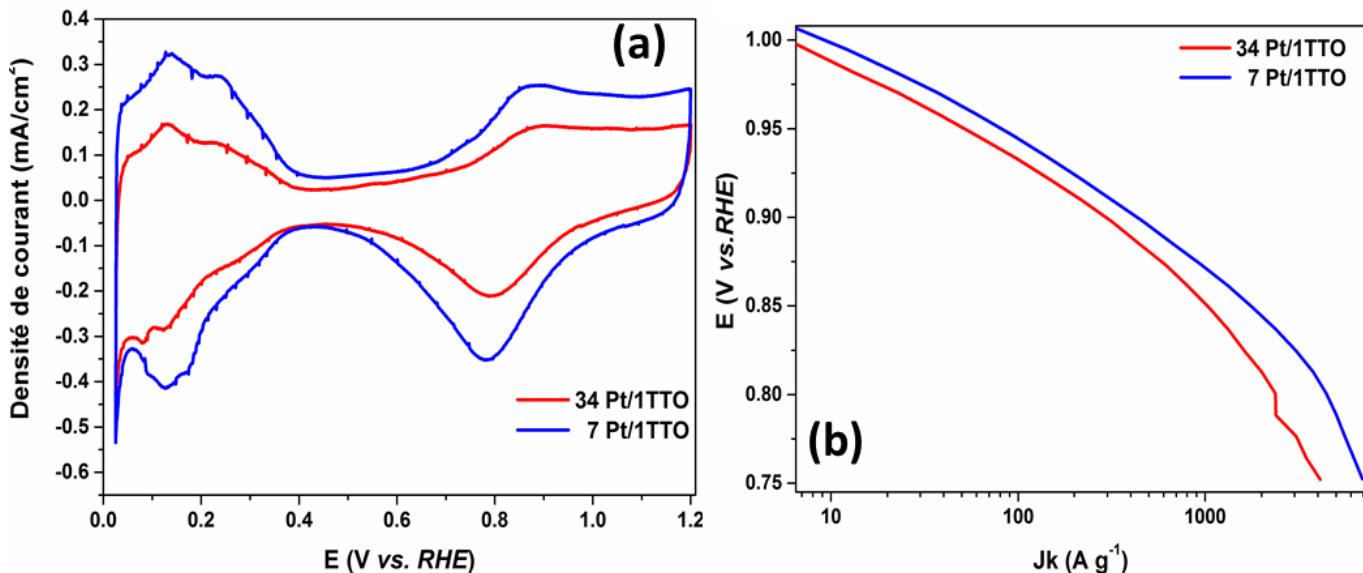


Figure IV.16. Voltampérogrammes cycliques en HClO_4 saturé en azote (a) et diagramme de Tafel pour l'ORR saturé en oxygène (b) obtenus pour Pt/1TTO à différentes charges de Pt. Vitesse de balayage est 20 mV/s

La même procédure AST à haut potentiel a été effectuée sur le catalyseur à faible charge en Pt (Figure IV.17 et la variation d'ECSA et d'activité ORR ont été évaluées. La surface électrochimique du Pt diminue de 20 % et l'activité massique vis-à-vis de la réduction de l'oxygène de 30 % (Tableau IV.7). Non seulement ce catalyseur moins chargé en Pt est plus actif, mais il montre également une stabilité à haut potentiel accrue, avec une dégradation moins importante.

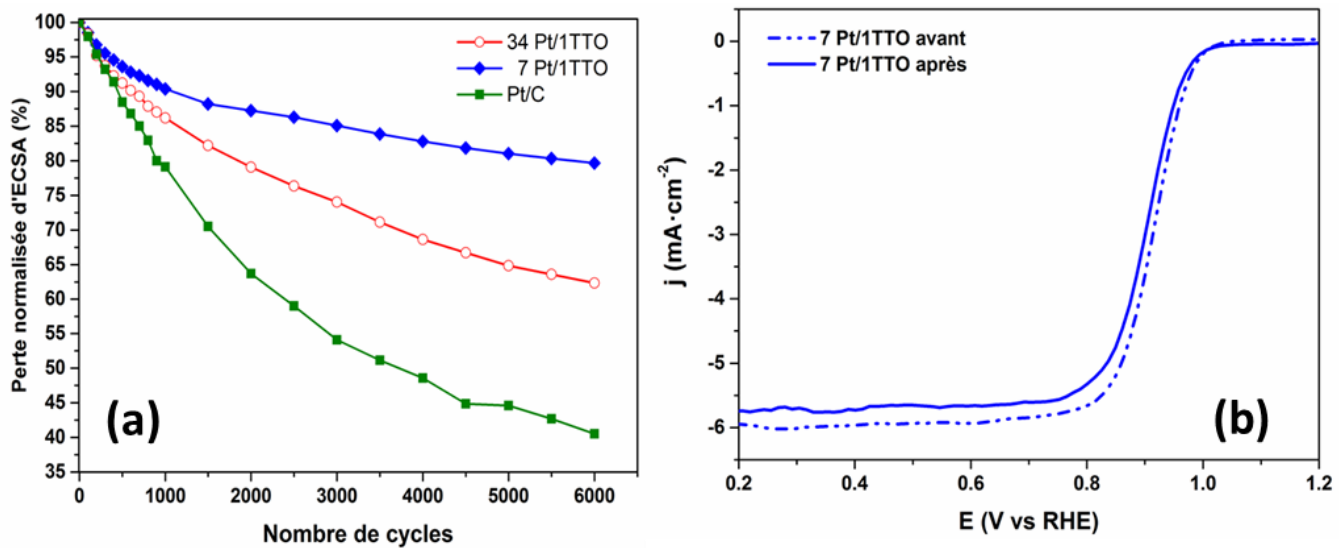


Figure IV.17. a) Variation de l'ECSA lors du cyclage électrochimique pour des supports d'électrocatalyseur Pt/1TTO avec différentes charges en Pt (en rouge et en bleu) en comparaison avec Pt/C_{Hispec9100} commercial (en vert) et b) courbes de polarisation ORR mesurées à 1600 tr/min pour (LL) 7,4Pt / 1TTO avant et après AST.

De plus, une analyse MET a été effectuée après AST (Figure IV.18) démontrant une distribution plutôt homogène des nanoparticules de Pt sur les fibres de 1TTO. L'agglomération des nanocatalyseurs n'est pas aussi significative que dans le cas de l'électrocatalyseur chargé à 34 % en Pt. Ces résultats démontrent le rôle de la charge optimale en métal dans l'électrocatalyse et dans les processus de dégradation et suggèrent que la stabilité de Pt/1TTO avec une teneur moins élevée en Pt est liée à une meilleure dispersion des nanoparticules sur la surface de l'oxyde favorisant également l'interaction métal-support.

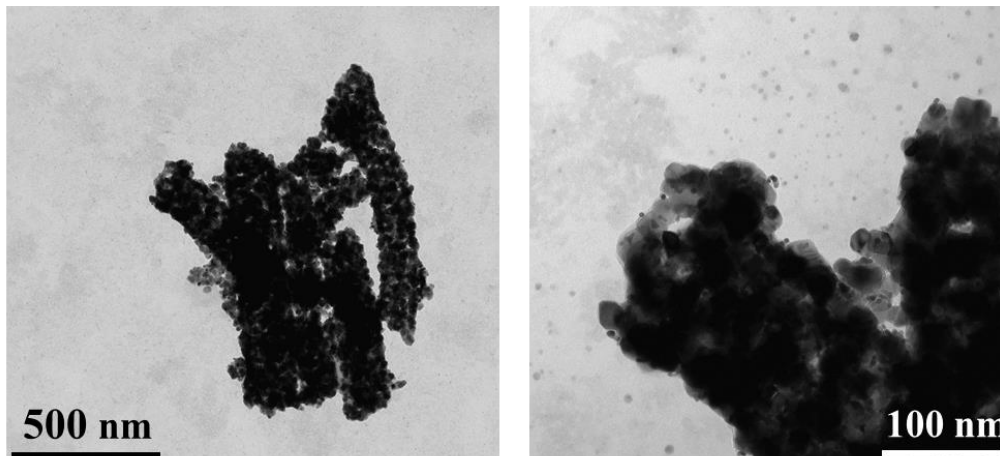
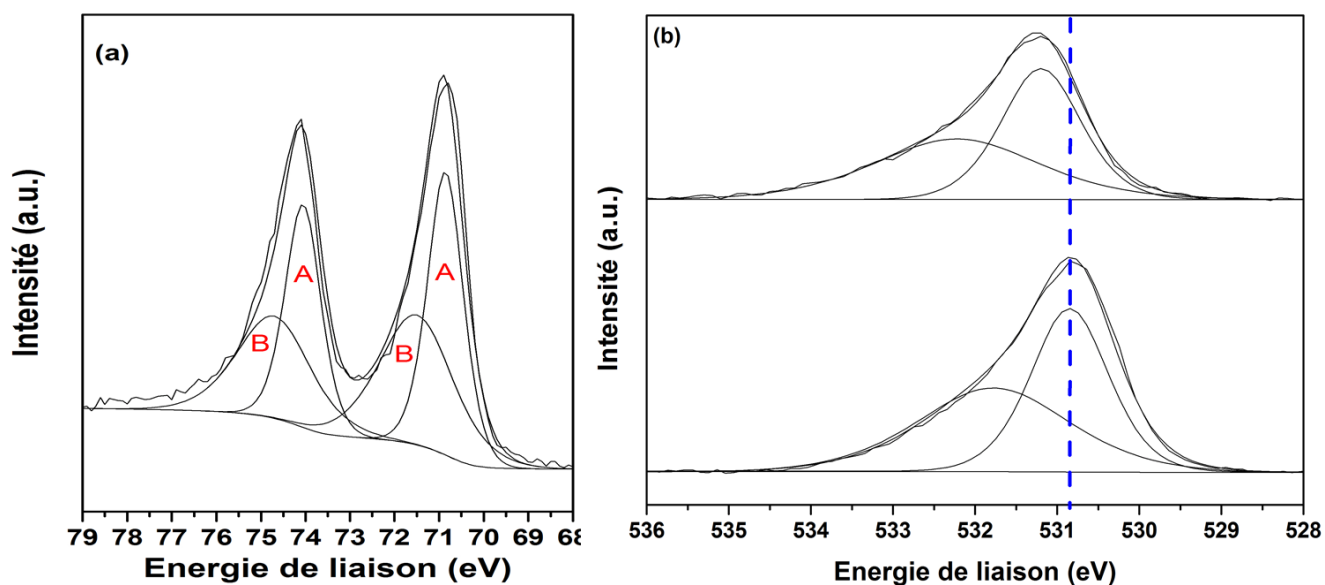


Figure IV.18. Cliché MET de 7,4Pt/ITTO après AST.

Une analyse XPS a été effectuée pour expliquer l'amélioration de l'activité électrochimique de 7,4Pt/ITTO par rapport à son homologue chargé à 34 %. Sur la Figure IV.19.a est montré le spectre à haute résolution de la région Pt4f pour 7,4Pt/ITTO. Pt est présent sous forme métallique puisque le doublet Pt4f_{7/2}/Pt4f_{5/2} est observé à 70,9/74,1 eV (bandes A). Un second doublet à énergie de liaison plus élevée (bandes B à 71,5 et 74,7 eV) est également présent et lié aux PtO_{ads} et/ou Pt(OH)₂ [248,344] en raison de l'oxydation partielle de la surface des nanoparticules de métal Pt.



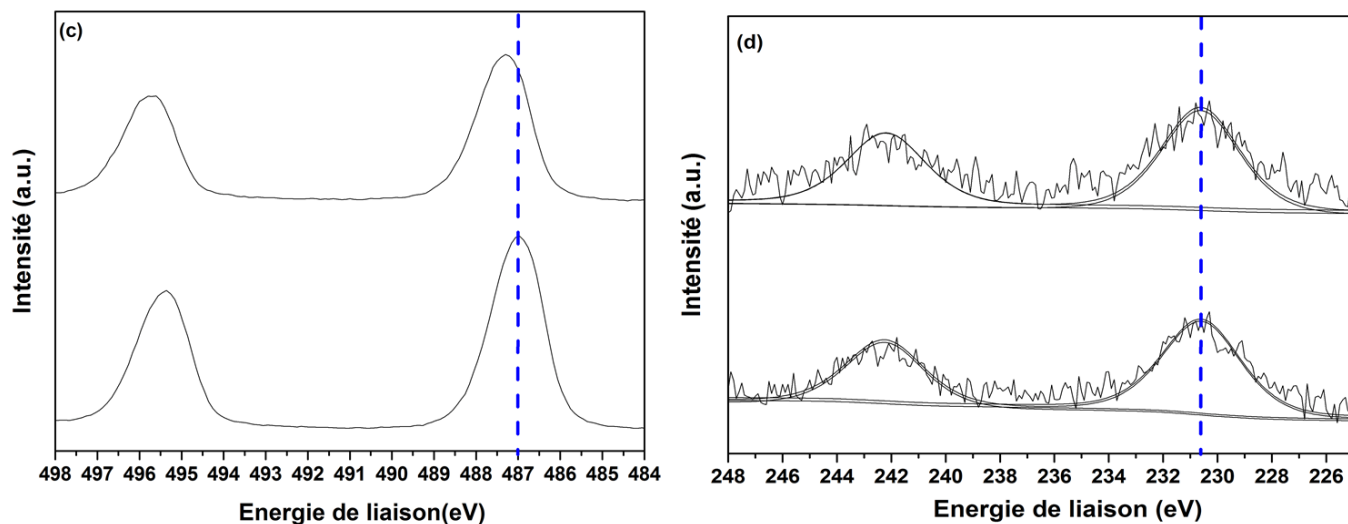


Figure IV.19. Spectres XPS à haute résolution des niveaux Pt4f (a), O1s (b), Sn3d (c) et Ta4d (d) pour 7,4Pt/1TTO.

En comparaison avec celle de 1TTO, les spectres de niveau de base Sn3d et O1s de 7,4Pt/1TTO (Figure IV.19 (c et d)), présentent un décalage vers des énergies de liaison supérieures (0,4 eV) alors qu'aucun décalage n'est détecté pour le spectre de la région Ta4d [248]. Un déplacement de 0,6 eV a été détecté pour les pics Pt4f par rapport à l'échantillon de référence Pt/C préparé dans les mêmes conditions (Figure IV.20). Ces décalages d'énergie de liaison confirment à nouveau la forte interaction métal-support entre Pt et SnO₂ dopé au Ta [345].

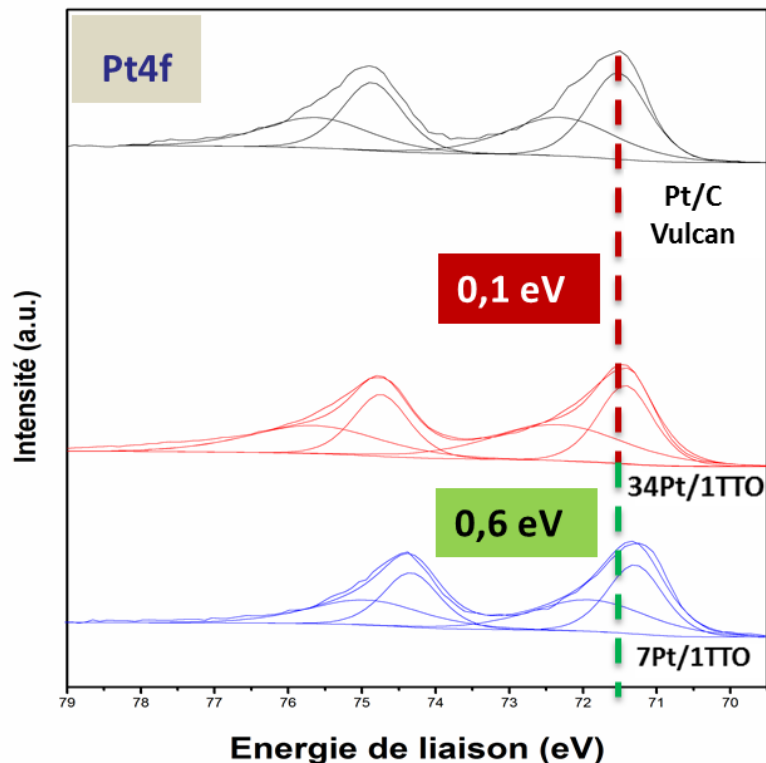


Figure IV.20. Spectres XPS à haute résolution des niveaux Pt4f pour des supports d'électrocatalyseur Pt/1TTO avec différentes charges en Pt (en rouge et en bleu) en comparaison avec Pt/C_{VulcanXC-72R} préparé dans les mêmes conditions (en vert).

Les déplacements plus marqués pour l'échantillon à faible charge en platine (0,6 eV pour 7,4Pt/1TTO vs. 0,1 eV pour 34,3Pt/1TTO) expliqueraient son électroactivité accrue.

V. Conclusion

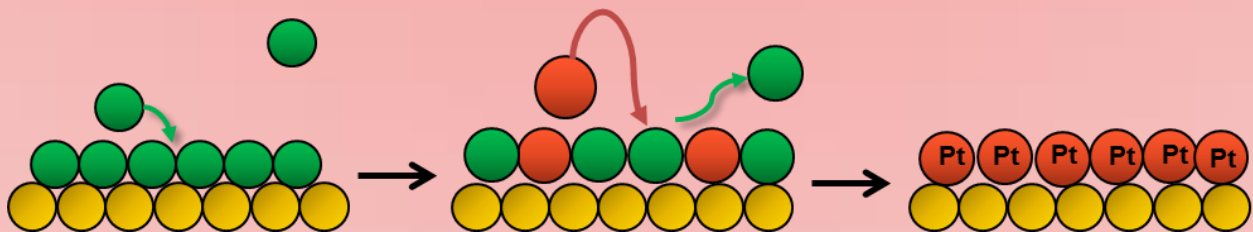
Des nanoparticules de Pt préparées par une synthèse polyol assistée par les micro-ondes ont été déposées sur des fibres d'oxyde d'étain dopées au tantale (Ta-SnO₂, TTO) obtenues par électrofilage. La taille moyenne des particules de Pt déposées est de l'ordre de 3 nm et leur dispersion sur la surface des supports est homogène. Ces catalyseurs ont été caractérisés du point de vue de la composition et de la morphologie, ainsi que par des techniques électrochimiques *ex situ* (électrode tournante, RDE) afin d'étudier leur activité vis-à-vis de la réduction de l'oxygène et leur stabilité.

Différentes teneurs en Pt ont été déposées sur les matériaux de Pt/TTO à différents pourcentages de dopage. Les échantillons basés sur le support le plus conducteur (1TTO), 34,3 Pt/1TTO, ont montré des valeurs de surface électrochimique de Pt, activité massique et activité spécifique très prometteuses et même plus élevées que leurs homologues dopés au Nb et au Sb synthétisés au laboratoire. En diminuant la teneur de Pt déposé sur ces matériaux jusqu'au 7,4% massique, une activité massique très significative de 470 A/g_{Pt} a été atteinte, à notre connaissance la plus élevée reportée pour les électrocatalyseurs à base d'oxyde d'étain. De plus, une amélioration de la stabilité électrochimique au cyclage à haut potentiel a été obtenue, atteignant une rétention de surface électrochimique et d'activité massique respectivement de 81 et 70 %. Ces résultats électrochimiques sont liés à la forte interaction entre le catalyseur métallique, Pt, et les fibres de SnO₂ dopé au Ta, mise en évidence par une étude XPS. L'excellente activité électrocatalytique et sa stabilité à la corrosion de Pt/TTO font du support Ta-SnO₂ une alternative prometteuse aux supports carbonés. La prochaine étape sera la caractérisation *in situ* à la cathode des piles à combustible de ces nouveaux catalyseurs Pt/1TTO pour évaluer le rôle de leur morphologie sur l'architecture de la couche catalytique et leurs caractéristiques dans les conditions opératives de ces dispositifs.



Chapitre II

**Dépôt de films ultra-minces de Pt par
remplacement de cuivre et de tellure via une
réaction redox limitée à la surface**





Résumé

Ce chapitre porte sur l'étude de faisabilité de dépôts de Pt sous forme de films ultraminces sur des substrats modèles d'or et de platine. La technique utilisée est le dépôt électrochimique en couches atomiques réalisé par un dépôt en sous potentiel (*underpotential deposition*, UPD) d'une couche sacrificielle de Cu ou de Te, suivi du déplacement galvanique de ces éléments par du platine. Dans le cas du cuivre, notre but était uniquement de reproduire des travaux déjà réalisés dans la littérature pour valider nos procédures expérimentales. Aussi, la majeure partie de notre étude concerne le dépôt en sous potentiel du tellure.

Les conditions optimales pour le dépôt en sous-potentiel de Te sur les électrodes d'or et de platine ainsi que celles pour le remplacement de Te par Pt ont été déterminées par voltampérométrie cyclique et balayage potentiodynamique anodique. De façon à obtenir une quantité de platine suffisante pour permettre la caractérisation physico-chimique de ces dépôts, nous avons effectué plusieurs cycles successifs constitués d'un dépôt de tellure et d'un remplacement par le platine. Les méthodes d'analyses utilisées sont la microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse en dispersion d'énergie, la microscopie à force atomique, la spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS), et les mesures électrochimiques. Elles ont permis de mettre en évidence un dépôt dont l'épaisseur varie de 0,2 à 0,5 monocouche de Pt suivant le nombre de cycles effectués et un remplacement total de l'élément sacrificiel.

Certains résultats sur le remplacement du Te par du Pt ont été utilisés pour la rédaction de la publication suivante :

Haidar, F.; Maas, M.; Piarristeguy, A.; Pradel, A.; Cavaliere, S.; Record, M.-C. Ultra-Thin Platinum Deposits by Surface-Limited Redox Replacement of Tellurium. *Nanomaterials* **2018**, *8*, 836, doi:10.3390/nano8100836 [346].



I. Introduction

Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) sont des convertisseurs d'énergie propres et efficaces mais la quantité de platine nécessaire pour atteindre des densités de puissance élevées est encore trop élevée. De plus, dans les conditions opérationnelles des piles, les nanoparticules de Pt se dégradent, s'agglomèrent et se détachent avec une perte d'activité au cours du temps.

Dans ce chapitre, nous proposons une nouvelle approche pour relever le défi de la stabilité et de l'activité des électrocatalyseurs à base de platine. Elle consiste à remplacer les nanoparticules de ce métal par un film ultramince obtenu par la technique du dépôt électrochimique en couches atomiques (*electrochemical atomic layer deposition*, EC-ALD) basé sur le dépôt en sous potentiel (*underpotential deposition*, UPD). Lors des dépôts en sous-potentiel, le taux de recouvrement dépend du substrat. Les substrats idéaux sont constitués de métaux nobles tels qu'Au et Pt en raison de leur grande stabilité à l'oxydation. Les supports modèles utilisés dans cette étude sont donc des surfaces planes d'or et de platine, ce qui facilite également des études de microscopie en champ proche pour caractériser les dépôts obtenus. Il est envisagé d'utiliser par la suite des « vrais » supports d'électrocatalyseurs avec morphologie nanostructurés et porosité appropriées. En particulier, le but ultime sera le dépôt de couches de platine sur des supports nanostructurés résistants à la corrosion électrochimique, comme les nanofibres à base d'oxyde d'étain dopé au tantale préparées par électrofilage au cours de cette thèse (Chapitres III et IV). Cette étape n'a pas pu être réalisée au cours de ce travail, néanmoins elle est toujours à l'étude au laboratoire. Le travail reporté dans ce chapitre est donc en amont de l'application envisagée dans la pile, mais constitue une base fondamentale pour le développement ultérieur de catalyseurs pour ces dispositifs.

Le platine est l'électrocatalyseur le plus employé pour les réactions qui se produisent aux électrodes des PEMFC [81,347,348], en particulier pour celle de réduction de l'oxygène (ORR) qui a lieu à la cathode. Ces électrocatalyseurs sont déposés sous forme de nanoparticules afin d'améliorer la surface développée et donc augmenter le nombre de sites actifs et leur réactivité. La réduction significative de la quantité de ce métal noble, voire son élimination, est cruciale pour le développement de la technologie PEMFC, en raison de sa faible abondance sur la croûte

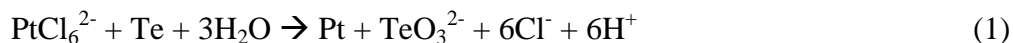
terrestre et des conséquences de son coût élevé [349]. Une des stratégies possibles est l'utilisation plus efficace du platine. Malgré leurs avantages et leurs électroactivités démontrées, les électrocatalyseurs à ultra-faible teneur en platine ont clairement mis en évidence plusieurs limitations liées à l'utilisation de nanoparticules de Pt [350]. En effet, leur activité vis-à-vis de la réduction de l'oxygène est fortement liée à leur taille et aux plans cristallins exposés, certains d'entre eux étant inévitablement moins efficaces [351]. De plus, l'interface limitée entre les nanoparticules discrètes et le support favorise la migration et l'agglomération lors du fonctionnement de la pile à combustible, avec pour conséquence une perte d'activité [258]. Avec le développement de couches minces nanostructurées (*nanostructured thin films*, NSTF) par 3M [13] ayant une excellente activité et une grande stabilité, le potentiel des surfaces étendues de Pt a été révélé.

La morphologie conforme minimise la quantité de platine inutilisable permettant une activité spécifique élevée vis-à-vis de l'ORR [352], tout en empêchant la maturation électrochimique d'Ostwald (et donc l'augmentation de la taille des particules) [353]. La préparation de couches minces de Pt permettant d'obtenir des électrodes avec une teneur ultra-faible en Pt, tout en gardant une activité et stabilité élevées est un véritable défi, en raison de la complexité des techniques de fabrication et de la difficulté d'adaptation de l'épaisseur et de l'obtention de la continuité des dépôts [90,91,354]. À cet égard, les méthodes de fabrication électrochimiques sont souvent considérées en raison de leur facilité d'utilisation et de leur rentabilité globale [355]. L'électrodépôt conventionnel entraîne une croissance préférentielle dans les zones à haute énergie superficielle, telles que les bords de marches et les défauts de surface, conduisant à une couverture incomplète du substrat, à de faibles épaisseurs et à des dépôts non uniformes [356,357].

Le remplacement redox limité à la surface (*Surface Limited Redox Replacement*, SLRR) est une technique qui utilise la nature limitée du dépôt UPD des monocouches pour former une couche atomique d'un métal sacrificiel couplée au déplacement galvanique de ce métal sacrificiel par le métal à déposer [137].

Cela peut être répété sur plusieurs cycles afin de permettre la croissance de films d'épaisseur désirée [358]. A ce jour, le SLRR a été utilisé pour déposer des films conformes ultraminces de Pt en utilisant des métaux sacrificiels tels que le plomb et le cuivre [127,136,139–141], mais ces métaux conduisent à un dépôt incomplet dû à une différence entre leur état

d'oxydation et celui du platine et donc à un changement de stœchiométrie [359]. À cet égard, le tellure pourrait être un métal alternatif valable comme déjà démontré pour la formation de nanostructures de Pt utilisées en électrocatalyse [360–362]. En effet, en se basant sur la relation stœchiométrique de la réaction de remplacement galvanique (*équation 1*), des quantités molaires équivalentes d'atomes de Pt seraient générées quand les ions Te se dissoudraient dans la solution :



Le but de ce travail était d'étudier le dépôt de films de Pt sur une surface modèle telle que le substrat en or plat par SLRR en utilisant le Te comme métal sacrificiel. Après avoir optimisé le dépôt de Te et le remplacement de Pt par des analyses électrochimiques, les couches de Pt obtenues après différents nombres de cycles ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage et analyse en dispersion d'énergie, microscopie à force atomique, spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS), et par voltampérométrie cyclique. Sur la base de ce travail fondamental, des électrocatalyseurs ORR sur des supports nanostructurés seront conçus.

La méthode de dépôt en couches atomiques par voie électrochimique (EC-ALD) a été utilisée au tout début de notre étude en utilisant le cuivre comme couche sacrificielle. Notre but étant de reproduire des travaux déjà réalisés dans la littérature pour valider nos procédures expérimentales.

II. Dépôt d'une monocouche de platine en utilisant un dépôt de cuivre comme couche sacrificielle

II.1 Dépôt en sous potentiel de Cu sur Au

Après avoir nettoyé électrochimiquement le substrat d'or dans une solution d'acide perchlorique 0,1 M (voir Annexe I- page 197), une étude en voltampérométrie cyclique a été réalisée dans une solution de CuSO_4 sur une gamme de potentiels allant de $-0,30$ V à $1,5$ V vs.

Ag/AgCl. La Figure II.1.a représente un voltampérogramme cyclique (CV) type impliquant le processus redox Cu^{2+}/Cu (s) dans du HClO_4 0,1 M sur le film d'or [356]. Le pic indiqué C_1 correspond au dépôt UPD de Cu sur or et A_1 à sa désorption (oxydation) tandis que C_2 correspond à son dépôt en volume (réduction) et A_2 à sa désorption (oxydation). Afin de déterminer le potentiel du dépôt UPD et le temps nécessaire au dépôt, une étude de ce pic d'UPD de Cu a été réalisée.

Afin de localiser l'emplacement du pic UPD de Cu et du pic correspondant au dépôt en volume et d'optimiser le choix du potentiel de dépôt en sous potentiels, une analyse CV détaillée a été effectuée. Le potentiel cathodique a été balayé de 0,6 V jusqu'à diverses valeurs limites inférieures (entre 0,20 V et - 0,30 V) à partir desquelles les courbes anodiques ont été enregistrées. Les CV correspondants sont présentés sur la Figure II.1.b.

Lorsque le potentiel a été balayé entre 0,6 V et 0,10 V, un pic de réduction C_1 et un autre d'oxydation A_1 ont été mis en évidence. Lorsque la limite de potentiel diminue, l'intensité du pic A_1 augmente et atteint son maximum pour une valeur limite de 0,00 V. L'observation suggère que C_1 correspond à un pic UPD de Cu et A_1 à son pic d'oxydation [133–135]. Lorsque la valeur limite du potentiel diminue à 0,10 V, un deuxième pic d'oxydation A_2 apparaît à -0,1 V. L'intensité de ce dernier augmente lorsque la valeur du potentiel limite du balayage diminue. Cela suggère la présence d'un pic correspondant à un dépôt volumique C_2 . L'intensité de ce dernier pic augmente quand la valeur du potentiel limite diminue, tandis que l'intensité du pic A_1 reste constante. De ces observations, nous pouvons conclure que le dépôt en sous potentiel de Cu sur Au sera complet en utilisant un potentiel de dépôt de 0,00 V vs. Ag/AgCl.

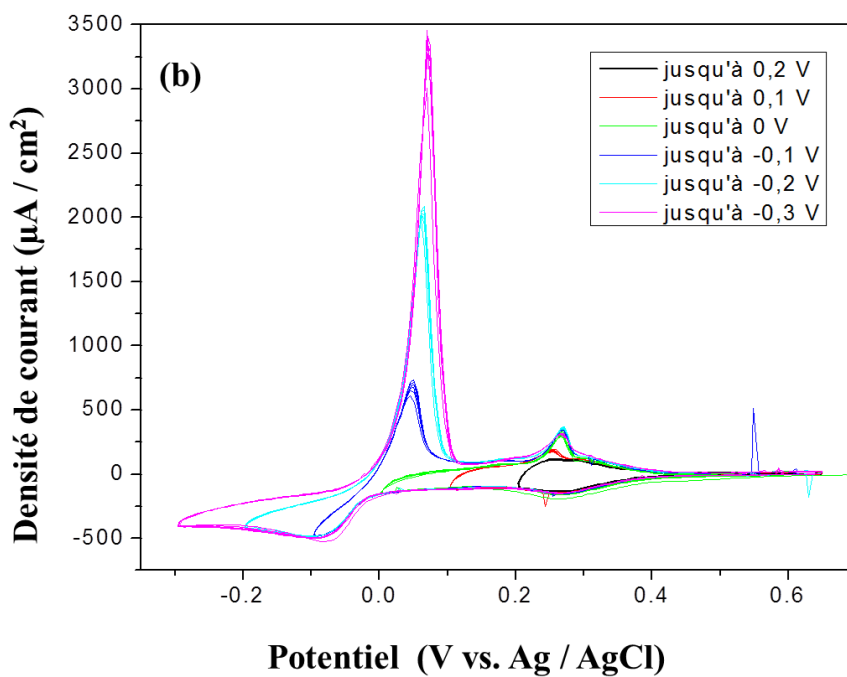
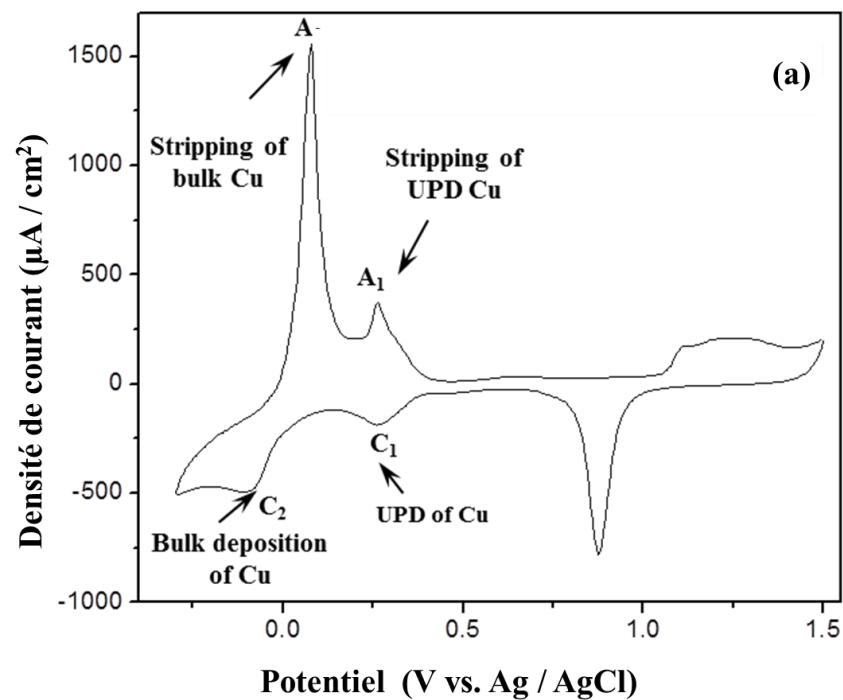


Figure II.1. Voltampérométrie cyclique du substrat d'or dans une solution de cuivre (1 mM CuSO_4 , $2\text{H}_2\text{O}$ et 0,1 M HClO_4) dans la gamme de potentiels allant de -0,30 à 1,5 V vs. Ag/AgCl. Vitesse de balayage : 15 mV/s.

Dans le but d'évaluer le temps nécessaire aux dépôts et de confirmer la valeur du potentiel UPD déterminé à partir du CV, une étude de voltampérométrie linéaire (LSV) a été réalisée. Pour étudier la stabilisation du pic d'oxydation un dépôt à 0,00 V vs. Ag/AgCl a été effectué pour différentes durées (Figure II.2). Il apparaît clairement qu'une durée de 150 s est largement suffisante pour obtenir un dépôt complet. Pour les durées de dépôt supérieures à 150 s, l'intensité du pic est constante. Pour s'assurer que le dépôt UPD est bien complet, nous utiliserons, arbitrairement, 360 s pour la durée du dépôt.

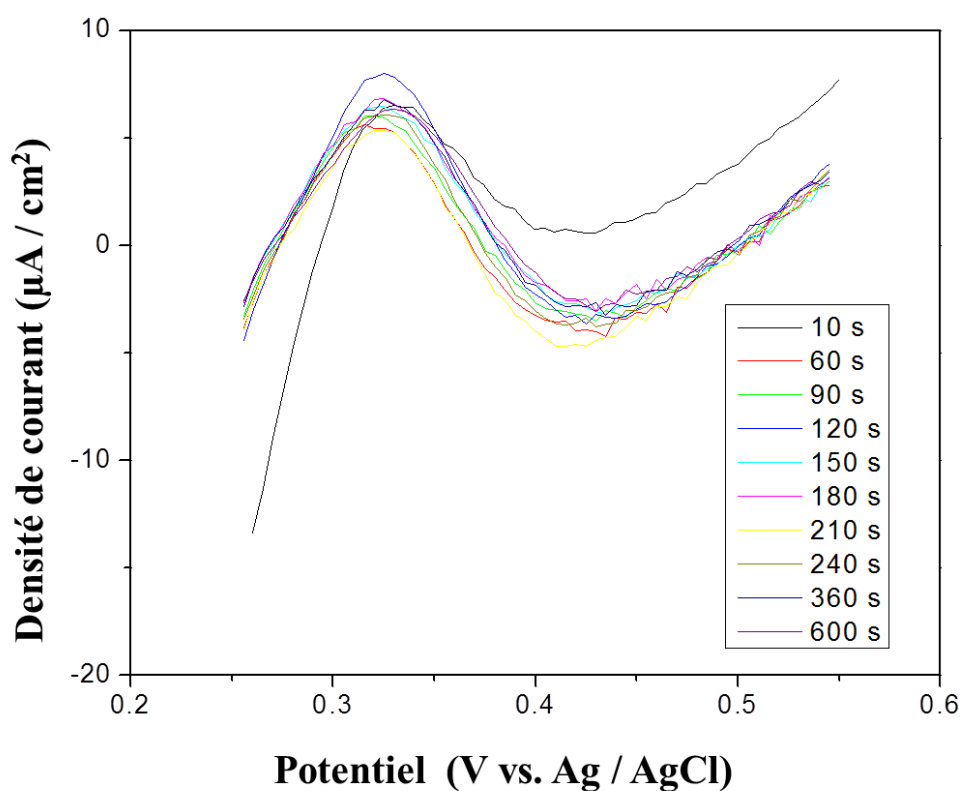


Figure II.2. Voltampérométrie à balayage linéaire après un dépôt UPD de Cu à 0,00 V vs. Ag/AgCl pour différentes durées de dépôt.

Afin de confirmer le choix du temps de dépôt, une étude chronoampérométrie cyclique à 0,00 V vs. Ag/AgCl (potentiel choisi pour le dépôt) a été effectuée. La Figure II.3 présente la courbe [I-t] montrant que le signal se stabilise après 150 s, ce résultat est en accord avec celui de l'étude LSV présentée ci-dessus.

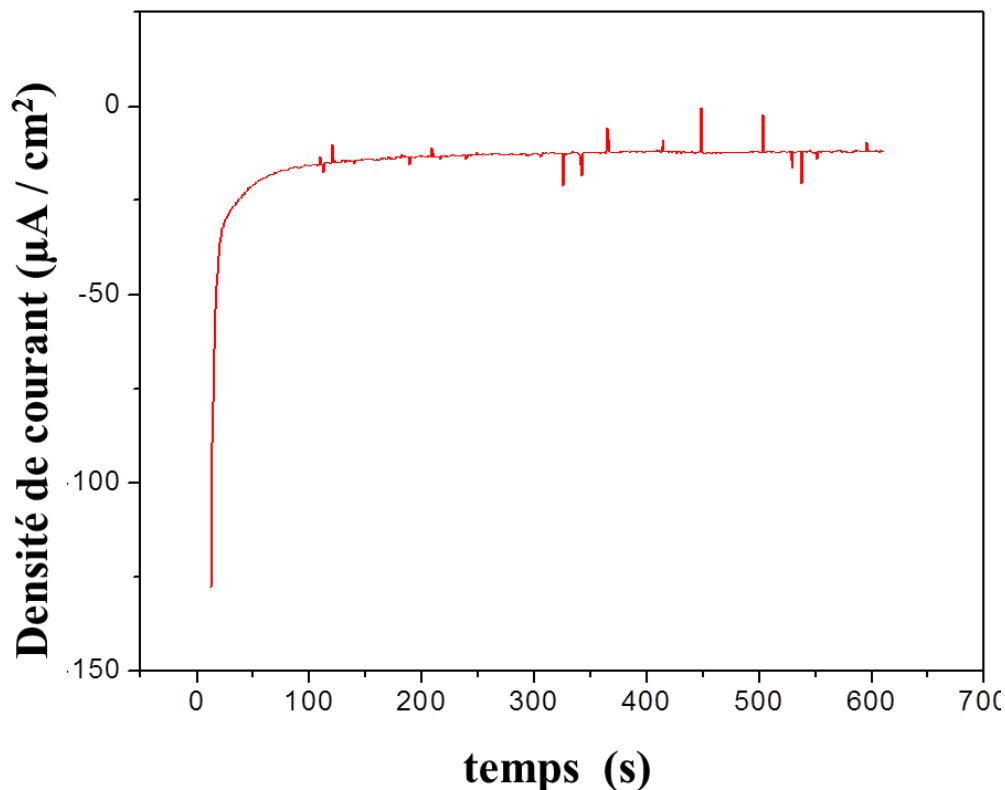


Figure II.3. Courbe [I-t] enregistrée lors d'un dépôt potentiostatique de Cu à 0,00 V.

Après le dépôt des couches de Cu dans les conditions mentionnées ci-dessus (0,00V vs. Ag/AgCl et 360s), une intégration du pic d'oxydation de Cu sur la courbe représentant le courant en fonction du temps, a été effectuée. La charge calculée a alors été rapportée à la charge électrique correspondant à la réduction de l'oxyde d'or (charge spécifique : $390 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) et en tenant compte de l'état d'oxydation des deux métaux, le taux de recouvrement de l'électrode a été calculée selon la méthode reportée dans l'Annexe I – page 201, sa valeur est estimée à 0,42 monocouche (ML). Cette valeur est en accord avec celle reportée dans la littérature pour l'UPD de Cu [129]. Ceci démontre que le dépôt de Cu en sous potentiel a bien eu lieu sur la surface de l'or.

II.2. Remplacement galvanique de Cu par Pt

Après avoir réalisé le dépôt de Cu en sous-potentiel sur le substrat d'or, un remplacement galvanique par le Pt a été effectué pendant 600 s. Pour cela l'électrode de travail est plongée à

circuit ouvert (*Open Circuit Voltage*, OCV) dans une solution 0,1 M de H_2PtCl_6 , $6\text{H}_2\text{O}$. La couche atomique de Cu est alors oxydée, tandis que les ions PtCl_6^{2-} sont réduits et la couche de Cu est remplacée par une couche de Pt (Figure II.4).

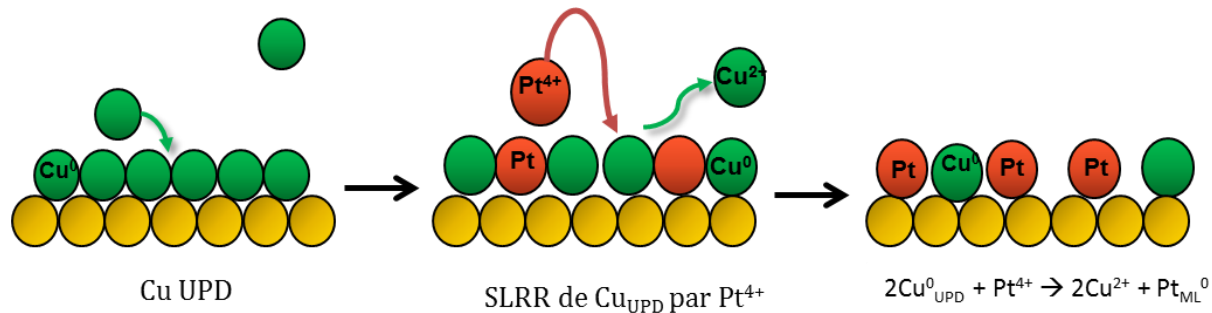


Figure II.4. Schéma de formation des dépôts de Cu par UPD et de leur remplacement galvanique par du Pt à circuit ouvert sur substrat d'or.

II.3. Caractérisation des dépôts

Des informations sur la morphologie des dépôts ont été obtenues par analyses en microscopie à force atomique (*Atomic Force Microscopy*, AFM) (Figure II.5) réalisées sur le substrat avant et après dépôt de (Cu)_{Pt} (Annexe II-page 208).

L'analyse des images AFM a mis en évidence la présence de grosses particules d'une hauteur d'environ 30 à 80 nm. Ce dépôt sous forme de nanoclusters peut très probablement être attribué à la distribution aléatoire des centres électroactifs sur le substrat d'or, centres sur lesquels la croissance des nanoparticules s'est produite de manière préférentielle.

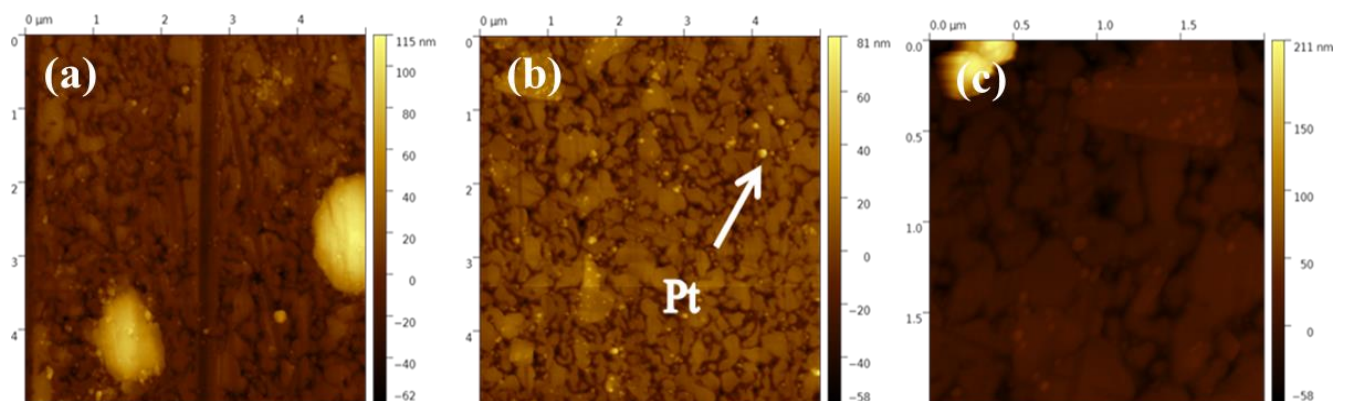


Figure II.5. Analyses AFM du substrat d'or avant (a) et après dépôt de cuivre remplacé par du Pt (b et c).

Du fait de la morphologie de ces dépôts différente de celle attendue et, comme il a été mentionné précédemment, de la différence entre les états d'oxydation du Cu et du Pt en solution qui sont respectivement +II et +IV (un atome de Pt devrait donc remplacer deux atomes de cuivre) , le taux de recouvrement du substrat après remplacement galvanique par le platine ne pourra jamais être voisin de l'unité. Pour tenter d'obtenir un recouvrement proche de l'unité et une morphologie plus régulière, nous avons utilisé dans la suite du travail comme couche sacrificielle le tellure, qui possède le même état d'oxydation que le platine (+IV).

III. Dépôt d'une monocouche de Pt en utilisant un dépôt de tellure comme couche sacrificielle

Avant chaque expérience, le substrat et/ou l'électrode utilisée sera traité mécaniquement puis électrochimiquement par voltampérométrie cyclique (CV) afin de vérifier la qualité de l'électrode de travail (voir Annexe I-page 201).

Le comportement électrochimique de Te sur l'électrode tournante d'or a été étudié à partir d'une solution 1 mM de TeO_2 (pureté 99,99 % Sigma Aldrich) dans 0,1 M de HClO_4 en utilisant la voltampérométrie cyclique avec plusieurs fenêtres de potentiel. Le choix des conditions de dépôts comme certains électrolytes ainsi que des paramètres (vitesse de balayage, concentrations, pH,...) se réfèrent aux analyses faites par When Zhu et al.[363]. Le dépôt en sous-potentiel (UPD) a été réalisé en mode potentiostatique. Une fois le dépôt de Te en sous-potentiel réalisé sur électrode d'or, les électrodes recouvertes de Te sont rincées dans l'eau et plongées dans une solution 1 mM de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0,1 M HClO_4 à tension de circuit ouvert (OCV) pour former une monocouche de Pt via un remplacement redox limité à la surface (SLRR) de Te, le protocole est donné sur la Figure II.6.

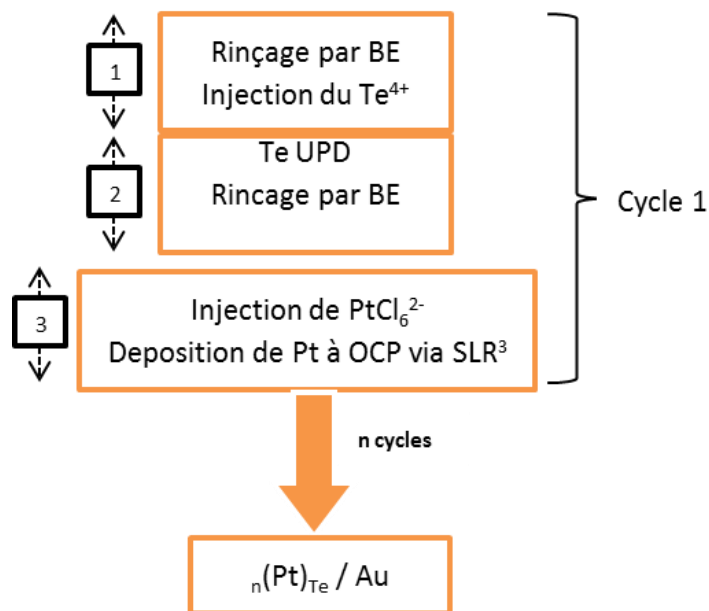


Figure II.6. Protocole expérimental utilisé pour faire des multicouches de Te sur Au suivi par déplacement par remplacement galvanique par du Pt.

L'optimisation du dépôt de Te et son remplacement par Pt ont été réalisés électrochimiquement en utilisant la voltampérométrie cyclique et le balayage potentiodynamique anodique.

III.1. Dépôt en sous potentiel de Te sur Au

Sur la Figure II.7 est représenté le voltammogramme cyclique (CV) de l'électrode Au immergée dans une solution constituée de 0,4M de HClO_4 + 1mM de TeO_2 (pH 1,0). Ce voltammogramme a été obtenu après plusieurs cycles de voltampérométrie, successivement réalisés entre 1,2 V et différentes limites de potentiel dans la gamme [0 ; - 1,2] V et à une vitesse de balayage de 40 mV / s. On peut observer que la forme du CV est comparable à celle enregistrée dans les solutions d'acide sulfurique par Suggs et Stickney [364].

La réduction de l'oxyde de tellure (TeO_2) commence à 0,7 V/RHE (pic C_1). Ce pic peut être attribué au premier pic d'UPD du Te. Ce résultat est en accord avec les données de la littérature [365–368], même si la valeur observée dans ce travail est légèrement supérieure. Un deuxième pic d'UPD (C_2) apparaît à un potentiel légèrement inférieur à 0,4 V comme déjà reporté par Stickney et *al.* [366,367].

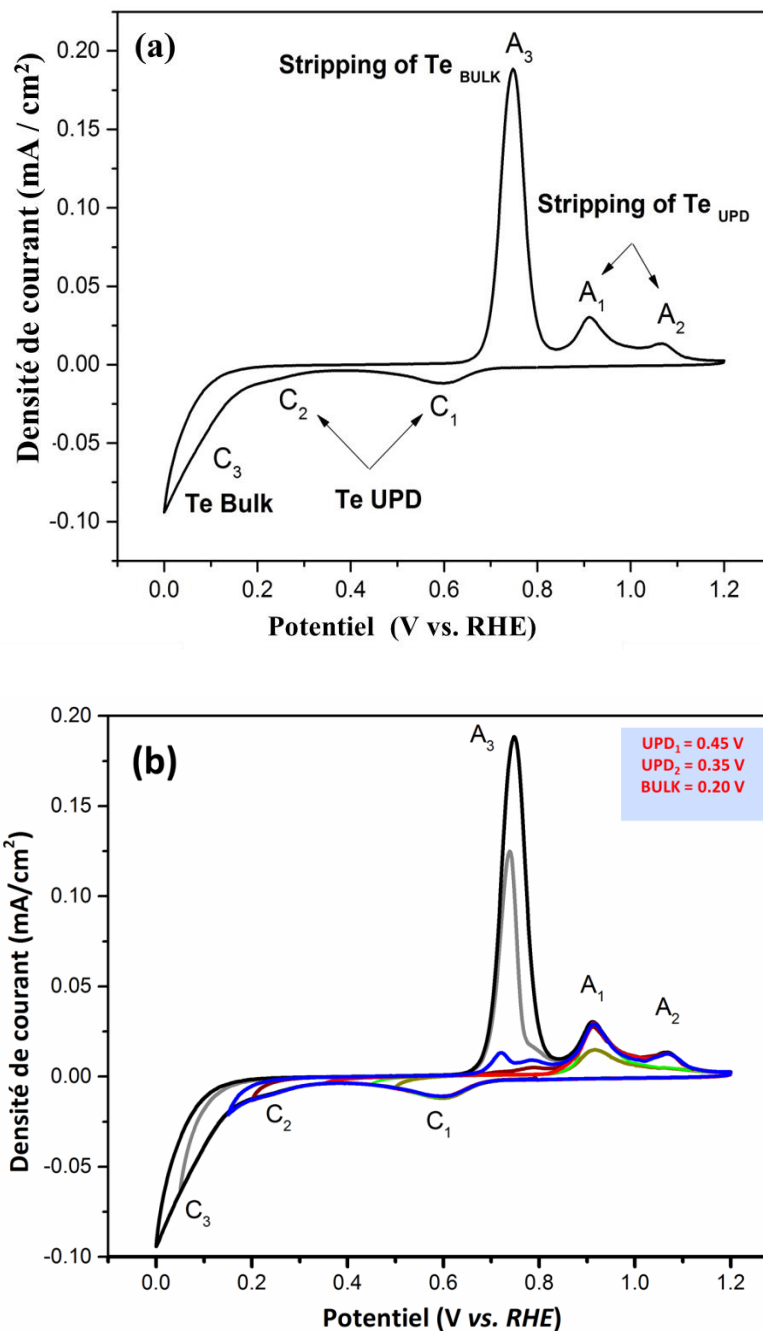


Figure II.7. Voltampérométrie Cyclique de l'électrode d'au dans HClO₄ 0,4 M + TeO₂ 1 mM (pH 1,0). Vitesse de balayage : 40 mV/s. a) potentiel compris entre 1,20 V et 0,00 V b) potentiel compris entre 1,20 V et différentes limites de potentiel cathodique (0,50 V, 0,45 V, 0,40 V, 0,35 V, 0,20 V, 0,15 V, 0,05 V et 0,00 V).

Ce pic et le pic de réduction en volume (C₃) se recouvrent partiellement. On sait que la forme et le potentiel du pic UPD dépendent fortement du plan cristallographique sur lequel il se

produit [369–371]. Ceci peut expliquer le léger décalage observé entre le potentiel UPD obtenu et ceux rapportés dans la littérature [363]. Afin de localiser l'emplacement des deux pics UPD de Te et le pic correspondant au dépôt en volume, une analyse CV détaillée a été effectuée. Le potentiel cathodique a été scanné de 1,2 V jusqu'à diverses valeurs limites comprises entre 0,50 V et 0,00 V à partir desquelles les courbes anodiques ont été enregistrées. Les CV correspondants sont représentés sur la Figure II.7.b.

Lorsque le potentiel est balayé entre 1,2 V et 0,5 V, un pic de réduction C_1 et un pic d'oxydation A_1 sont mis en évidence. Lorsque la limite de potentiel diminue, l'intensité du pic A_1 augmente et atteint son maximum pour une valeur limite de 0,45 V. Cette observation suggère que C_1 correspond à un pic UPD de Te et A_1 à son pic d'oxydation [372]. Lorsque la valeur limite du potentiel diminue encore, un deuxième pic d'oxydation A_2 apparaît. L'intensité de ce dernier augmente lorsque la limite du potentiel de balayage diminue et atteint son maximum quand le potentiel limite est de l'ordre de 0,35 V. Cela suggère la présence d'un second pic UPD C_2 . Lorsque la valeur du potentiel limite continue à diminuer, un pic de réduction supplémentaire C_3 apparaît ainsi que son pic d'oxydation correspondant A_3 . L'intensité du pic A_3 augmente quand la valeur du potentiel limite diminue, tandis que l'intensité des pics A_1 et A_2 reste constante. Par conséquent, le pic C_3 devrait être lié au dépôt en volume. De ces observations, nous pouvons conclure que l'UPD total de Te sur l'or sera atteint en utilisant un potentiel de dépôt de 0,35 V.

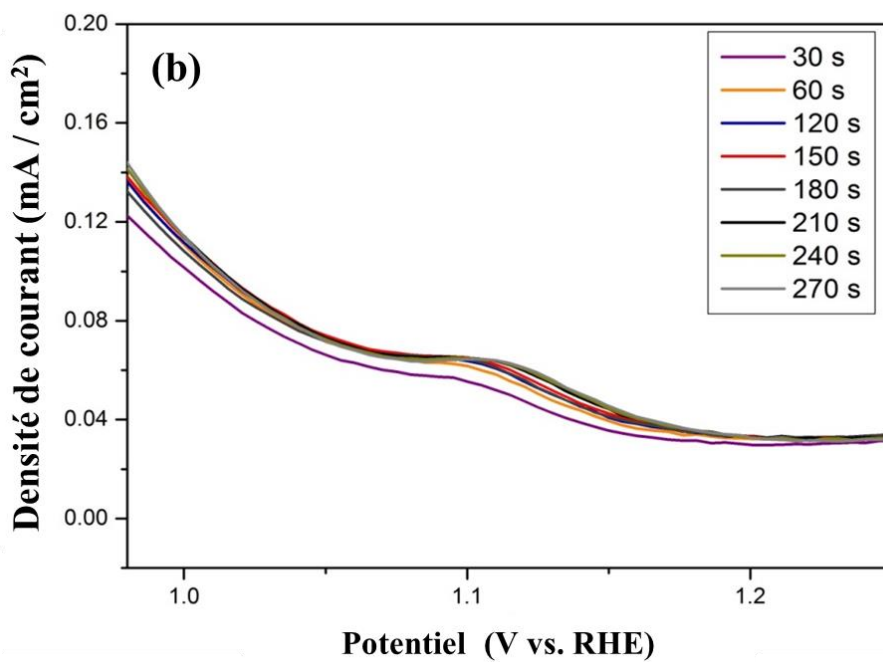
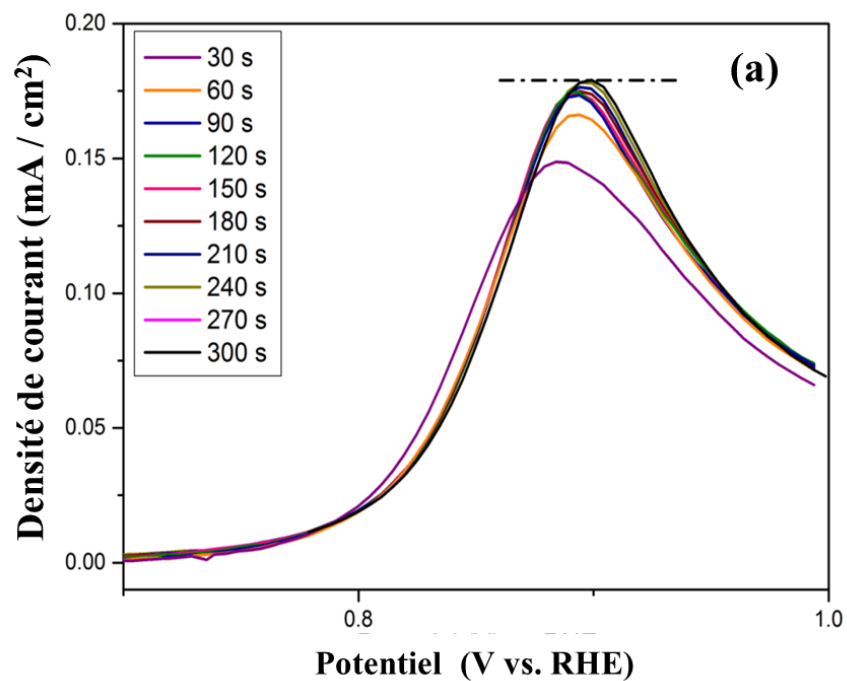


Figure II.8. Voltampérométrie à balayage linéaire après un dépôt UPD de Te à 0,35 V pour différents temps de dépôt: a) pic A₁; b) pic A₂.

La Figure II.8 représente la voltampérométrie à balayage linéaire (LSV) après un dépôt UPD de Te réalisé par polarisation à 0,35 V pour différentes durées de dépôt. Le temps de dépôt

a donc été optimisé à partir de ces expériences, et une durée de 240 s a été trouvée comme durée minimale pour obtenir un dépôt UPD complet. Au-delà de cette durée, les courbes d'oxydation se superposent, indiquant que l'intensité maximale du pic a été atteinte.

Afin de confirmer le choix de ce temps de dépôt, une étude chronoampérométrique à 0,35V (comme potentiel de dépôt) a été effectuée. La Figure II.9 ci-dessous présente la courbe I-t, elle montre que le signal se stabilise après 240 s ce qui est en accord avec l'étude LSV réalisée.

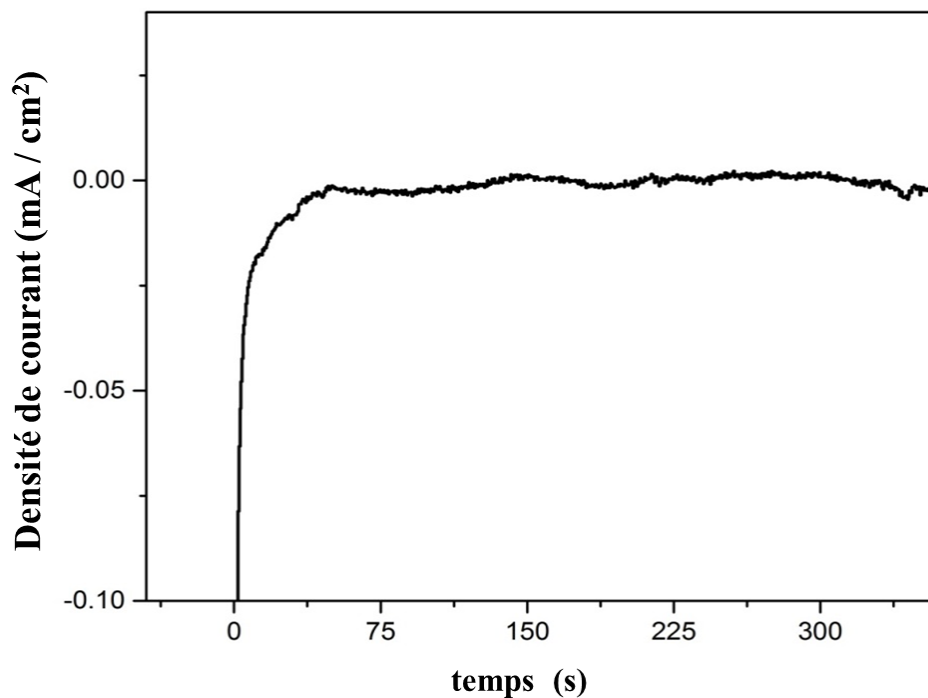


Figure II.9. Courbe I-t lors d'un dépôt potentiostatique de Te à 0,35 V.

Afin d'obtenir la quantité maximale de Te déposée par UPD, c'est une durée de dépôt plus longue (300 s) qui a été adoptée pour la suite du travail.

Après dépôt des couches de Te dans les conditions mentionnées ci-dessus (0,35 V et 300 s), une intégration des deux pics d'oxydation du Te déposé en sous potentiel, sur la courbe de courant en fonction du temps a été effectuée. Par comparaison avec la charge électrique liée à la réduction de l'or (cf. §2b) et en tenant compte de l'état d'oxydation de ces deux éléments, le taux de recouvrement de l'électrode a pu être estimé à 0,87 monocouche (*monolayer*, ML) pour l'UPD total (C_1 et C_2) [371]. Ce résultat démontre que le dépôt UPD a bien eu lieu et qu'un film recouvrant presque toute la surface de l'or a été obtenu.

III.2. Remplacement galvanique de Te par Pt

Après avoir effectué le dépôt en sous-potential de Te sur l'électrode d'or tournante, nous avons réalisé un remplacement galvanique par du platine. Pour cela, l'électrode recouverte de tellure est plongée, à circuit ouvert (OCV), dans une solution de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,1 M). La couche atomique de Te est alors oxydée tandis que les ions PtCl_6^{2-} sont réduits, et la couche de Te est remplacée par une couche de Pt (Figure II.10).

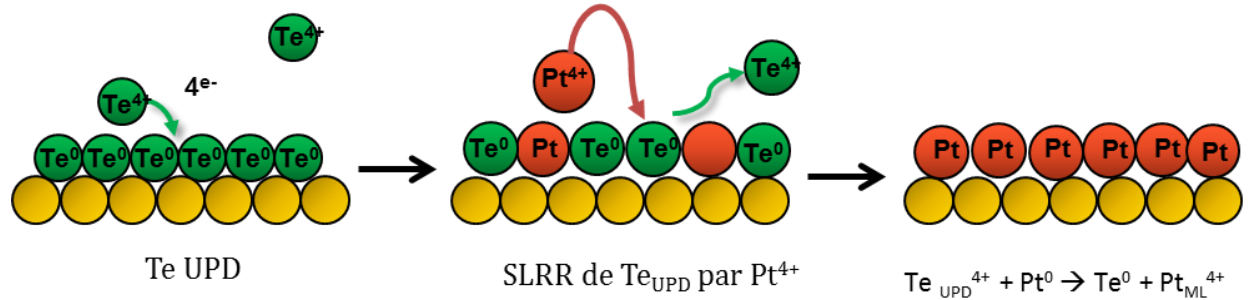


Figure II.10. Schéma de formation des dépôts de Te par UPD suivi par un remplacement galvanique à OCV pour déposer une monocouche (ML) de Pt sur le substrat Au (111).

Le temps nécessaire pour obtenir le taux de remplacement le plus élevé a été déterminé à partir de la courbe I-t (Figure II.11) ci-dessous, il est estimé à 450 s.

Plusieurs techniques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS), la microscopie à force atomique (AFM), ont été testées pour caractériser nos dépôts mais l'épaisseur du dépôt est trop faible pour mettre en évidence le Te ou le Pt. C'est pourquoi nous avons réalisé des dépôts multicouches.

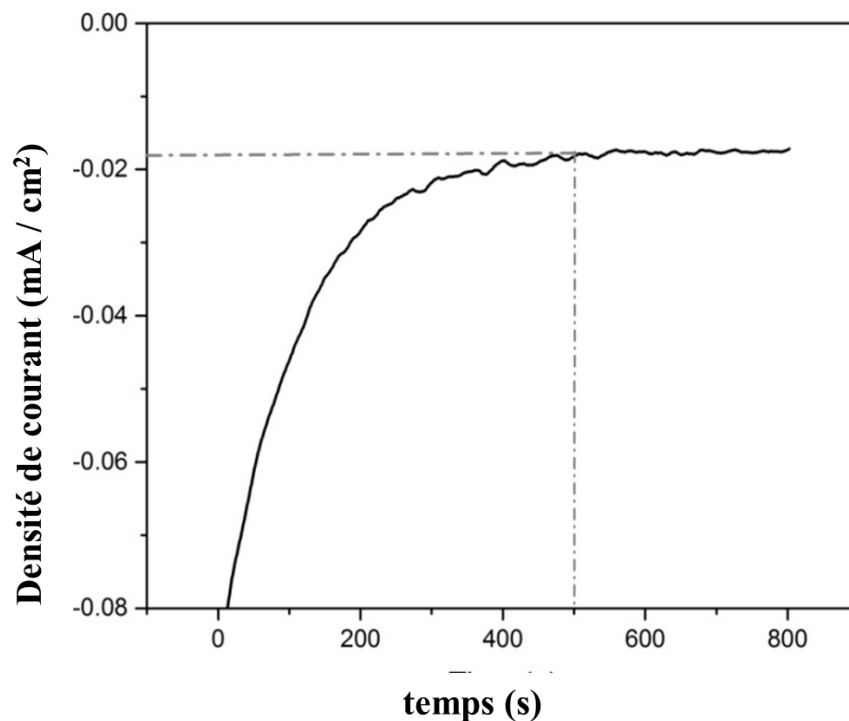


Figure II.11. Courbe chronoampérométrique du remplacement galvanique de Te par Pt à OCV.

Dans les dépôts multicouches, la deuxième couche de Te doit être déposée sur la première couche de Pt qui recouvre l'électrode d'or puis remplacée par une deuxième couche de platine. Les conditions de dépôt du tellure sur le platine seront étudiées sur une électrode tournante en platine en utilisant le même protocole que celui décrit précédemment. Pour que les résultats soient identiques à ceux qui auraient été obtenus sur la couche de Pt déposée par remplacement galvanique sur l'électrode en or, la surface de l'électrode tournante en platine est identique à celle de l'électrode tournante en or, sa valeur est $0,196 \text{ cm}^2$.

III.3. Dépôt en sous-potentiel de Te sur Pt

Comme pour l'électrode d'or, l'électrode de platine a été polie mécaniquement avant le dépôt, puis traitée électrochimiquement en utilisant une voltampérométrie cyclique (CV) dans une solution de HClO_4 (0,1M). Pour nettoyer l'électrode de travail, 40 cycles de -0,05 V à 1,4 V avec une vitesse de balayage de 100 mV/s ont été effectués jusqu'à l'obtention d'un voltammogramme reproductible (voir Annexe I—page 199).

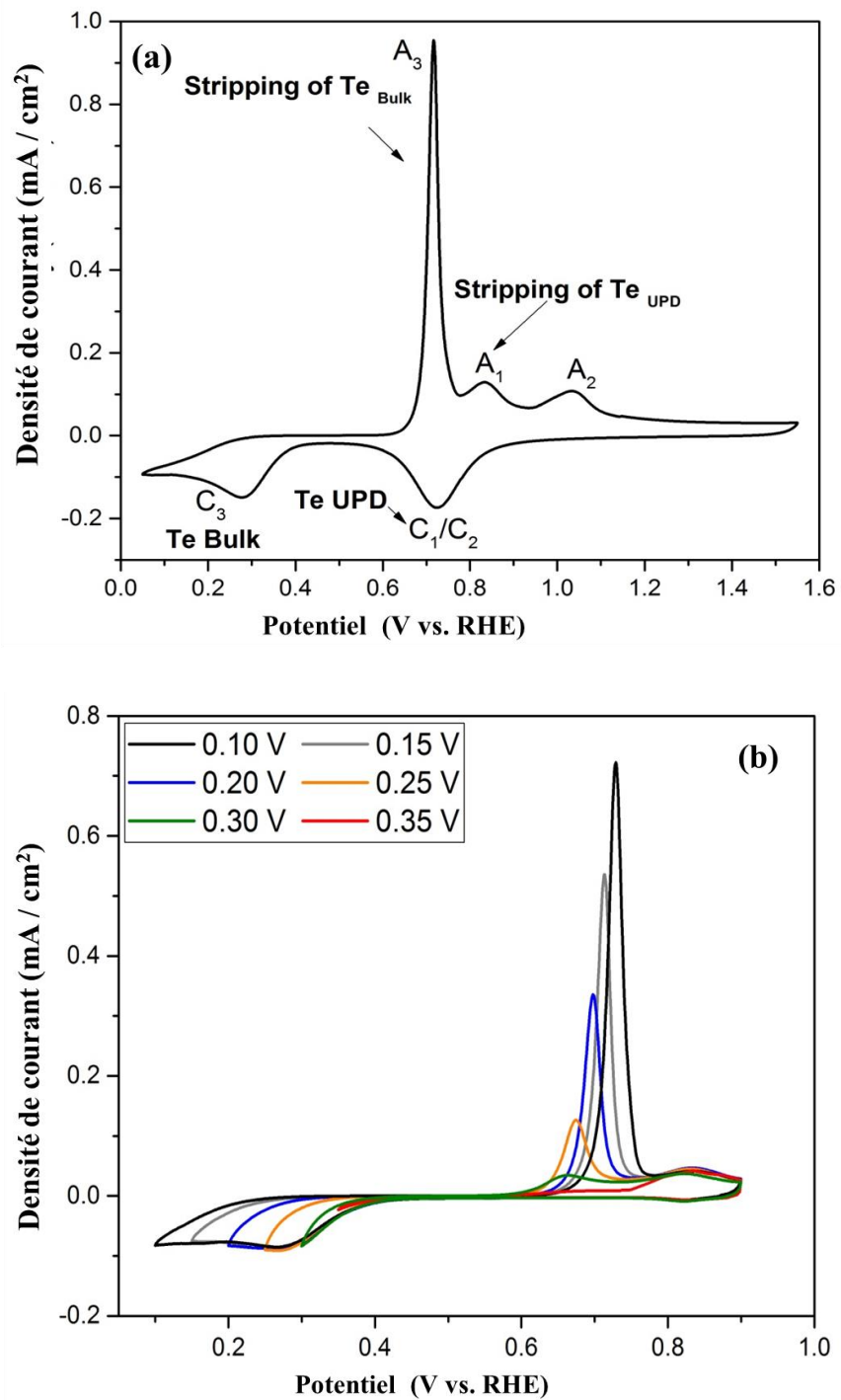


Figure II.12. Voltammogrammes cycliques effectués sur une électrode de Pt dans une solution de TeO₂ (1 mM) + HClO₄ (0,4M) avec une vitesse de balayage de 40 mV/s : a) potentiel compris entre 1,60 V et 0,05 V. b) potentiel compris entre 0,9 V et différentes limites de potentiel cathodique (0,35 V, 0,30 V, 0,25 V, 0,25 V, 0,15 V et 0,10 V).

Après un nettoyage électrochimique de l'électrode de Pt dans la solution d'électrolyte, celle-ci est rincée à l'eau puis plongée dans une solution de Te 1mM. La Figure II.12 montre des voltammogrammes cycliques effectués sur cette électrode avec une vitesse de balayage de 40 mV/s. Sur la Figure II.12.a, il apparaît deux pics qui se confondent : C₁/C₂ ; ils correspondent à l'UPD de Te et à la réduction de l'oxyde de platine en Pt. A₁ et A₂ correspondent à leurs pics d'oxydation. C₃ correspond au dépôt en volume de Te (réduction) et A₃ à son oxydation.

Dans la détermination du potentiel UPD du tellure sur le platine, afin d'éviter l'oxydation de ce dernier, les voltampérométries cycliques débiteront à 0,9 V qui est bien un potentiel inférieur à celui de l'oxydation du platine (Figure II.12.b). Lorsque le potentiel est balayé de 0,9 V à 0,35 V, seul A₁ apparaît sur la branche anodique. Lorsque la limite de potentiel est inférieure à 0,35 V, le pic A₃ apparaît. Ainsi, le dépôt en sous-potentiel de Te sur Pt doit être effectué entre 0,35 V et 0,30 V.

Dans le but d'étudier l'influence de Te sur l'électrode de Pt, un dépôt de Te a été effectué à 0,35 V pendant 450 s et une voltampérométrie cyclique a été réalisée dans HClO₄ entre 0,05 V à 1,55 V. Le voltammogramme correspondant est présenté sur la Figure II.13 (courbe continue en rouge) et comparé à celui obtenu pour l'électrode de Pt non recouverte dans HClO₄ (0,1 M) (courbe en pointillée). On peut observer, entre 0,40 et 0,05 V, que le dépôt de tellure inhibe totalement l'adsorption de l'hydrogène sur la surface de Pt.

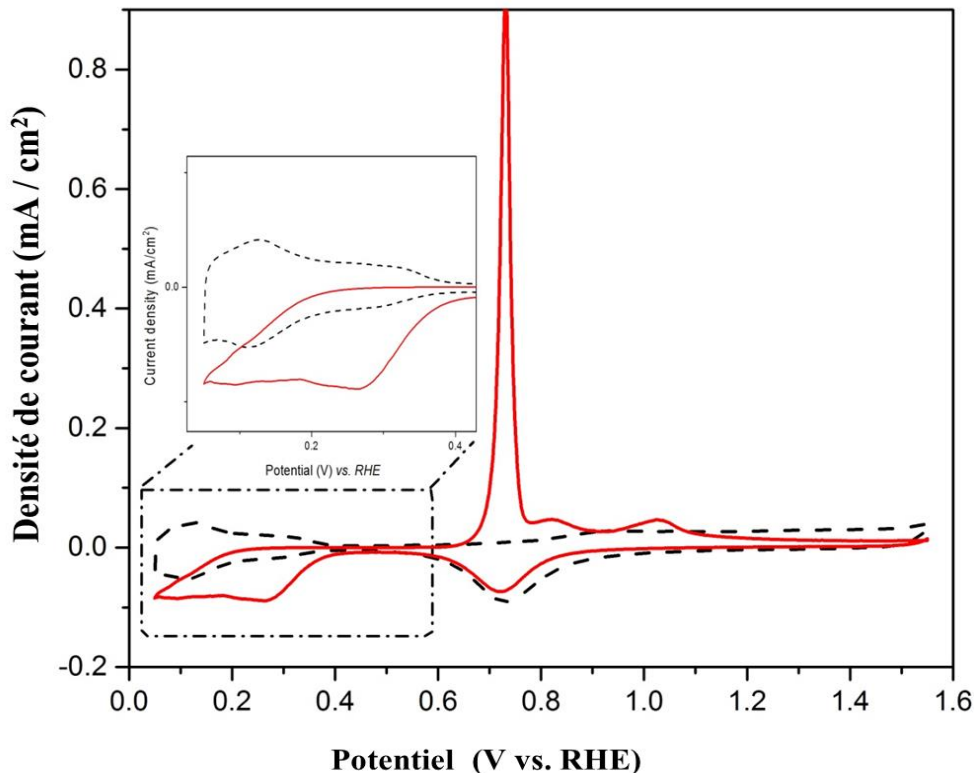


Figure II.13. Voltampérométrie enregistrée après stabilisation pour l'électrode de Pt non recouverte dans HClO_4 (0,1 M) (courbe en pointillée) et voltampérométrie obtenue après polarisation de l'électrode de platine dans une solution de TeO_2 (1 mM) pendant 450 s à 0,35 V (courbe continue). Dans les deux cas, la vitesse de balayage est 40 mV / s.

Comme précédemment le taux de recouvrement de l'électrode a été calculé en utilisant cette fois la charge électrique correspondant à la réduction de Pt, il est estimé à 0,86 ML [373]. Le dépôt UPD de Te sur Pt est donc efficace.

III.4. Remplacement galvanique de Te par Pt

Les conditions expérimentales mises en œuvre pour ce remplacement sont identiques à celles utilisées pour le remplacement galvanique par Pt du Te déposé sur l'or et décrites dans la partie III.2.

III.5. Dépôt en sous-potentiel de Te sur Au recouvert de Pt

Après avoir étudié les UPD de Te sur les substrats modèles Au et Pt, le protocole de dépôt/remplacement tel que décrit sur la Figure II.14 sur un substrat d'or a été mis en œuvre.

Au cours d'un dépôt multicouche, en raison du changement de la résistivité du film il est possible d'observer une variation du potentiel de l'UPD. Aussi, après chaque remplacement galvanique, nous avons effectué une étude voltammétrique de l'électrode recouverte dans une solution de Te.

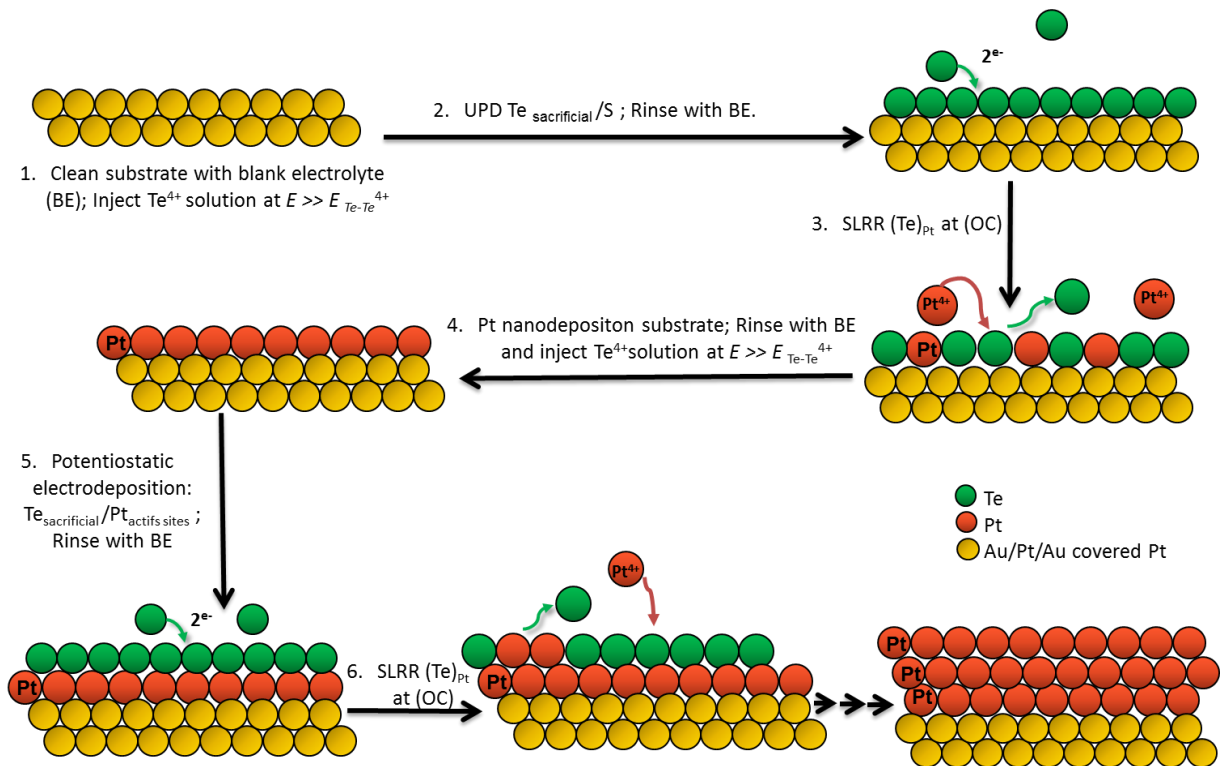


Figure II.14. Schéma de formation des multi-dépôts de Te par UPD suivis par un remplacement galvanique en circuit ouvert pour déposer des multicouches ultraminces monoatomiques de Pt sur le substrat Au (111).

Les voltammogrammes cycliques obtenus sur une électrode en or recouverte de Pt immergée dans la solution de tellure après différents nombres de remplacements (de 1 à 5) sont présentés sur la Figure II.15.

L'électrode a été balayée négativement de 0,45 V à 0,05 V puis positivement jusqu'à 0,87 V seulement, afin d'éviter l'oxydation de la couche de Pt obtenue par les remplacements précédents. On peut observer que l'intensité du pic UPD de Te augmente avec le nombre de remplacements et que son potentiel (0,35 V) est similaire à celui déterminé sur une électrode Pt/Pt (§ II.3). Ce dernier résultat était prévisible du fait de la faible résistivité de la couche de Pt.

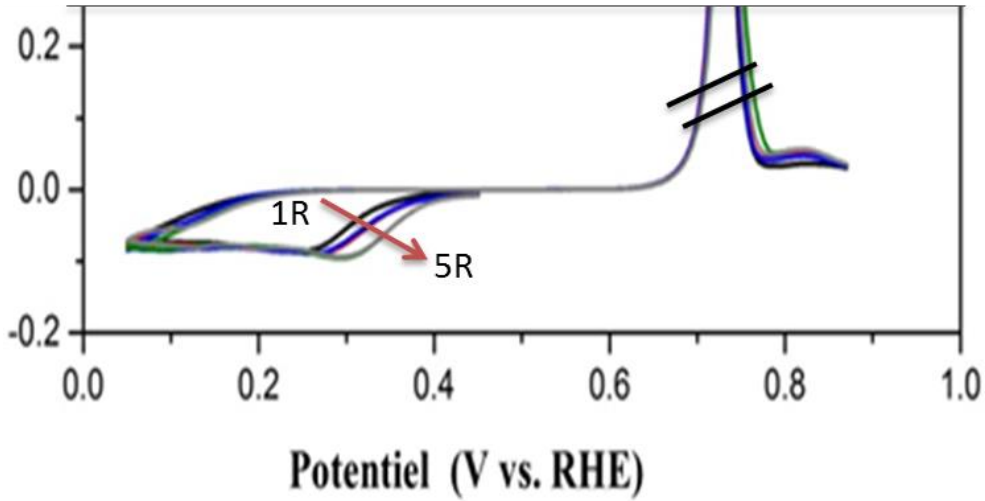


Figure II.15. Voltammogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode d'Au recouverte de Pt dans TeO_2 1 mM avec une vitesse de balayage de 40 mV/s pour divers nombres de remplacement (le nombre est indiqué sur la Figure).

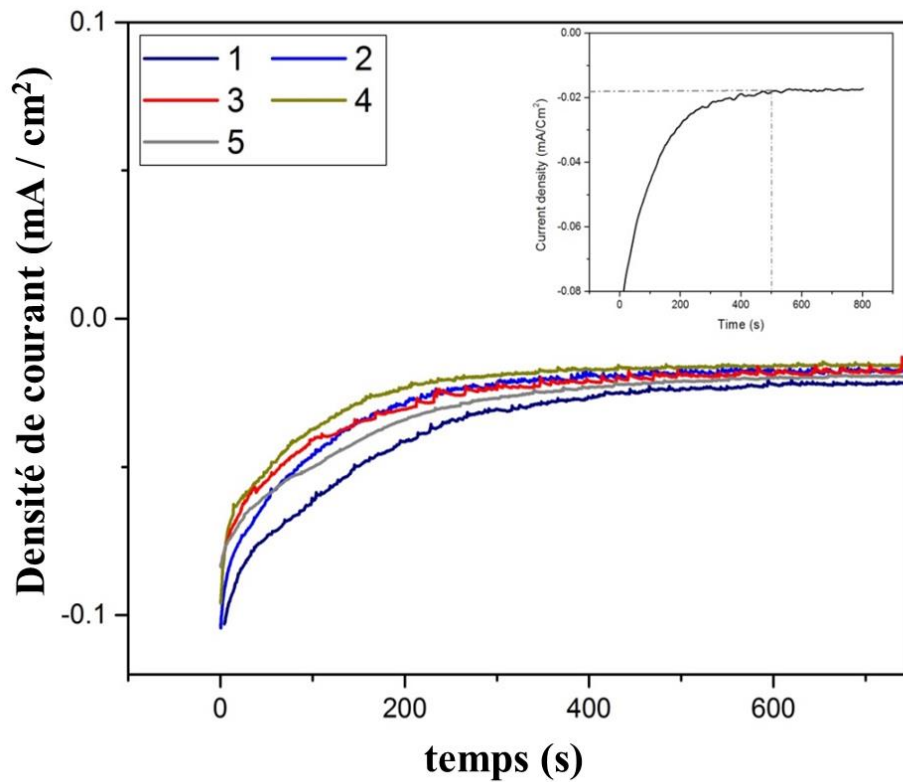


Figure II.16. Courbes I-t enregistrées durant le remplacement de la couche de Te par une couche de Pt pour divers nombres de remplacements.

Les courbes I-t (Figure II.16) enregistrées lors des remplacements successifs de Te par Pt montrent que quel que soit le nombre de remplacements, le signal est stabilisé après 450 s. L'ensemble de ces résultats permet de définir les conditions expérimentales suivantes: $E = 0,35$ V et $t = 300$ s pour le dépôt en sous-potentiel de Te et $E = \text{OCV}$ et $t = 450$ s pour le remplacement de Te par Pt.

III.6. Caractérisation du film de Pt (après plusieurs remplacements)

La quantité de platine déposée sur l'électrode est extrêmement faible et donc difficile à évaluer. Sa caractérisation ne peut pas être directement réalisée sur l'électrode d'or à disque tournant (RDE). Aussi, cette dernière a été remplacée par une lame de quartz recouverte de 200 nm d'or dans une série d'expériences de dépôt de Te et de remplacement par du Pt. Les lames Au / quartz ont ensuite été découpées en petits morceaux pour pouvoir s'adapter à différents instruments de caractérisation. Du fait de l'extrêmement faible quantité de platine déposée, aucune information n'a pu être obtenue par diffraction des rayons X.

III.6.1. Microscopie électronique à balayage et analyse en dispersion d'énergie

La Figure II.17 montre les images MEB et les cartographies EDS de la couche obtenue après 5 cycles de dépôt de Te suivis de 5 remplacements successifs par du Pt. Ces résultats montrent la présence de Pt réparti sur toute la surface du support. Par contre, aucune trace de Te n'a été détectée, ce qui démontre son remplacement effectif par le Pt (Figure II.18).

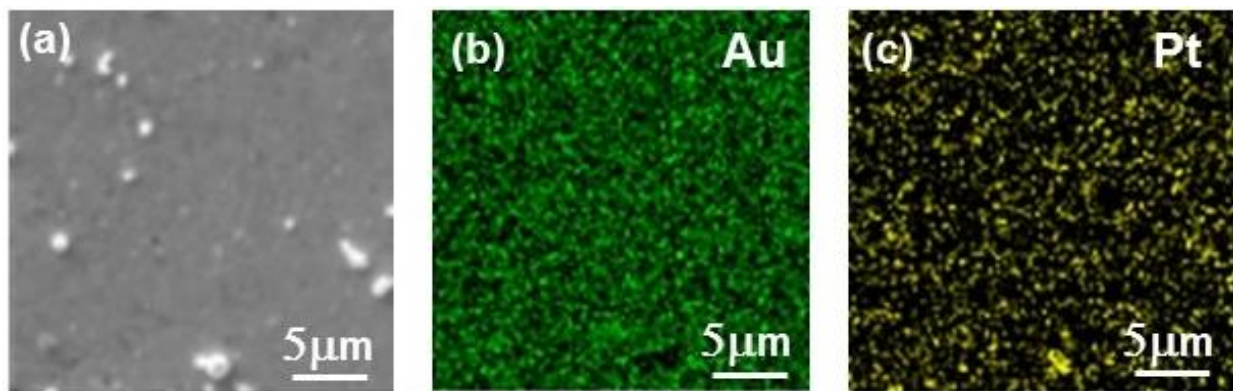


Figure II.17. Images MEB (a) et cartographies obtenues par spectroscopie par rayons X à dispersion d'énergie (EDS) montrant les contrastes chimiques (b) Au et (c) Pt pour la couche de

Pt déposée sur la lame de verre recouverte d'or après 5 cycles de dépôt de Te et remplacement par du Pt.

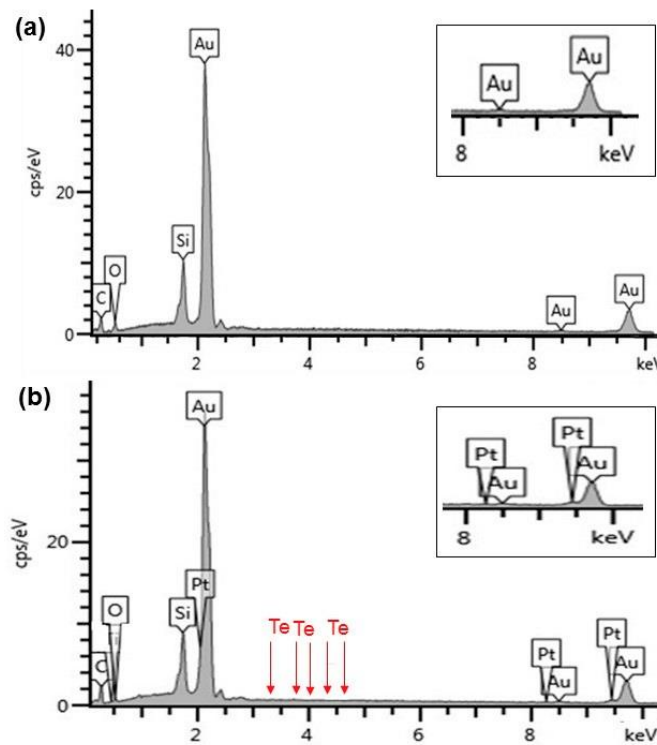


Figure II.18. Spectres EDS obtenus sur la lame de verre recouverte d' Au (a) avant dépôt, (b) après dépôt de Pt. Les flèches rouges indiquent la position attendue des pics de Te, montrant ainsi l'absence de cet élément sur la couche.

En raison de la faible quantité de Pt déposée et du fort chevauchement des principaux pics d' Au et de Pt à 2-2,2 keV (Figure II.18), il convient de rechercher la présence de Pt au pic correspondant à 9,5 keV (voir zoom). La présence du platine est donc bien confirmée et l'absence des pics de Te (cf. Figure II.18) permet de conclure que seul du platine est présent sur le substrat après dépôt.

III.6.2. Microscopie à force atomique

La morphologie de la couche analysée par AFM est illustrée sur la Figure II.19 et comparée à la morphologie du substrat. Ce dernier comprend des grains d'or de différentes formes et dimensions. Bien que le substrat ne soit pas complètement recouvert, il semble que le Pt ait tendance à se déposer plus facilement aux interfaces des grains d'or qu'à la surface du

grain. Ceci conduit à la formation d'une série d'îlots de platine contigus formés le long des interfaces des grains d'Au.

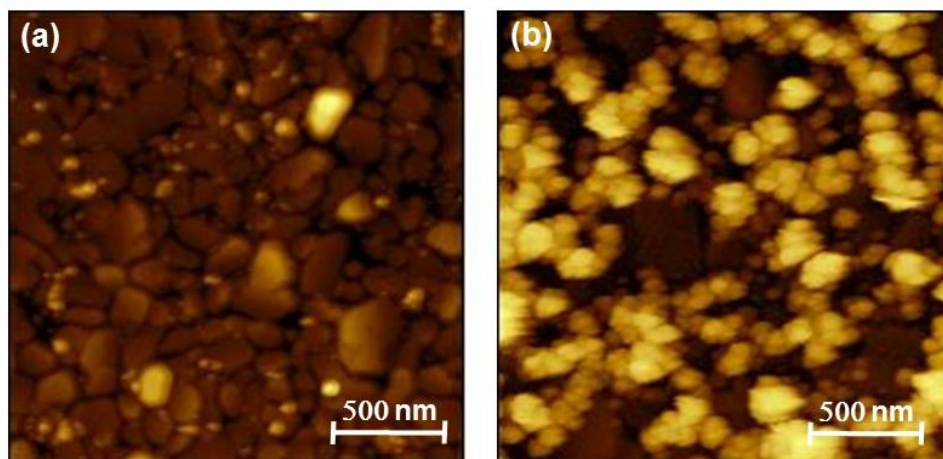


Figure II.19. Micrographies obtenues par microscopie à force atomique (AFM) sur la lame de verre recouverte d'or avant (a) et après dépôt de platine (b).

III.6.3. Analyses ICPMS

La quantité de Pt déposée a été déterminée par analyse ICP-MS après 3 et 5 cycles de dépôt/remplacement. Compte tenu des concentrations données par les analyses (respectivement, 0,696 ppb et 3,39 ppb pour 3 et 5 cycles), nous concluons que 0,20 monocouches de Pt ont été déposées sur l'électrode après 3 remplacements de Te et 0,52 ML pour 5 remplacements de Te. Aucune trace de Te n'a été détectée dans les solutions analysées. Cela laisse donc supposer que la totalité du tellure déposé a été remplacée par le platine (annexe I- page 206).

III.6.4. Caractérisation électrochimique

Sur la Figure II.20 est présenté un voltammogramme cyclique enregistré entre 0,05 et 1,2 V après cinq remplacements galvaniques sur l'électrode d'or. Le CV fait clairement apparaître un dépôt de Pt. Il présente les trois régions caractéristiques de ce métal: les pics d'adsorption / désorption d'hydrogène dans la gamme de potentiels compris entre 0,05-0,35 V, la capacitance de la double couche et la formation d'oxyde de Pt avec la réduction correspondante [374]. Notons que le CV présente une certaine distorsion et une certaine asymétrie, probablement liées

à des effets résistifs dus à la très faible quantité de Pt et donc à une connexion électrique difficile avec l'électrode.

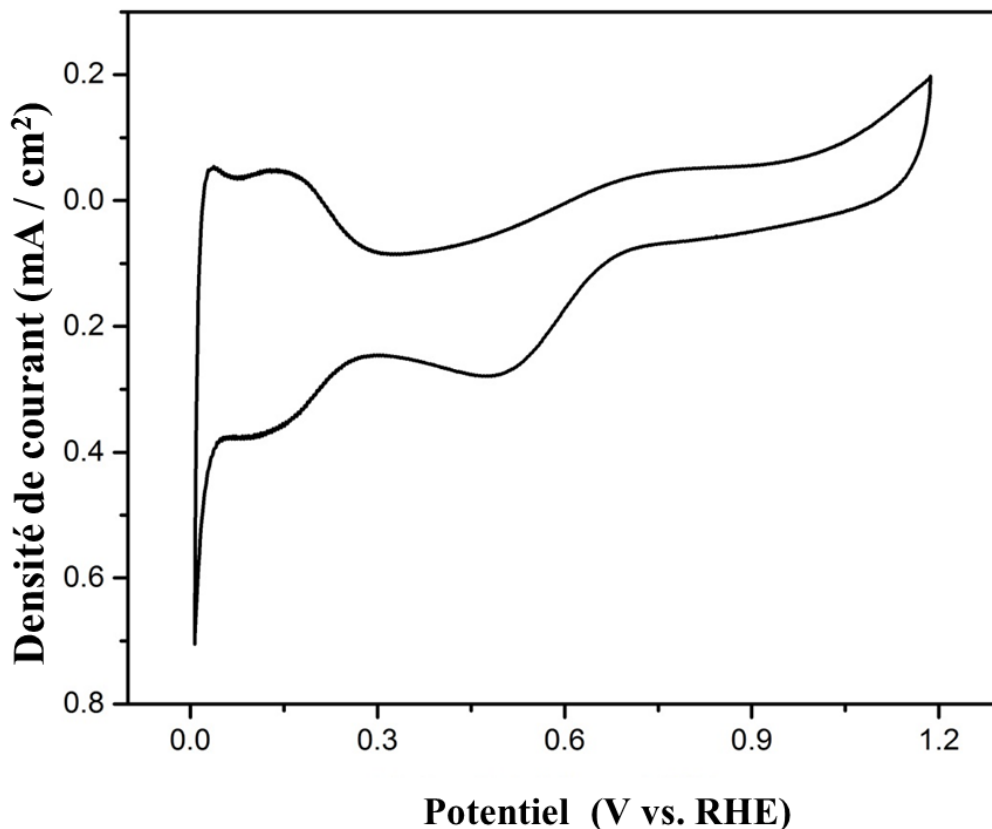


Figure II.20. Voltammogramme cyclique enregistré dans 0,1 M de HClO₄ après cinq remplacements galvaniques. La vitesse de balayage est 40 mV/s.

La surface électrochimique (*electrochemical surface area*, ECSA) du film de Pt obtenu après 5 remplacements a été estimée à 18 m²/g. Cette valeur est en accord avec l'ECSA des catalyseurs de surface étendue, qui est généralement inférieure à celle des nanoparticules correspondantes. Cependant ces catalyseurs donnent lieu à des activités spécifiques plus élevées [375]. Pour atteindre notre objectif final qui est de combiner une activité de masse élevée, une activité spécifique élevée (présence d'un grand nombre de sites actifs) et une surface électrochimique élevée (grande surface disponible), le dépôt de couches minces ici étudié sur une surface modèle sera par la suite réalisé sur des supports nanostructurés.

L'activité du Pt déposé après 3 et 5 remplacements galvaniques peut être déduite des courbes intensité-potentiel. Ces courbes sont présentées sur la Figure II.21, elles sont comparées à celles obtenues pour les électrodes à disque tournant d'or et de Pt.

Bien que supérieure à celle de l'électrode en or, l'activité du dépôt après 3 ou 5 remplacements est faible. On constate que cette activité augmente avec le nombre de remplacements et qu'après 5 remplacements, elle reste toujours inférieure à celle du platine. Nous en concluons donc que pour augmenter l'activité catalytique du dépôt, il sera nécessaire d'augmenter le nombre de cycles (dépôts de Te et remplacement par le Pt). Plus d'informations sur les techniques de caractérisation sont présentées dans l'Annexe II.

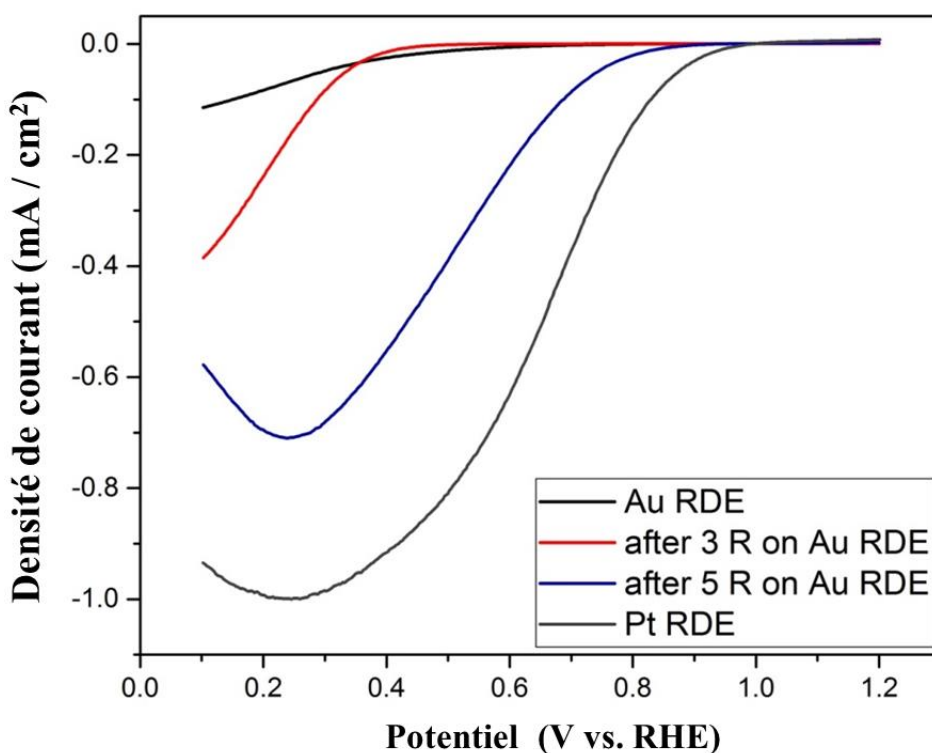


Figure II.21. Comparaison entre les activités catalytiques du dépôt après 3 et 5 remplacements galvaniques successifs et celles des électrodes à disque tournant (RDE) d'or et de platine (en O₂, 900 rpm, 0,1M HClO₄).

IV. Conclusion

Le but du présent travail était d'étudier la faisabilité de dépôts de Pt ultra-minces par des cycles successifs constitués d'un dépôt en sous-potentiel de cuivre ou de tellure et remplacement par déplacement galvanique de ces éléments par du platine.

Dans le cas de $(\text{Cu})_{\text{Pt}}$, le taux de recouvrement est faible (0,42 ML) et la morphologie ne correspond pas celle attendue, la surface est recouverte de grosses particules de platine. Afin d'obtenir de meilleurs résultats, nous avons remplacé le Cu par le tellure qui a le même état d'oxydation que le platine (+IV).

Les conditions optimales pour le dépôt en sous-potentiel de Te ($E = 0,35 \text{ V}$ et $t = 300 \text{ s}$) sur les électrodes d'or et de platine ainsi que celles pour le remplacement de Te par Pt (OCV pendant 450 ms) ont été déterminées par voltampérométrie cyclique et balayage potentiodynamique anodique.

Le platine déposé a été caractérisé par microscopie électronique à balayage et analyse en dispersion d'énergie, microscopie à force atomique, spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS), et par des mesures électrochimiques. Ces analyses ont permis de mettre en évidence un dépôt dont l'épaisseur varie d'un moyen entre 0,2 à 0,5 monocouche de Pt suivant le nombre de cycles effectués et un remplacement total de l'élément sacrificiel. Bien que le recouvrement du substrat ne soit pas complet, le dépôt de platine sous forme d'îlots contigus situés à l'interface des grains d'or tel qu'il a été observé est intéressant pour l'application visée. En effet le frittage devrait être énergétiquement défavorable et le mécanisme de dissolution de l'oxyde conduisant à la perte de Pt devrait également être réduit. La faible ECSA plaide en faveur d'îlots de Pt plats, encore une caractéristique recherchée, car elle devrait donner lieu à des activités spécifiques renforcées.

Dans l'ensemble, ces premiers résultats sont encourageants et ouvrent la voie au dépôt de couches de Pt ultra minces pour une utilisation en tant que catalyseurs dans des dispositifs de conversion d'énergie électrochimique. Pour atteindre l'objectif final d'une activité de masse élevée, combinant une activité spécifique élevée (présence de sites actifs) et une ECSA (présence

de surface disponible) élevée, le dépôt des couches minces rapporté ici pour une surface modèle sera étendu aux supports nanostructurés.



Conclusions et perspectives





L'objectif de ces travaux de thèse était d'améliorer l'activité et la durabilité des cathodes de piles à combustibles de type PEMFC tout en minimisant la quantité de métal noble (platine) utilisée, permettant ainsi le déploiement à grande échelle de ces dispositifs de conversion propre de l'énergie. Pour cela nous avons travaillé sur deux aspects concernant l'électrode : la morphologie du catalyseur de platine et la nature chimique de son support.

Le remplacement des nanoparticules de platine conventionnellement utilisées comme catalyseur dans les cathodes des PEMFC par des surfaces étendues/nanofilms de ce métal noble a été démontré comme une stratégie prometteuse pour en maximiser l'utilisation et obtenir une grande activité électrocatalytique pour des charges minimales.

Au cours de cette étude nous avons étudié des approches de préparation de ce type de films métalliques ultra-minces. En particulier, nous nous sommes focalisés sur des stratégies de dépôt électrochimique en sous potentiel (UPD) de couches sacrificielles de Cu et de Te, suivi par le déplacement galvanique par le platine à circuit ouvert. Les études ont été effectuées sur des substrats modèles (des surfaces planes d'or et de platine) afin d'optimiser les conditions de dépôt. Ces dernières ont été déterminées par voltampérométrie cyclique et balayage potentiodynamique anodique. Dans le cas de $(\text{Cu})_{\text{Pt}}$, un taux de recouvrement faible (0,42 monocouches) ainsi qu'une morphologie non attendue (des agglomérats de particules à la surface) ont été obtenus. Par contre dans le cas de $(\text{Te})_{\text{Pt}}$, un taux de recouvrement légèrement plus élevé (0,52 ML) a été obtenu et le dépôt a été réalisé sous forme d'îlots contigus de platine qui se forment préférentiellement au niveau du substrat.

Le noir de carbone utilisé comme matériau conventionnel de support pour les nanoparticules de Pt s'oxyde dans les conditions opérationnelles des PEMFC, entraînant le détachement des particules de catalyseur et enfin une défaillance majeure du dispositif.

Durant notre étude, nous avons remplacé le support carboné par des nanofibres d'oxyde d'étain obtenues par la méthode de l'électrofilage. Les oxydes métalliques ont en effet déjà démontré leur potentialité en tant que supports alternatifs en raison de leur haute résistance à la corrosion et de la promotion de l'électroactivité vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR). Ces matériaux ont été modifiés par dopage au tantale pour en augmenter la conduction électronique autrement très faible et non adaptée au transfert électronique en jeu dans la cathode des PEMFC. Des matériaux à base de SnO_2 dopé avec différents pourcentages

de Ta (de 0,5 à 7,5 % atomique) ont été préparés par électrofilage puis calcination, conduisant à la formation d'une morphologie de type « fibres dans les tubes ». L'augmentation du % atomique en Ta a conduit à l'augmentation de la taille des nanofibres, à la diminution de la taille des grains qui les composent et à l'augmentation de leur surface spécifique. La conductivité électrique maximale a été obtenue avec les matériaux contenant 1% atomique de Ta (0,09 S/cm pour 1TTO) et cela a été attribué à la distorsion de la structure rutile suite au dopage, également détectée par DRX, spectroscopies Raman et XPS. Des tests de stabilité à la corrosion de 1TTO ont été effectués, montrant un relargage du dopant inférieur à celui observé par des matériaux similaires dopés avec d'autres ions (par exemple l'antimoine).

Ensuite, nous avons déposé des nanoparticules de Pt sur les matériaux TTO à différents pourcentages de Ta et caractérisé les matériaux Pt/TTO obtenus. Les microscopies électroniques ont montré une distribution homogène des nanoparticules de Pt à la surface des fibres et ayant une taille moyenne de 3 nm. L'échantillon avec 1 % atomique de Ta (1TTO) ayant la conductivité la plus élevée et une surface spécifique acceptable ($27 \text{ m}^2/\text{g}$) a montré les valeurs les plus élevées de surface électrochimique, activité massique, et activité spécifique quand catalysé avec 34,5 % massique de Pt. En diminuant la charge en Pt à 7,4% massique, une activité massique de $470 \text{ A/g}_{\text{Pt}}$ a été atteinte, à notre connaissance l'une des plus élevées jamais reportées pour les électrocatalyseurs à base d'oxyde d'étain. Une stabilité électrochimique accrue a été obtenue à haut potentiel (1,6 V/RHE), avec une rétention de surface électrochimique de Pt et d'activité massique respectivement de 81 et 70 %. Comme l'a démontré une étude XPS, ces résultats peuvent être attribués à la forte interaction entre le Pt et le support oxyde. Son excellente activité électrocatalytique et sa grande stabilité font du matériau 1TTO une alternative prometteuse pour le remplacement du carbone.

Pour aller plus loin, cette étude ouvre de nombreuses perspectives :

- (i) Les matériaux Pt/TTO ont été étudiés sur électrode tournante. Pour pouvoir évaluer globalement l'approche utilisée dans la thèse et le rôle de la morphologie du support fibreux à haut rapport d'aspect, la caractérisation *in situ* en monocellule est envisagée. Ceci permettra de comprendre et optimiser le transport de masse dans la couche catalytique à base de ces matériaux.

-
- (ii) L'optimisation des dépôts de platine est nécessaire pour obtenir des films continus recouvrant la totalité du substrat, tout en gardant l'épaisseur la plus faible et la charge en platine la moindre possible.
 - (iii) L'élargissement de la composition des nanofilms du platine à des alliages bi-métalliques sera également intéressant et ouvrira des nouvelles perspectives de recherche.
 - (iv) Une fois le dépôt de nanofilm optimisé, les films ultra-minces de Pt seront déposés sur des supports nanostructurés, non plus sur des surfaces métalliques modèles. Dans un premier temps on pourra viser des supports conventionnels type noir de carbone, pour ensuite utiliser les nouveaux supports sans carbone développés au cours de cette thèse. Des réseaux de nanofibres de carbone autosupportés développés au laboratoire AIME pourront également être utilisés comme support de nanofilms. Ceci permettra de démontrer la faisabilité de dépôts contrôlés d'épaisseurs variables et morphologiquement conformes à des structures complexes et nanostructurées.
 - (v) Les nouveaux électrocatalyseurs à base de nanofilms de Pt déposés sur fibres de carbone ou oxyde seront utilisés pour réaliser des électrodes et des assemblages membrane/électrode afin de procéder à des mesures en pile qui permettraient de juger plus efficacement l'approche globale sur la préparation des supports et des catalyseurs et donc la possibilité d'obtenir des électrodes à teneur ultra-mince de Pt avec activité et stabilité élevées.

Enfin, en raison de la stabilité élevée des matériaux TTO à haut potentiel (2 V/RHE), leur application en tant que supports d'IrO₂ pour la réaction d'évolution de l'oxygène pour l'électrolyse de l'eau peut être envisagée.



-



Bibliographie





-
1. Central Statistics Office; Birol, F. Summary for Policymakers. In *Climate Change 2013 - The Physical Science Basis*; Intergovernmental Panel on Climate Change, Ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 2017; pp. 1–30 ISBN 9788578110796.
 2. World Energy Statistics IEA 2017; AFHYPAC *Situation Mondiale de l'Energie*; <http://www.afhypac.org>, 2017;
 3. Carrette, L.; Friedrich, K. A.; Stimming, U. Fuel Cells - Fundamentals and Applications. *Fuel Cells* **2001**, *1*, 5–39, doi:10.1002/1615-6854(200105)1:1<5::AID-FUCE5>3.0.CO;2-G.
 4. Carrette, L.; Friedrich, K. A.; Stimming, U. Fuel Cells: Principles, Types, Fuels, and Applications. *ChemPhysChem* **2000**, *1*, 162–193, doi:10.1002/1439-7641(20001215)1:4<162::AID-CPHC162>3.0.CO;2-Z.
 5. Thomas, J. M. W.R.Grove and the fuel cell. *Philosophical Mag.* **2012**, *92*, 3757–3765.
 6. Mardle, P.; Du, S. Materials for PEMFC Electrodes. *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.* **2017**, *2020*, 1–13, doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.09260-2.
 7. Nouel, K. M.; Fedkiw, P. S. Nafion-based composite polymer electrolyte membranes. *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 2381–2387.
 8. Kocha, S. S. Volum 3. Fuel Cell Technology and Applications Part1. In *Hand book of Fuel Cells*; Vielstich, W., Lamm, A., Gasteiger, H. A., Eds.; John Wiley and Sons: Chichester, 2003; pp. 538–560.
 9. Srinivasan, S.; Ticianelli, E. A.; Derouin, R.; Redondo, A. Advances in solid polymer electrolyte technology with low platinum loading. *J. Power Sources*, **1988**, *22*, 359–375.
 10. Grgur, B. N.; Marković, N. M.; Ross, P. N. Temperature-dependent oxygen electrochemistry on platinum low-index single crystal surfaces in acid solutions. *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 1465–1471, doi:10.1139/v97-176.
 11. Quaino, P. M.; Fernández, J. L.; Gennero de Chialvo, M. R.; Chialvo, A. C. Hydrogen oxidation reaction on microelectrodes: Analysis of the contribution of the kinetic routes. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2006**, *252*, 156–162, doi:10.1016/j.molcata.2006.02.062.
 12. Wang, J. X.; Springer, T. E.; Adzic, R. R. Dual-Pathway Kinetic Equation for the Hydrogen Oxidation Reaction on Pt Electrodes. *J. ElectroChem. Soc.* **2006**, *153*, A1732, doi:10.1149/1.2218756.
 13. Debe, M. K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells. *Nature* **2012**, *486*, 43–51, doi:10.1038/nature11115.
 14. Gasteiger, H. A.; Markovic, N. M. Just a dream or future reality? *Science (80-.)*. **2009**, *324*, 48–49, doi:10.1126/science.1172083.
 15. Maillard, F.; Pronkin, S.; Savinova, E. R. Volum 5. Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability: Part 1. In *Hand book of Fuel Cells*; Vielstich, W., Yokokawa, H., Gasteiger, H. A., Eds.; John Wiley and Sons: Chichester, 2003; pp. 91–112.
 16. *A First Course in Electrode Processes*; Derek, P., Ed.; RSC Publishing: Cambridge, 2009;
 17. Zhang, H.; Wang, X.; Zhang, J.; Zhang, J. PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers. Conventional Catalyst Ink, Catalyst Layer and MEA Preparation. In; Zhang, J., Ed.; Springer-Verlag: London, 2008; pp. 1–1137 ISBN 9781848009356.
 18. ZHDANOV, V.; KASEMO, B. Kinetics of electrochemical O₂ reduction on Pt. *ElectroChem. Commun.* **2006**, *8*, 1132–1136, doi:10.1016/j.elecom.2006.05.003.
 19. Yeager, E. Dioxygen electrocatalysis: mechanisms in relation to catalyst structure. *J. Mol. Catal.* **1986**, *38*, 5–25, doi:10.1016/0304-5102(86)87045-6.
-

-
20. Katsounaros, I.; Cherevko, S.; Zeradjanin, A. R.; Mayrhofer, K. J. J. Oxygen electrochemistry as a cornerstone for sustainable energy conversion. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, *53*, 102–121, doi:10.1002/anie.201306588.
 21. Nørskov, J. K.; Rossmeisl, J.; Logadottir, A.; Lindqvist, L.; Kitchin, J. R.; Bligaard, T.; Jónsson, H. Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17886–17892, doi:10.1021/jp047349j.
 22. Kinoshita, K. Particle Size Effects for Oxygen Reduction on Highly Dispersed Platinum in Acid Electrolytes. *J. ElectroChem. Soc.* **1990**, *137*, 845, doi:10.1149/1.2086566.
 23. Peuckert, M. Oxygen Reduction on Small Supported Platinum Particles. *J. ElectroChem. Soc.* **1986**, *133*, 944, doi:10.1149/1.2108769.
 24. Vishnyakov, V. M. Æ. Proton exchange membrane fuel cells. *Vacuum* **2006**, *80*, 1053–1065, doi:10.1016/j.vacuum.2006.03.029.
 25. Tawfik, H.; Hung, Y.; Mahajan, D. Metal bipolar plates for PEM fuel cell. *J. Power Sources* **2007**, *163*, 755–767, doi:10.1016/j.jpowsour.2006.09.088.
 26. Larminie, J.; Dicks, A. *4 Proton exchange membrane fuel cells*; 2003; ISBN 9781466513716.
 27. Goddard, W.; Merinov, B.; Duin, A. Van; Jacob, T.; Blanco, M.; Molinero, V. Multi-paradigm multi-scale simulations for fuel cell catalysts and membranes. *Mol. Simul.* **2006**, *32*, 37–41, doi:10.1080/08927020600599709.
 28. Kundu, S.; Simon, L. C.; Fowler, M.; Grot, S. Mechanical properties of NafionTM electrolyte membranes under hydrated conditions. *Polymer (Guildf)*. **2005**, *46*, 11707–11715, doi:10.1016/j.polymer.2005.09.059.
 29. Litster, S.; Mclean, G. PEM fuel cell electrodes. *J. Power Sources* **2004**, *130*, 61–76, doi:10.1016/j.jpowsour.2003.12.055.
 30. Mathias, M. F.; Roth, J.; Fleming, J.; Lehnert, W. Volum 3. Fuel Cell Technology and Applications Part1. In *Hand book of Fuel Cells*; Vielstich, W., Lamm, A., Gasteiger, H. A., Eds.; John Wiley and Sons: Chichester, 2003; pp. 517–537.
 31. Park, S.; Lee, J. W.; Popov, B. N. A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells: Materials and designs. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 5850–5865, doi:10.1016/j.ijhydene.2011.12.148.
 32. O’Hayre, R.; Barnett, D. M.; Prinz, F. B. The Triple Phase Boundary. *J. ElectroChem. Soc.* **2005**, *152*, A439, doi:10.1149/1.1851054.
 33. Greeley, J.; Stephens, I. E. L.; Bondarenko, A. S.; Johansson, T. P.; Hansen, H. A.; Jaramillo, T. F.; Rossmeisl, J.; Chorkendorff, I.; Nørskov, J. K. Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 552–556, doi:10.1038/nchem.367.
 34. Stamenkovic, V. R.; Fowler, B.; Mun, B. S.; Wang, G.; Ross, P. N.; Lucas, C. A.; Markovic, N. M. Improved oxygen reduction activity on Pt₃Ni(111) via increased surface site availability. *Science (80-)*. **2007**, *315*, 493–497, doi:10.1126/science.1135941.
 35. Stamenkovic, V. R.; Mun, B. S.; Mayrhofer, K. J. J.; Ross, P. N.; Markovic, N. M. Effect of Surface Composition on Electronic Structure, Stability, and Electrocatalytic Properties of Pt-Transition Metal Alloys: Pt-Skin versus Pt-Skeleton Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8813–8819, doi:10.1021/ja0600476.
 36. Jaouen, F.; Proietti, E.; Lefèvre, M.; Chenitz, R.; Dodelet, J. P.; Wu, G.; Chung, H. T.; Johnston, C. M.; Zelenay, P. Recent advances in non-precious metal catalysis for oxygen-reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 114–130, doi:10.1039/c0ee00011f.
 37. JASINSKI, R. A New Fuel Cell Cathode Catalyst. *Nature* **1964**, *201*, 1212–1213, doi:10.1038/2011212a0.
-

-
38. Lefèvre, 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*, 71–74, doi:10.1126/science.1170051.
 39. Borup, R.; Meyers, J.; Pivovar, B.; Kim, Y. S.; Mukundan, R.; Garland, N.; Myers, D.; Wilson, M.; Garzon, F.; Wood, D.; Zelenay, P.; More, K.; Stroh, K.; Zawodzinski, T.; Boncella, J.; McGrath, J. E.; Inaba, M.; Miyatake, K.; Hori, M.; Ota, K.; Ogumi, Z.; Miyata, S.; Nishikata, A.; Siroma, Z.; Uchimoto, Y.; Yasuda, K.; Kimijima, K.-I.; Iwashita, N. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3904–3951, doi:10.1021/cr050182l.
 40. Markovic, N. M.; Gasteiger, H. A.; Ross, P. N. Oxygen Reduction on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Sulfuric Acid Solution: Rotating Ring Pt(hkl) Disk Studies. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3411–3415.
 41. Kinumoto, T.; Inaba, M.; Nakayama, Y.; Ogata, K.; Umebayashi, R.; Tasaka, A.; Iriyama, Y.; Abe, T.; Ogumi, Z. Durability of perfluorinated ionomer membrane against hydrogen peroxide. *J. Power Sources* **2006**, *158*, 1222–1228, doi:10.1016/j.jpowsour.2005.10.043.
 42. Pozio, A.; Sil, R. F.; Francesco, M. De; Giorgi, L. Nafion degradation in PEFCs from end plate iron contamination. *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 1543–1549, doi:10.1016/S0013-4686(03)00026-4.
 43. Péron, J.; Nedellec, Y.; Jones, D. J.; Rozière, J. The effect of dissolution, migration and precipitation of platinum in Nafion®-based membrane electrode assemblies during fuel cell operation at high potential. *J. Power Sources* **2008**, *185*, 1209–1217, doi:10.1016/j.jpowsour.2008.06.098.
 44. Ohma, A.; Suga, S.; Yamamoto, S.; Shinohara, K. Phenomenon analysis of PEFC for automotive use (1) membrane degradation behavior during OCV hold test. *ECS Trans.* **2006**, *3*, 519–529, doi:10.1149/1.2781032.
 45. Curtin, D. E.; Lousenberg, R. D.; Henry, T. J.; Tangeman, P. C.; Tisack, M. E. Advanced materials for improved PEMFC performance and life. *J. Power Sources* **2004**, *131*, 41–48, doi:10.1016/j.jpowsour.2004.01.023.
 46. Mathias, M. F.; Roth, J.; Fleming, J.; Lehnert, W. Volum 3. Fuel Cell Technology and Applications Part1. In *Hand book of Fuel Cells*; Vielstich, W., Lamm, A., Gasteiger, H. A., Eds.; John Wiley and Sons: Chichester, 2003; pp. 517–537.
 47. Endoh, E. Highly Durable MEA for PEMFC Under High Temperature and Low Humidity Conditions. In *ECS Transactions*; ECS, 2006; Vol. 3, pp. 9–18.
 48. Pearman, B. P.; Mohajeri, N.; Slattery, D. K.; Hampton, M. D.; Seal, S.; Cullen, D. a. The chemical behavior and degradation mitigation effect of cerium oxide nanoparticles in perfluorosulfonic acid polymer electrolyte membranes. *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, *98*, 1766–1772, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.05.025.
 49. Pearman, B. P.; Mohajeri, N.; Brooker, R. P.; Rodgers, M. P.; Slattery, D. K.; Hampton, M. D.; Cullen, D. A.; Seal, S. The degradation mitigation effect of cerium oxide in polymer electrolyte membranes in extended fuel cell durability tests. *J. Power Sources* **2013**, *225*, 75–83, doi:10.1016/j.jpowsour.2012.10.015.
 50. Rodgers, M. P.; Bonville, L. J.; Kunz, H. R.; Slattery, D. K.; Fenton, J. M. Fuel cell perfluorinated sulfonic acid membrane degradation correlating accelerated stress testing and lifetime. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 6075–6103, doi:10.1021/cr200424d.
 51. Subianto, S.; Pica, M.; Casciola, M.; Cojocar, P.; Merlo, L.; Hards, G.; Jones, D. J. Physical and chemical modification routes leading to improved mechanical properties of perfluorosulfonic acid membranes for PEM fuel cells. *J. Power Sources* **2013**, *233*, 216–230, doi:10.1016/j.jpowsour.2012.12.121.
 52. Yu, Y.; Li, H.; Wang, H.; Yuan, X.; Wang, G.; Pan, M. A review on performance degradation of proton exchange membrane fuel cells during startup and shutdown processes: Causes, consequences, and mitigation strategies. *J. Power Sources* **2012**, *205*, 10–23, doi:10.1016/j.jpowsour.2012.01.059.
-

-
53. *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*; Büchi, F. N., Schmidt, T. J., Inaba, M., Eds.; USA/Caesarea; ISBN 9780387855349.
 54. Cai, M.; Ruthkosky, M. S.; Merzougui, B.; Swathirajan, S.; Balogh, M. P.; Oh, S. H. Investigation of thermal and electrochemical degradation of fuel cell catalysts. *J. Power Sources* **2006**, *160*, 977–986, doi:10.1016/j.jpowsour.2006.03.033.
 55. Yang, Y.; Lin, Z. G. In situ FTIR characterization of the electrooxidation of glassy carbon electrodes. *J. Appl. ElectroChem.* **1995**, *25*, 259–266, doi:10.1007/BF00262965.
 56. Reiser, C. A.; Bregoli, L.; Patterson, T. W.; Yi, J. S.; Yang, J. D.; Perry, M. L.; Jarvi, T. D. A Reverse-Current Decay Mechanism for Fuel Cells. *ElectroChem. Solid-State Lett.* **2005**, *8*, A273, doi:10.1149/1.1896466.
 57. Maass, S.; Finsterwalder, F.; Frank, G.; Hartmann, R.; Merten, C. Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes. *J. Power Sources* **2008**, *176*, 444–451, doi:10.1016/j.jpowsour.2007.08.053.
 58. Mathias, M. F.; Makharia, R.; Gasteiger, H. A.; Conley, J. J.; Fuller, T. J.; Gittleman, C. J.; Kocha, S. S.; Miller, Daniel, P.; Middlesteadt, C. K.; Xie, T.; Yan, S. G.; Yu, P. T. Two fuel cell cars in every garage? *ElectroChem. Society Interface* **2005**, *Fall*, 24–35, doi:10.1039/B808370C.
 59. Kangasniemi, K. H.; Condit, D. A.; Jarvi, T. D. Characterization of Vulcan electrochemically oxidized under simulated PEM fuel cell conditions. *J. ElectroChem. Soc.* **2004**, *151*, E125–E132, doi:10.1149/1.1649756.
 60. Dubau, L.; Castanheira, L.; Berthomé, G.; Maillard, F. An identical-location transmission electron microscopy study on the degradation of Pt / C nanoparticles under oxidizing , reducing and neutral atmosphere. *Electrochim. Acta* **2013**, *110*, 273–281, doi:10.1016/j.electacta.2013.03.184.
 61. Pourbaix, M. J. N.; Van Muylder, J.; de Zoubov, N. Electrochemical Properties of the Platinum Metals. *Platin. Met. Rev.* **1959**, *3*, 47–53.
 62. Darling, R. M.; Meyers, J. P. Kinetic Model of Platinum Dissolution in PEMFCs. *J. ElectroChem. Soc.* **2003**, *150*, A1523, doi:10.1149/1.1613669.
 63. Zhang, S.; Yuan, X.-Z.; Hin, J. N. C.; Wang, H.; Friedrich, K. A.; Schulze, M. A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources* **2009**, *194*, 588–600, doi:10.1016/j.jpowsour.2009.06.073.
 64. Shao-Horn, Y.; Sheng, W. C.; Chen, S.; Ferreira, P. J.; Holby, E. F.; Morgan, D. Instability of supported platinum nanoparticles in low-temperature fuel cells. *Top. Catal.* **2007**, *46*, 285–305, doi:10.1007/s11244-007-9000-0.
 65. Ferreira, P. J.; la O', G. J.; Shao-Horn, Y.; Morgan, D.; Makharia, R.; Kocha, S.; Gasteiger, H. A. Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *J. ElectroChem. Soc.* **2005**, *152*, A2256, doi:10.1149/1.2050347.
 66. Moein-Jahromi, M.; Kermani, M. J.; Movahed, S. Degradation forecast for PEMFC cathode-catalysts under cyclic loads. *J. Power Sources* **2017**, *359*, 611–625, doi:10.1016/j.jpowsour.2017.05.102.
 67. Gallagher, K. G.; Darling, R. M.; Fuller, T. F. Volum 6. Advances in Electrocatalysis, Material, Diagnostics and Durability: Part 2. In *Hand book of Fuel Cells*; Vielstich, W., Yokokawa, H., Gasteiger, H. A., Eds.; John Wiley and Sons: Chichester, 2003; pp. 819–829.
 68. Tabata, T.; Yamazaki, O.; Oomori, Y.; Shintaku, H. Study on Degradation of the Pt-Ru Anode of PEFC for Residential Application (3): Interpretation of AC Impedance Analyses of MEAs and the Nature of CO Poisoning on Anode of PEFC. *ECS Trans.* **2007**, *11*, 297–308, doi:10.1149/1.2780942.
 69. Wikander, K.; Ekstr, H.; Palmqvist, A. E. C. On the influence of Pt particle size on the PEMFC cathode performance. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 6848–6855, doi:10.1016/j.electacta.2007.04.106.
-

-
70. Antolini, E. Formation, microstructural characteristics and stability of carbon supported platinum catalysts for low temperature fuel cells. *J. Mater. Sci.* **2003**, *38*, 2995–3005, doi:10.1023/A:1024771618027.
 71. Esmailifar, A.; Rowshanzamir, S. Synthesis methods of low-Pt-loading electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cell systems. *Energy* **2010**, *35*, 3941–3957, doi:10.1016/j.energy.2010.06.006.
 72. Bönemann, H.; Brinkmann, R.; Britz, P.; Endruschat, U.; Mörtel, R.; Paulus, U. A.; Feldmeyer, G. J.; Schmidt, T. J.; Gasteiger, H. A.; Behm, R. J. Nanoscopic Pt-bimetal colloids as precursors for PEM fuel cell catalysts. *J. New Mater. ElectroChem. Syst.* **2000**, *3*, 199–206.
 73. Boutonnet, M.; Kizling, J.; Stenius, P.; Maire, G. The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions. *Colloids and Surfaces* **1982**, *5*, 209–225, doi:10.1016/0166-6622(82)80079-6.
 74. Chan, K.; Ding, J.; Ren, J.; Cheng, S.; Tsang, K. Y.; Chan, K. Supported mixed metal nanoparticles as electrocatalysts in low temperature fuel cells. *J. Mater. Sci.* **2004**, 505–516, doi:10.1039/B314224H.
 75. Fievet, F.; Lagier, J. P.; Blin, B.; Beaudoin, B.; Figlarz, M. Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles. *Solid State Ionics* **1989**, 32–33, 198–205, doi:10.1016/0167-2738(89)90222-1.
 76. G. Viau, P. Toneguzzo, A. Pierrard, O. Acher, F. F.-V. and F. F. Heterogeneous Nucleation and Growth of Metalnanoparticles in Polyols. *Scr. Mater.* **2001**, *44*, 2263–2267.
 77. Bock, C.; Paquet, C.; Couillard, M.; Botton, G. A.; MacDougall, B. R. Size-selected synthesis of PtRu nanocatalysts: Reaction and size control mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8028–8037, doi:10.1021/ja0495819.
 78. Oh, H.-S.; Oh, J.-G.; Hong, Y.-G.; Kim, H. Investigation of carbon-supported Pt nanocatalyst preparation by the polyol process for fuel cell applications. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 7278–7285, doi:10.1016/j.electacta.2007.05.080.
 79. Tsuji, M.; Hashimoto, M.; Nishizawa, Y.; Kubokawa, M.; Tsuji, T. Microwave-Assisted Synthesis of Metallic Nanostructures in Solution. *Chem. - A Eur. J.* **2005**, 440–452, doi:10.1002/chem.200400417.
 80. Kaluža, L.; Larsen, M. J.; Morales, I. J.; Cavaliere, S.; Jones, D. J.; Rozière, J.; Kallistová, A.; Dytrych, P.; Gulková, D.; Odgaard, M. Synthesis of Pt/C Fuel Cell Electrocatalysts: Residual Content of Chloride and Activity in Oxygen Reduction. *Electrocatalysis* **2016**, *7*, 269–275, doi:10.1007/s12678-016-0312-3.
 81. Van Der Vliet, D.; Wang, C.; Debe, M.; Atanasoski, R.; Markovic, N. M.; Stamenkovic, V. R. Platinum-alloy nanostructured thin film catalysts for the oxygen reduction reaction. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 8695–8699, doi:10.1016/j.electacta.2011.07.063.
 82. Debe, M. K.; Schmoeckel, A.; Hendricks, S.; Vernstrom, G.; Haugen, G.; Atanasoski, R.; M. K. Debe, A. K. Schmoeckel, S. M. Hendricks, G. D. Vernstrom, G. M. H. and R. T. A. Durability Aspects of Nanostructured Thin Film Catalysts for PEM Fuel Cells. *ECS Trans.* **2006**, *1*, 51–66, doi:10.1149/1.2214544.
 83. Debe, M. K.; Schmoeckel, A. K.; Vernstrom, G. D.; Atanasoski, R. High voltage stability of nanostructured thin film catalysts for PEM fuel cells. *J. Power Sources* **2006**, *161*, 1002–1011, doi:10.1016/j.jpowsour.2006.05.033.
 84. Parsonage, E. E.; Debe, M. K. Nanostructured electrode membranes, US5338430 A 1994.
 85. Debe, M. K.; Steinbach, A. J.; Vernstrom, G. D.; Hendricks, S. M.; Kurkowsky, M. J.; Atanasoski, R. T.; Kadera, P.; Stevens, D. A.; Sanderson, R. J.; Marvel, E.; Dahn, J. R. Extraordinary Oxygen Reduction Activity of Pt₃Ni₇. *J. ElectroChem. Soc.* **2011**, *158*, B910, doi:10.1149/1.3595748.
 86. Debe, M. K. Tutorial on the Fundamental Characteristics and Practical Properties of Nanostructured Thin Film (NSTF) Catalysts. *J. ElectroChem. Soc.* **2013**, *160*, F522–F534, doi:10.1149/2.049306jes.
 87. Mabe, T. L.; Ryan, J. G.; Wei, J. *Chapter 16 - Functional thin films and nanostructures for sensors*; Elsevier
-

-
- Inc., 2018; ISBN 978-0-323-51255-8.
88. Dasgupta, N. P.; Liu, C.; Andrews, S.; Prinz, F. B.; Yang, P. Atomic Layer Deposition of Platinum Catalysts on Nanowire Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12932–12935, doi:10.1021/ja405680p.
 89. Dameron, A. A.; Pylypenko, S.; Bult, J. B.; Neyerlin, K. C.; Engtrakul, C.; Bochert, C.; Leong, G. J.; Frisco, S. L.; Simpson, L.; Dinh, H. N.; Pivovar, B. Aligned carbon nanotube array functionalization for enhanced atomic layer deposition of platinum electrocatalysts. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 5212–5221, doi:10.1016/j.apsusc.2012.01.139.
 90. Du, Q.; Wu, J.; Yang, H. Pt@Nb-TiO₂ catalyst membranes fabricated by electrospinning and atomic layer deposition. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 144–151, doi:10.1021/cs400944p.
 91. Dilonardo, E.; Milella, A.; Cosma, P.; D'Agostino, R.; Palumbo, F. Plasma deposited electrocatalytic films with controlled content of Pt nanoclusters. *Plasma Process. Polym.* **2011**, *8*, 452–458, doi:10.1002/ppap.201000184.
 92. Khosravi, M.; Amini, M. K. Carbon paper supported Pt/Au catalysts prepared via Cu underpotential deposition-redox replacement and investigation of their electrocatalytic activity for methanol oxidation and oxygen reduction reactions. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 10527–10538, doi:10.1016/j.ijhydene.2010.07.136.
 93. Kim, Y.; Kim, J. Y.; Vairavapandian, D.; Stickney, J. L. Platinum Nanofilm Formation by EC-ALE via Redox Replacement of UPD Copper : Studies Using in-Situ Scanning Tunneling Microscopy. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 17998–18006.
 94. Alia, S. M.; Yan, Y. S.; Pivovar, B. S. Galvanic displacement as a route to highly active and durable extended surface electrocatalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 3589–3600, doi:10.1039/C4CY00736K.
 95. Phong, T. D. Synthèse et caractérisation de précurseurs de cuivre, or et iridium et études des dépôts de films métalliques correspondant par CVD pour des applications en microélectronique, Université Paris Sud, 2007.
 96. Giani, A.; Boulouz, A.; Pascal-Delannoy, F.; Foucaran, A.; Charles, E.; Boyer, A. Growth of Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ thin films by MOCVD. *Mater. Sci. Eng.* **1999**, *64*, 19–24, doi:10.1016/S0921-5107(99)00142-7.
 97. Al Bayaz, A.; Giani, A.; Foucaran, A.; Pascal-Delannoy, F.; Boyer, A. Electrical and thermoelectrical properties of Bi₂Se₃ grown by metal organic chemical vapour deposition technique. *Thin Solid Films* **2003**, *441*, 1–5, doi:10.1016/S0040-6090(03)00675-8.
 98. Valet, O.; Doppelt, P.; Baumann, P. K.; Schumacher, M.; Balnois, E.; Bonnet, F.; Guillon, H. Study of platinum thin films deposited by MOCVD as electrodes for oxide applications. *Microelectron. Eng.* **2002**, *64*, 457–463, doi:10.1016/S0167-9317(02)00821-3.
 99. Aaltonen, T.; Rahtu, A.; Ritala, M.; Leskelä, M. Reaction Mechanism Studies on Atomic Layer Deposition of Ruthenium and Platinum. *ElectroChem. Solid-State Lett.* **2003**, *6*, C130, doi:10.1149/1.1595312.
 100. Aaltonen, T.; Ritala, M.; Sajavaara, T.; Keinonen, J.; Leskelä, M. Atomic Layer Deposition of Platinum Thin Films. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1924–1928, doi:10.1021/cm021333t.
 101. Pehkonen, S. O.; Yuan, S. *Chapter 7: The Inorganic Film Coatings for Corrosion Protection*; 2019; Vol. 23; ISBN 9780128135846.
 102. Dasgupta, N. P.; Liu, C.; Andrews, S.; Prinz, F. B.; Yang, P. Atomic Layer Deposition of Platinum Catalysts on Nanowire Surfaces for photoelectrochemical water reduction. *JACS* **2013**, *135*, 12932–12935, doi:10.1021/ja405680p.
 103. Liu, C.; Wang, C. C.; Kei, C. C.; Hsueh, Y. C.; Perng, T. P. Atomic layer deposition of platinum nanoparticles on carbon nanotubes for application in proton-exchange membrane fuel cells. *Small* **2009**, *5*, 1535–1538, doi:10.1002/sml.200900278.
 104. Lashdaf, M.; Lahtinen, J.; Lindblad, M.; Venäläinen, T.; Krause, A. O. I. Platinum catalysts on alumina and
-

-
- silica prepared by gas- and liquid- phase deposition in cinnamaldehyde hydrogenation. *Appl. Catal. A Gen.* **2004**, 276, 129–137, doi:10.1016/j.apcata.2004.07.050.
105. Hsu, I. J.; Hansgen, D. A.; Mccandless, B. E.; Willis, B. G.; Chen, J. G. Atomic layer deposition of Pt on tungsten monocarbide (WC) for the oxygen reduction reaction. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 3709–3715, doi:10.1021/jp1111180e.
106. Alpuche-Aviles, M. A.; Farina, F.; Ercolano, G.; Subedi, P.; Cavaliere, S.; Jones, D. J.; Rozière, J. Electrodeposition of two-dimensional Pt nanostructures on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG): the effect of evolved hydrogen and chloride ions. *Nanomaterials* **2018**, 8, 668, doi:10.3390/nano8090668.
107. Kondo, T.; Shibata, M.; Hayashi, N.; Fukumitsu, H.; Masuda, T.; Takakusagi, S.; Uosaki, K. Resonance surface X-ray scattering technique to determine the structure of electrodeposited Pt ultrathin layers on Au(1 1 1) surface. *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 8302–8306, doi:10.1016/j.electacta.2010.05.020.
108. Grahn, P.; Briggner, V.; Johansson, L.; Babazadeh, D.; Nordström, L. Centralized versus distributed state estimation for Hybrid AC/HVDC grid. *2017 IEEE PES Innov. Smart Grid Technol. Conf. Eur. ISGT-Europe 2017 - Proc.* **2018**, 2018-Janua, 1–6, doi:10.1109/ISGTEurope.2017.8260167.
109. Loglio, F.; Innocenti, M.; Jarek, A.; Caporali, S.; Pasquini, I.; Foresti, M. L. Nickel sulfur thin films deposited by ECALE : Electrochemical , XPS and AFM characterization. *J. Electroanal. Chem.* **2010**, 638, 15–20, doi:10.1016/j.jelechem.2009.10.027.
110. Gregory, B. W.; Stickney, J. L. Electrochemical atomic layer epitaxy (ECALE). *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 300, 543–561, doi:10.1016/0022-0728(91)85415-L.
111. Chemistry, A.; Itaya, T.; Project, E. In situ scanning tunneling microscopy in electrolyte solutions. *Surf. Sci.* **1998**, 5.
112. Gu, J.; Fahrenkrug, E.; Maldonado, S. Analysis of the Electrodeposition and Surface Chemistry of CdTe, CdSe, and CdS Thin Films through Substrate- Overlayer Surface Enhanced Raman Spectroscopy. *Langmuir* **2014**, doi:10.1021/la502403q.
113. Singh, P.; Kabalan, A. Electrochemical Atomic Layer Deposition of a CdTe / PbTe Superlattice for the Absorber Layer of a Solar Cell. **2011**, 2548–2552.
114. Zhang, J.; Yang, J.; Liu, M.; Li, G.; Li, W.; Gao, S.; Luo, Y. Fabrication of CdTe Quantum Dots Sensitized TiO₂ Nanorod-Array-Film Photoanodes via the Route of Electrochemical Atomic Layer Deposition. *J. ElectroChem. Soc.* **2014**, 161, 55–58, doi:10.1149/2.038401jes.
115. Venkatasamy, V.; Jayaraju, N.; Cox, S. M.; Thambidurai, C.; Mathe, M.; Stickney, J. L. Deposition of HgTe by electrochemical atomic layer epitaxy (EC-ALE). *J. Electroanal. Chem.* **2006**, 589, 195–202, doi:10.1016/j.jelechem.2006.02.006.
116. Innocenti, M.; Pezzatini, G.; Forni, F.; Foresti, M. L. CdS and ZnS Deposition on Ag (111) by Electrochemical Atomic Layer Epitaxy. *J. ElectroChem. Soc.* **2001**, 148, C357–C362, doi:10.1149/1.1360208.
117. Colletti, L. P.; Slaughter, R.; Stickney, J. L. electrochemical formation of ZnS screens 1997.
118. Zhu, W.; Yang, J. Y.; Zhou, D. X.; Xiao, C. J.; Duan, X. K. Development of growth cycle for antimony telluride film on Au (111) disk by electrochemical atomic layer epitaxy. *Electrochim. Acta* **2008**, 53, 3579–3586, doi:10.1016/j.electacta.2007.12.046.
119. Zhu, W.; Yang, J.; Zhou, D.; Xiao, C.; Duan, X. Electrochemical atom-by-atom growth of highly uniform thin sheets of thermoelectric bismuth telluride via the route of ECALE. *J. Electroanal. Chem.* **2008**, 614, 41–48, doi:10.1016/j.jelechem.2007.11.014.
120. Xiao, C.; Yang, J.; Zhu, W.; Peng, J.; Zhang, J. Electrodeposition and characterization of Bi₂Se₃ thin films by electrochemical atomic layer epitaxy (ECALE). *Electrochim. Acta* **2009**, 54, 6821–6826, doi:10.1016/j.electacta.2009.06.089.
-

-
121. Li, W.; Yang, J.; Liu, M.; Luo, Y.; Xiao, Y.; Fu, L.; Wu, S. Electrochemical Atomic Layer Deposition of Ag₂S Quantum Dots Sensitized TiO₂ Nanorods Array Photoanodes and Cu₂S Counter Electrode for Solar Cells. *J. ElectroChem. Soc.* **2014**, *161*, 510–514, doi:10.1149/2.0501410jes.
 122. Fang, J. S.; Liu, Y. S.; Chin, T. S. Atomic layer deposition of copper and copper silver films using an electrochemical process. *Thin Solid Films* **2015**, *580*, 1–5, doi:10.1016/j.tsf.2015.03.015.
 123. Kowalik, R.; Kazimierzak, H.; Piotr, Ż. Electrodeposition of cadmium selenide. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2016**, *50*, 43–48, doi:10.1016/j.mssp.2016.04.009.
 124. Benedetto, F. Di; Bencistà, I.; Caporali, S.; Cinotti, S.; Luca, A. De; Lavacchi, A.; Vizza, F.; Miranda, M. M.; Foresti, M. L.; Innocentianesco, M. Electrodeposition of ternary Cu_xS_yS_z thin films for photovoltaic applications. *Prog. Photovoltaics* **2014**, *22*, 97–106, doi:https://doi.org/10.1002/pip.
 125. Lin, S.; Shi, X.; Zhang, X.; Kou, H.; Wang, C. Ternary semiconductor compounds CuInS₂ (CIS) thin films synthesized by electrochemical atomic layer deposition (EC-ALD). *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256*, 4365–4369, doi:10.1016/j.apsusc.2010.02.032.
 126. Jayaraju, N.; Vairavapandian, D.; Kim, Y. G.; Banga, D.; Stickney, J. L. Electrochemical Atomic Layer Deposition (E-ALD) of Pt Nanofilms Using SLRR Cycles. *J. ElectroChem. Soc.* **2012**, *159*, D616–D622, doi:10.1149/2.053210jes.
 127. Kim, Y. G.; Kim, J. Y.; Vairavapandian, D.; Stickney, J. L. Platinum nanofilm formation by EC-ALE via redox replacement of UPD copper: Studies using in-situ scanning tunneling microscopy. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 17998–18006, doi:10.1021/jp063766f.
 128. Achari, I.; Ambrozik, S.; Dimitrov, N. Electrochemical Atomic Layer Deposition of Pd Ultrathin Films by Surface Limited Redox Replacement of Underpotentially Deposited H in a Single Cell. *J. Phys. Chem. C* **2017**, doi:10.1021/acs.jpcc.6b12794.
 129. Gebregziabihier, D. K.; Kim, Y.; Thambidurai, C.; Ivanova, V.; Haumesser, P.; Stickney, J. L. Electrochemical atomic layer deposition of copper nanofilms on ruthenium. *J. Cryst. Growth* **2010**, *312*, 1271–1276, doi:10.1016/j.jcrysgro.2009.11.038.
 130. Thambidurai, C.; Kim, Y.; Jayaraju, N.; Venkatasamy, V.; Stickney, J. L. Copper Nanofilm Formation by Electrochemical ALD. *J. ElectroChem. Soc.* **2009**, *156*, 261–268, doi:10.1149/1.3134555.
 131. Liang, X.; Kim, Y.; Gebergziabihier, D. K.; Stickney, J. L. Aqueous Electrodeposition of Ge Monolayers. *Langmuir* **2010**, *26*, 2877–2884, doi:10.1021/la902929j.
 132. Yichun, L.; Jinghong, D.; Guoyou, G. Direct Electrodeposition of Fe-Ni Alloy Films on Silicon Substrate. *Rare Met. Mater. Eng.* **2014**, *43*, 2966–2968, doi:10.1016/S1875-5372(15)60043-1.
 133. Jayaraju, N.; Banga, D.; Thambidurai, C.; Liang, X.; Kim, Y.; Stickney, J. L. PtRu Nano film Formation by Electrochemical Atomic Layer Deposition (E-ALD). *Langmuir* **2014**, *30*, 3254–3263.
 134. Mkwizu, T. S.; Mathe, M. K.; Cukrowski, I. Electrodeposition of Multilayered Bimetallic Nanoclusters of Ruthenium and Platinum via Surface-Limited Redox - Replacement Reactions for Electrocatalytic Applications. *Langmuir* **2010**, *26*, 570–580, doi:10.1021/la902219t.
 135. Mathe, M. K.; Mkwizu, T. S.; Cukrowski, I. Nano-electrochemical deposition of fuel cells electrocatalysts. *Langmuir* **2008**, *0002*, 1–10.
 136. Gokcen, D.; Bae, S.-E.; Brankovic, S. R. Reaction kinetics of metal deposition via surface limited red-ox replacement of underpotentially deposited metal monolayers. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 5545–5553, doi:10.1016/j.electacta.2011.03.102.
 137. Brankovic, S. R.; Wang, J. X.; Adžić, R. R. Metal monolayer deposition by replacement of metal adlayers on electrode surfaces. *Surf. Sci.* **2001**, *474*, L173–L179, doi:10.1016/S0039-6028(00)01103-1.
 138. Alia, S. M.; Jensen, K.; Contreras, C.; Garzon, F.; Pivovar, B.; Yan, Y. Platinum coated copper nanowires
-

-
- and platinum nanotubes as oxygen reduction electrocatalysts. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 358–362, doi:10.1021/cs300664g.
139. Podlovchenko, B. I.; Maksimov, Y. M.; Maslakov, K. I. Electrocatalytic properties of Au electrodes decorated with Pt submonolayers by galvanic displacement of copper adatoms. *Electrochim. Acta* **2014**, *130*, 351–360, doi:10.1016/j.electacta.2014.02.148.
140. Papaderakis, A.; Mintsouli, I.; Georgieva, J.; Sotiropoulos, S. Electrocatalysts Prepared by Galvanic Replacement. *Catalysts* **2017**, *7*, 80, doi:10.3390/catal7030080.
141. Ambrozik, S.; Dimitrov, N. The Deposition of Pt via Electroless Surface Limited Redox Replacement. *Electrochim. Acta* **2015**, *169*, 248–255, doi:10.1016/j.electacta.2015.04.043.
142. Shao, Y.; Sui, J.; Yin, G.; Gao, Y. Nitrogen-doped carbon nanostructures and their composites as catalytic materials for proton exchange membrane fuel cell. *Appl. Catal. B, Environ.* **2008**, *79*, 89–99, doi:10.1016/j.apcatb.2007.09.047.
143. Huang, J.; Hou, H.; You, T. Highly efficient electrocatalytic oxidation of formic acid by electrospun carbon nanofiber-supported Pt_xAu_{100-x} bimetallic electrocatalyst. *ElectroChem. Commun.* **2009**, *11*, 1281–1284, doi:10.1016/j.elecom.2009.04.022.
144. Lázaro, M. J.; Calvillo, L.; Celorrio, V.; Pardo, J. I.; Perathoner, S.; Moliner, R. Study and application of carbon black Vulcan XC-72 in polymeric electrolyte fuel cells. In *Study and application of carbon black Vulcan XC-72 in polymeric electrolyte fuel cells*; I. J. Sanders, T. L. P., Ed.; ©2011 Nova Science Publishers, Inc. Chapter: Italy/Spain, 2014 ISBN 9781612095356.
145. Sharma, S.; Pollet, B. G. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts. *J. Power Sources* **2012**, *208*, 96–119, doi:10.1016/j.jpowsour.2012.02.011.
146. Antolini, E.; Gonzalez, E. R. Polymer supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *365*, 1–19, doi:10.1016/j.apcata.2009.05.045.
147. Chai, G. S.; Yoon, S. B.; Yu, J.-S.; Choi, J.-H.; Sung, Y.-E. Ordered Porous Carbons with Tunable Pore Sizes as Catalyst Supports in Direct Methanol Fuel Cell. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 7074–7079, doi:10.1021/jp0370472.
148. Shao, Y.; Zhang, S.; Kou, R.; Wang, X.; Wang, C.; Dai, S.; Viswanathan, V.; Liu, J.; Wang, Y.; Lin, Y. Noncovalently functionalized graphitic mesoporous carbon as a stable support of Pt nanoparticles for oxygen reduction. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 1805–1811, doi:10.1016/j.jpowsour.2009.10.036.
149. Coloma, F.; Septilveda-Escribano, A.; Fierro, J. L. G.; Rodriguez-Reinoso, F. Preparation of platinum supported on pregraphitized carbon blacks. *Langmuir* **1994**, *10*, 750–755.
150. Wang, S.; Ping, S.; White, T. J.; Wang, X. Electrochimica Acta Synthesis of Pt and Pd nanosheaths on multi-walled carbon nanotubes as potential electrocatalysts of low temperature fuel cells. **2010**, *55*, 7652–7658, doi:10.1016/j.electacta.2009.09.003.
151. Park, S.; Shao, Y.; Kou, R.; Viswanathan, V. V.; Towne, S. A.; Rieke, P. C.; Liu, J.; Lin, Y.; Wang, Y. Polarization Losses under Accelerated Stress Test Using Multiwalled Carbon Nanotube Supported Pt Catalyst in PEM Fuel Cells. *J. ElectroChem. Soc.* **2011**, *158*, B297, doi:10.1149/1.3530843.
152. Wang, X.; Waje, M.; Yan, Y. CNT-based electrodes with high efficiency for PEMFCs. *ElectroChem. solid-state Lett.* **2005**, *8*, A42–A44, doi:10.1149/1.1830397.
153. Hu, F.; Shen, P. K. Advances of the Nanostructured Carbon-Based Catalyst for Low-Temperature Fuel Cells. In *Nanostructured and Advanced Materials for Fuel Cells*; Jiang, S. P., Shen, P. K., Eds.; CRC Press: Boca Raton, 2014; pp. 223–248.
154. Pacurari, M.; Castranova, V.; Vallyathan, V. Single- and multi-wall carbon nanotubes versus asbestos: are the carbon nanotubes a new health risk to humans? *J. Toxicol. Environ. Health. A* **2010**, *73*, 378–95, doi:10.1080/15287390903486527.
-

-
155. Coloma, F.; Sepulveda-Escribano, A.; Rodriguez-Reinoso, F. Heat-treated carbon blacks as supports for platinum catalysts. *Catalysis* **1995**, *154*, 299–305.
 156. Lebègue, E.; Baranton, S.; Coutanceau, C. Polyol synthesis of nanosized Pt/C electrocatalysts assisted by pulse microwave activation. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 920–927, doi:10.1016/j.jpowsour.2010.08.107.
 157. Ercolano, G.; Farina, F.; Cavaliere, S.; Jones, D. J.; Rozière, J. Towards ultrathin Pt films on nanofibres by surface-limited electrodeposition for electrocatalytic applications. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 3974–3980, doi:10.1039/C6TA09016H.
 158. Nabil-Moreau, Y. Supports de catalyseur nanostructurés Pour Pile à combustible à membrane échangeuse de protons, Université de Montpellier, 2015.
 159. D'arbigny, J. B. Synthèse, caractérisation et mise en forme d'électrodes nanocomposites platine/ carbure de tungstène pour les piles à combustibles à membrane haute température, université de Montpellier II, 2012.
 160. Ioroi, T.; Siroma, Z.; Fujiwara, N.; Yamazaki, S.; Yasuda, K. Sub-stoichiometric titanium oxide-supported platinum electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells. *ElectroChem. Commun.* **2005**, *7*, 183–188, doi:10.1016/j.elecom.2004.12.007.
 161. Oh, J.; Lee, Y.; Han, S.; Ko, A.; Kim, D. Catalysis Science & Technology 3-Dimensional TiO₂ nanostructure supports and their improved electrochemical properties in methanol electrooxidation. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *2*, 394–396, doi:10.1039/c1cy00060h.
 162. Shao, Y.; Liu, J.; Wang, Y.; Lin, Y. Novel catalyst support materials for PEM fuel cells : current status and future prospects. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 46–59, doi:10.1039/b808370c.
 163. Ma, J.; Habrioux, A.; Alonso-Vante, N. The effect of substrates at cathodes in low-temperature fuel cells. *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 37–46, doi:10.1002/celec.201300105.
 164. Rabis, A.; Rodriguez, P.; Schmidt, T. J. Electrocatalysis for polymer electrolyte fuel cells: recent achievements and future challenges. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 864–890.
 165. Sasaki, K.; Takasaki, F.; Noda, Z. Alternative electrocatalyst support materials for polymer electrolyte fuel cells. *ECS Trans.* **2010**, *33*, 473–482.
 166. Xi, J.; Wang, J.; Yu, L.; Chen, L. Facile approach to enhance the Pt utilization and CO-tolerance of Pt/C catalysts by physically mixing with transition-metal oxide nanoparticles. *Chem. Commun.* **2007**, 1656–1658, doi:10.1039/b618310g.
 167. Zhang, Z.; Liu, J.; Gu, J.; Su, L.; Cheng, L. An overview of metal oxide materials as electrocatalysts and supports for polymer electrolyte fuel cells. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2535–2558, doi:10.1039/c3ee43886d.
 168. Zhang, Z.; Liu, J.; Gu, J.; Su, L.; Cheng, L. An overview of metal oxide materials as electrocatalysts and supports for polymer electrolyte fuel cells. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2535–2558, doi:10.1039/C3EE43886D.
 169. Kraeutler, B.; Bard, A. J. Heterogeneous photocatalytic preparation of supported catalysts: Photodeposition of platinum on TiO₂ powder and other substrates. *JACS* **1978**, *100*, 4317–4318, doi:10.1021/ja00481a059.
 170. Eschemann, T. O.; Bitter, J. H.; Jong, K. P. De Effects of loading and synthesis method of titania-supported cobalt catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. *Catal. Today* **2014**, *228*, 89–95, doi:10.1016/j.cattod.2013.10.041.
 171. Chen, G.; Bare, S. R.; Mallouk, T. E. Development of supported bifunctional electrocatalysts for unitized regenerative fuel cells. *J. ElectroChem. Soc.* **2002**, *149*, A1092–A1099, doi:10.1149/1.1491237.
 172. Weng, Z.; Guo, H.; Liu, X.; Wu, S.; Yeung, K. W. K.; Paul, K. C. Nanostructured TiO₂ for energy conversion and storage. *RSC Adv.* **2013**, 24758–24775, doi:10.1039/c3ra44031a.
-

-
173. Siracusano, S.; Stassi, A.; Modica, E.; Baglio, V.; Aricò, A. S. Preparation and characterisation of Ti oxide based catalyst supports for low temperature fuel cells. In *International Journal of Hydrogen Energy*; 2013; Vol. 38, pp. 11600–11608.
174. Aiping, W.; Haibo, X. U.; Yonghong, L. U.; Jiezhen, H. U.; Xiangfeng, K.; Binglun, T. Synthesis and characterization of ruthenium-titanium composite oxide and a platinum catalyst supported on It. *Chinese J. Catal.* **2009**, *30*, 179–181, doi:10.1016/S1872-2067(08)60094-7.
175. Huang, S.-Y.; Ganesan, P.; Zhang, P.; B. N., P. Development of novel metal oxide supported Pt catalysts for Polymer Electrolyte Membrane and Unitized Regenerative Fuel Cells Applications. **2009**, *25*, 1893–1902, doi:10.1149/1.3210744.
176. Huang, S.; Ganesan, P.; Popov, B. N. Titania supported platinum catalyst with high electrocatalytic activity and stability for polymer electrolyte membrane fuel cell. *Appl. Catal. B, Environ.* **2011**, *102*, 71–77, doi:10.1016/j.apcatb.2010.11.026.
177. Park, K.; Seol, K. Nb-TiO₂ supported Pt cathode catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells. *ElectroChem. Commun.* **2007**, *9*, 2256–2260, doi:10.1016/j.elecom.2007.06.027.
178. Chhina, H.; Campbell, S.; Kesler, O. Ex Situ and in situ stability of platinum supported on niobium-doped titania for PEMFCs. *J. ElectroChem. Soc.* **2009**, *156*, B1232–B1237, doi:10.1149/1.3184155.
179. Wang, M.; Guo, D. J.; Li, H. L. High activity of novel Pd/TiO₂nanotube catalysts for methanol electro-oxidation. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 1996–2000, doi:10.1016/j.jssc.2005.04.006.
180. Macak, J. M.; Barczuk, P. J.; Tsuchiya, H.; Nowakowska, M. Z.; Ghicov, A.; Chojak, M.; Bauer, S.; Virtanen, S.; Kulesza, P. J.; Schmuki, P. Self-organized nanotubular TiO₂ matrix as support for dispersed Pt/Ru nanoparticles: Enhancement of the electrocatalytic oxidation of methanol. *ElectroChem. Commun.* **2005**, *7*, 1417–1422, doi:10.1016/j.elecom.2005.09.031.
181. Kohnke, E. E. Electrical and optical properties of natural stannic oxide crystals. *Phys. Chem. Solids* **1962**, *23*, 1557–1562.
182. Heiland, G. Homogeneous semiconducting gas sensors. *Sensors Actuators, B Chem.* **1982**, *2*, 343–361.
183. Cox, D. F.; B.Fryberger, T.; Semancik, S. Surface reconstructions of oxygen deficient SnO₂(110). *Surf. Sci.* **1989**, *224*, 121–142, doi:https://doi.org/10.1016/0039-6028(89)90905-9.
184. Dbmittelis, F.; Minetti-Mezzetti, E.; Tagliaferro, A.; Tresso, E. Determination of optical properties of SnO₂ films. *nuovo Cim.* **1984**, *4*, 68–78.
185. Shanthi, E.; Dutta, V.; Banerjee, A.; Chopra, K. L.; Shanthi, E.; Dutta, V.; Banerjee, A.; Chopra, K. L. Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin oxide films. *J. Appl. Phys.* **1980**, *51*, doi:10.1063/1.327610.
186. Maier, J.; W. Göpel Investigations of the bulk defect chemistry of polycrystalline Tin (IV) Oxide. *J. Solid State Chem.* **1988**, *72*, 293–302, doi:https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90032-1.
187. Reimann, K.; Steube, M. Experimental determination of the electronic band structure of SnO₂. *Solid State Commun.* **1998**, *105*, 649–652, doi:10.1016/S0038-1098(97)10151-X.
188. Tseung, A. C. C.; Dhara, S. C. The reduction of oxygen on platinised Sb doped SnO₂ in 85% phosphoric acid. *Electrochim. Acta* **1974**, *19*, 845–848, doi:10.1016/0013-4686(74)85031-0.
189. Tseung, A. C. C.; Dhara, S. C. Loss of surface area by platinum and supported platinum black electrocatalyst. *Electrochim. Acta* **1975**, *20*, 681–683, doi:10.1016/0013-4686(75)90067-5.
190. Watanabe, M.; Venkatesan, S.; Laitinen, H. Preparation of Dispersed Platinum on Conductive Tin Oxide and Its Catalytic Activity for Oxygen Reduction. *J. ...* **1983**, 59–64, doi:10.1149/1.2119683.
191. Baker, W. S.; Pietron, J. J.; Teliska, M. E.; Bouwman, P. J.; Ramaker, D. E.; Swider-lyons, K. E. Enhanced
-

-
- Oxygen Reduction Activity in Acid by Tin-Oxide Supported Au nanoparticle Catalysts. *J. ElectroChem. Soc.* **2006**, *153*, A1702–A1707, doi:10.1149/1.2216527.
192. Ozouf, G.; Cognard, G.; Maillard, F.; Chatenet, M.; Guétaz, L.; Heitzmann, M.; Jacques, P. A.; Beauger, C. Sb-Doped SnO₂ Aerogels Based Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Pt Deposition Routes, Electrocatalytic Activity and Durability. *J. ElectroChem. Soc.* **2018**, *165*, F3036–F3044, doi:10.1149/2.0041806jes.
193. Cognard, G.; Ozouf, G.; Beauger, C.; Berthomé, G.; Riassetto, D.; Dubau, L.; Chattot, R.; Chatenet, M.; Maillard, F. Benefits and limitations of Pt nanoparticles supported on highly porous antimony-doped tin dioxide aerogel as alternative cathode material for proton-exchange membrane fuel cells. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *201*, 381–390, doi:10.1016/j.apcatb.2016.08.010.
194. Saadeddin, I.; Pecquenard, B.; Manaud, J. P.; Decourt, R.; Labruge, C.; Buffeteau, T.; Campet, G. Synthesis and characterization of single- and co-doped SnO₂ thin films for optoelectronic applications. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 5240–5249, doi:10.1016/j.apsusc.2006.11.049.
195. Takasaki, F.; Matsuie, S.; Takabatake, Y.; Noda, Z.; Hayashi, A.; Shiratori, Y.; Ito, K.; Sasaki, K. Carbon-Free Pt Electrocatalysts Supported on SnO₂ for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Electrocatalytic Activity and Durability. *J. ElectroChem. Soc.* **2011**, *158*, B1270, doi:10.1149/1.3625918.
196. Higashi, T. Pulse Laser Deposition and Sputtering of Carbon-Free Pt/SnO₂ Electrocatalysts for PEFC. *ECSTrans.* **2013**, *58*, 1293–1299, doi:10.1149/05801.1293ecst.
197. Saha, M. S.; Neburchilov, V.; Ghosh, D.; Zhang, J. Nanomaterials-supported Pt catalysts for proton exchange membrane fuel cells. *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.* **2013**, *2*, 31–51, doi:10.1002/wene.47.
198. Sudan Saha, M.; Li, R.; Sun, X. Composite of Pt–Ru supported SnO₂ nanowires grown on carbon paper for electrocatalytic oxidation of methanol. *ElectroChem. Commun.* **2007**, *9*, 2229–2234, doi:10.1016/j.elecom.2007.06.032.
199. Sudan Saha, M.; Li, R.; Cai, M.; Sun, X. High Electrocatalytic Activity of Platinum Nanoparticles on SnO₂ Nanowire-Based Electrodes. *ElectroChem. Solid-State Lett.* **2007**, *10*, B130, doi:10.1149/1.2745632.
200. Cavaliere, S.; Jiménez-Morales, I.; Ercolano, G.; Savych, I.; Jones, D.; Rozière, J. Highly Stable PEMFC Electrodes Based on Electrospun Antimony-Doped SnO₂. *ChemElectroChem* **2015**, *2*, 1966–1973, doi:10.1002/celec.201500330.
201. Gurrola, M. P.; Guerra-balcázar, M.; Álvarez-contreras, L.; Nava, R.; Ledesma-garcía, J. High surface electrochemical support based on Sb-doped SnO₂. *J. Power Sources* **2013**, *243*, 826–830, doi:10.1016/j.jpowsour.2013.06.078.
202. You, D. J.; Kwon, K.; Pak, C.; Chang, H. Platinum–antimony tin oxide nanoparticle as cathode catalyst for direct methanol fuel cell. *Catal. Today* **2009**, *146*, 15–19, doi:10.1016/j.cattod.2008.12.004.
203. Yin, M.; Xu, J.; Li, Q.; Jensen, J. O.; Huang, Y.; Cleemann, L. N.; Bjerrum, N. J.; Xing, W. Highly active and stable Pt electrocatalysts promoted by antimony-doped SnO₂ supports for oxygen reduction reactions. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *144*, 112–120, doi:10.1016/j.apcatb.2013.07.007.
204. Lee, J.-M.; Han, S.-B.; Lee, Y.-W.; Song, Y.-J.; Kim, J.-Y.; Park, K.-W. RuO₂–SnO₂ nanocomposite electrodes for methanol electrooxidation. *J. Alloys Compd.* **2010**, *506*, 57–62, doi:10.1016/j.jallcom.2010.07.012.
205. Pang, H. L.; Zhang, X. H.; Zhong, X. X.; Liu, B.; Wei, X. G.; Kuang, Y. F.; Chen, J. H. Preparation of Ru-doped SnO₂-supported Pt catalysts and their electrocatalytic properties for methanol oxidation. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *319*, 193–198, doi:10.1016/j.jcis.2007.10.046.
206. Elezovic, N. R.; Babic, B. M.; Radmilovic, V. R.; Krstajic, N. V. Synthesis and Characterization of Pt
-

-
- Catalysts on SnO₂ Based Supports for Oxygen Reduction Reaction. *J. ElectroChem. Soc.* **2013**, *160*, F1151–F1158, doi:10.1149/2.095310jes.
207. Okanishi, T.; Matsui, T.; Takeguchi, T.; Kikuchi, R.; Eguchi, K. Chemical interaction between Pt and SnO₂ and influence on adsorptive properties of carbon monoxide. *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *298*, 181–187, doi:10.1016/j.apcata.2005.09.035.
208. Greiner, A.; Wendorff, J. H. Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2007**, *46*, 5670–5703, doi:10.1002/anie.200604646.
209. Cavaliere, S.; Subianto, S.; Savych, I.; Jones, D. J.; Rozi, J. Electrospinning: designed architectures for energy conversion and storage devices. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4761–4785, doi:10.1039/c1ee02201f.
210. Salles, V.; Bernard, S.; Brioude, A.; Cornu, D.; Miele, P. A new class of boron nitride fibers with tunable properties by combining an electrospinning process and the polymer-derived ceramics route. *Nanoscale* **2010**, *2*, 215–217, doi:10.1039/b9nr00185a.
211. Fiorido, T.; Galineau, J.; Salles, V.; Seveyrat, L.; Belhora, F.; Cottinet, P. J.; Hu, L.; Liu, Y.; Guiffard, B.; Moortele, A. B. Van De; Epicier, T.; Guyomar, D.; Brioude, A. Bifunctional organic/inorganic nanocomposites for energy harvesting, actuation and magnetic sensing applications. *Sensors Actuators, A Phys.* **2014**, *211*, 105–114, doi:10.1016/j.sna.2014.02.010.
212. Li, D.; McCann, J. T.; Xia, Y. Electrospinning: A simple and versatile technique for producing ceramic nanofibers and nanotubes. *Ceram. Int.* **2006**, *1869*, doi:10.1111/j.1551-2916.2006.00989.x.
213. Teo, W.; Inai, R.; Ramakrishna, S. Technological advances in electrospinning of nanofibers. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2011**, *12*, doi:10.1088/1468-6996/12/1/013002.
214. Doshi, J.; Reneker, D. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *J. Electrostat.* **1995**, *35*, 151–160.
215. Kong, C. S.; Yoo, W. S.; Lee, K. Y.; Kim, H. S. Nanofiber deposition by electroblowing of PVA (polyvinyl alcohol). *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 1107–1112, doi:10.1007/s10853-008-3209-6.
216. Jaworek, A.; Krupa, A.; Lackowski, M.; Sobczyk, A. T.; Czech, T.; Ramakrishna, S.; Sundarajan, S.; Pliszka, D. Nanocomposite fabric formation by electrospinning and electro spraying technologies. *J. Electrostat.* **2009**, *67*, 435–438, doi:10.1016/j.elstat.2008.12.019.
217. Yarin, A. L.; Koombhongse, S.; Reneker, D. H. Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 4836–4846, doi:10.1063/1.1408260.
218. Cavaliere, S. *Electrospinning for Advanced Energy and Environmental Applications*; CRC.; 2015;
219. Fong, H.; Chun, I.; Reneker, D. H. Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer (Guildf)*. **1999**, *40*, 4585–4592.
220. Liu, C. K.; Lai, K.; Liu, W.; Yao, M.; Sun, R. J. Preparation of carbon nanofibres through electrospinning and thermal treatment. *Polym. Int.* **2009**, *58*, 1341–1349, doi:10.1002/pi.2669.
221. Inagaki, M.; Yang, Y.; Kang, F. Carbon nanofibers prepared via electrospinning. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2547–2566, doi:10.1002/adma.201104940.
222. Nataraj, S. K.; Yang, K. S.; Aminabhavi, T. M. Polyacrylonitrile-based nanofibers - A state-of-the-art review. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 487–513, doi:10.1016/j.progpolymsci.2011.07.001.
223. Chronakis, I. S. Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process - A review. *J. Mater. Process. Technol.* **2005**, *167*, 283–293, doi:10.1016/j.jmatprotec.2005.06.053.
224. Zhang, L.; Aboagye, A.; Kelkar, A.; Lai, C.; Fong, H. A review: Carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile and their applications. *J. Mater. Sci.* **2014**, *49*, 463–480, doi:10.1007/s10853-013-7705-y.
-

-
225. Dong, Z.; Kennedy, S. J.; Wu, Y. Electrospinning materials for energy-related applications and devices. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 4886–4904, doi:10.1016/j.jpowsour.2011.01.090.
226. Yusof, N.; Ismail, A. F. Post spinning and pyrolysis processes of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fiber and activated carbon fiber: A review. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2012**, *93*, 1–13, doi:10.1016/j.jaap.2011.10.001.
227. Rahaman, M. S. a.; Ismail, a. F.; Mustafa, a. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, *92*, 1421–1432, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2007.03.023.
228. Santiago-Avilés, J. J.; Wang, Y. Magnetoconductance, carrier concentration and mobility measurement in electrospun carbon nanofibers. *Carbon N. Y.* **2003**, *41*, 2665–2667, doi:10.1016/S0008-6223(03)00300-2.
229. Norton, K. A.; Popel, A. S.; Pandey, N. B. Heterogeneity of chemokine cell-surface receptor expression in triple-negative breast cancer. *Am. J. Cancer Res.* **2015**, *5*, 1295–1307, doi:10.1002/app.
230. Lin, Z.; Ji, L.; Zhang, X. Electrocatalytic properties of Pt/carbon composite nanofibers. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 7042–7047, doi:10.1016/j.electacta.2009.07.022.
231. Li, M.; Han, G.; Yang, B. Fabrication of the catalytic electrodes for methanol oxidation on electrospinning-derived carbon fibrous mats. *ElectroChem. Commun.* **2008**, *10*, 880–883, doi:10.1016/j.elecom.2008.04.002.
232. Li, M.; Zhao, S.; Han, G.; Yang, B. Electrospinning-derived carbon fibrous mats improving the performance of commercial Pt/C for methanol oxidation. *J. Power Sources* **2009**, *191*, 351–356, doi:10.1016/j.jpowsour.2009.01.089.
233. Liu, X.; Li, M.; Han, G.; Dong, J. The catalysts supported on metallized electrospun polyacrylonitrile fibrous mats for methanol oxidation. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 2983–2990, doi:10.1016/j.electacta.2010.01.014.
234. Chang, Y.; Han, G.; Li, M.; Gao, F. Graphene-modified carbon fiber mats used to improve the activity and stability of Pt catalyst for methanol electrochemical oxidation. *Carbon N. Y.* **2011**, *49*, 5158–5165, doi:10.1016/j.carbon.2011.06.099.
235. Park, J.; Ju, Y.; Park, S.; Jung, H.; Yang, K.; Lee, W. Effects of electrospun polyacrylonitrile-based carbon nanofibers as catalyst support in PEMFC. *J. Appl. ElectroChem.* **2009**, *39*, 1229–1236, doi:10.1007/s10800-009-9787-4.
236. Zhang, G.; Kataphinan, W.; Teye-Mensah, R.; Katta, P.; Khatri, L.; Evans, E. A.; Chase, G. G.; Ramsier, R. D.; Reneker, D. H. Electrospun nanofibers for potential space-based applications. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **2005**, *116*, 353–358, doi:10.1016/j.mseb.2004.05.050.
237. Li, D.; McCann, J. T.; Xia, Y.; Marquez, M. Electrospinning: A Simple and Versatile Technique for Producing Ceramic Nanofibers and Nanotubes. *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, *89*, 1861–1869, doi:10.1111/j.1551-2916.2006.00989.x.
238. Wu, H.; Pan, W.; Lin, D.; Li, H. Electrospinning of ceramic nanofibers: Fabrication, assembly and applications. *J. Adv. Ceram.* **2012**, *1*, 2–23, doi:10.1007/s40145-012-0002-4.
239. Madhugiri, S.; Sun, B.; Smirniotis, P. G.; Ferraris, J. P.; Balkus, K. J. Electrospun mesoporous titanium dioxide fibers. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *69*, 77–83, doi:10.1016/j.micromeso.2003.12.023.
240. Long, Q.; Cai, M.; Li, J.; Rong, H.; Jiang, L. Improving the electrical catalytic activity of Pt/TiO₂ nanocomposites by a combination of electrospinning and microwave irradiation. *J. Nanoparticle Res.* **2010**, *13*, 1655–1662, doi:10.1007/s11051-010-9919-0.
241. Bauer, A.; Chevallier, L.; Hui, R.; Cavaliere, S.; Zhang, J.; Jones, D.; Rozière, J. Synthesis and characterization of Nb-TiO₂ mesoporous microsphere and nanofiber supported Pt catalysts for high temperature PEM fuel cells. *Electrochim. Acta* **2012**, *77*, 1–7, doi:10.1016/j.electacta.2012.04.028.
242. Bauer, A.; Lee, K.; Song, C.; Xie, Y.; Zhang, J.; Hui, R. Pt nanoparticles deposited on TiO₂ based
-

-
- nanofibers: Electrochemical stability and oxygen reduction activity. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 3105–3110.
243. Abdelkareem, M. A.; Ito, Y.; Tsujiguchi, T.; Nakagawa, N. Carbon-TiO₂ Composite Nanofibers as a Promising Support for PtRu Anode Catalyst of DMFC. *ECS Trans.* **2012**, *50*, 1959–1967.
244. Suryamas, A. B.; Anilkumar, G. M.; Sago, S.; Ogi, T.; Okuyama, K. Electrospun Pt/SnO₂ nanofibers as an excellent electrocatalysts for hydrogen oxidation reaction with ORR-blocking characteristic. *Catal. Commun.* **2013**, *33*, 11–14, doi:10.1016/j.catcom.2012.12.014.
245. Sago, S.; Suryamas, A. B.; Anilkumar, G. M.; Ogi, T.; Okuyama, K. In situ growth of Pt nanoparticles on electrospun SnO₂ fibers for anode electrocatalyst application. *Mater. Lett.* **2013**, *105*, 202–205, doi:10.1016/j.matlet.2013.04.007.
246. Zhang, J.; Vukmirovic, M. B.; Sasaki, K.; Nilekar, A. U.; Mavrikakis, M.; Adzic, R. R. Mixed-metal Pt monolayer electrocatalysts for enhanced oxygen reduction kinetics. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12480–12481, doi:10.1021/ja053695i.
247. Cognard, G.; Ozouf, G.; Beauger, C.; Jiménez-Morales, I.; Cavaliere, S.; Jones, D.; Rozière, J.; Chatenet, M.; Maillard, F. Pt Nanoparticles Supported on Niobium-Doped Tin Dioxide: Impact of the Support Morphology on Pt Utilization and Electrocatalytic Activity. *Electrocatalysis* **2017**, *8*, 51–58, doi:10.1007/s12678-016-0340-z.
248. Jiménez-Morales, I.; Cavaliere, S.; Jones, D.; Rozière, J. Strong metal-support interaction improves activity and stability of Pt electrocatalysts on doped metal oxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 8765–8772, doi:10.1039/c8cp00176f.
249. Li, X. H.; Shao, C. L.; Liu, Y. C. A simple method for controllable preparation of polymer nanotubes via a single capillary electrospinning. *Langmuir* **2007**, *23*, 10920–10923, doi:10.1021/la701806f.
250. Subianto, S.; Cornu, D.; Cavaliere, S. Fundamentals of Electrospinning. In *Electrospinning for Advanced Energy and Environmental Applications*; Cavaliere, S., Ed.; Boca Raton, 2015; pp. 1–27 ISBN 978-1-4822-1767-4.
251. Kny, E.; Ghosal, K.; Thomas, S. *Electrospinning*; Soft Matter Series; The Royal Society of Chemistry, 2018; ISBN 978-1-78801-100-6.
252. Mou, F.; Guan, J. G.; Shi, W.; Sun, Z.; Wang, S. Oriented contraction: A facile nonequilibrium heat-treatment approach for fabrication of maghemite fiber-in-tube and tube-in-tube nanostructures. *Langmuir* **2010**, *26*, 15580–15585, doi:10.1021/la102830p.
253. Sood, R.; Cavaliere, S.; Jones, D. J.; Rozière, J. Electrospun nanofibre composite polymer electrolyte fuel cell and electrolysis membranes. *Nano Energy* **2016**, *26*, 729–745, doi:10.1016/j.nanoen.2016.06.027.
254. Boaretti, C.; Pasquini, L.; Sood, R.; Giancola, S.; Donnadio, A.; Roso, M.; Modesti, M.; Cavaliere, S. Mechanically stable nanofibrous sPEEK/Aquivion® composite membranes for fuel cell applications. *J. Memb. Sci.* **2018**, *545*, 66–74, doi:10.1016/j.memsci.2017.09.055.
255. Ballengee, J. B.; Pintauro, P. N. Preparation of nanofiber composite proton-exchange membranes from dual fiber electrospun mats. *J. Memb. Sci.* **2013**, *442*, 187–195, doi:10.1016/j.memsci.2013.04.023.
256. Wycisk, R.; Pintauro, P.; Park, J. New developments in proton conducting membranes for fuel cells. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2014**, *4*, 71–78, doi:10.1016/j.coche.2014.01.012.
257. Christensen, B. J. E. P. A.; Bates, R. D. A. N. R.; Bates, N. R. Electrochemical oxidation of a carbon black loaded polymer electrode in aqueous electrolytes. *J. Solid State Electrochem* **1999**, *3*, 179–186.
258. Hartl, K.; Hanzlik, M.; Arenz, M. IL-TEM investigations on the degradation mechanism of Pt/C electrocatalysts with different carbon supports. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 234–238, doi:10.1039/c0ee00248h.
-

-
259. Bai, X.; Ji, H.; Gao, P.; Zhang, Y.; Sun, X. Morphology, phase structure and acetone sensitive properties of copper-doped tungsten oxide sensors. *Sensors Actuators, B Chem.* **2014**, *193*, 100–106, doi:10.1016/j.snb.2013.11.059.
260. Shanmugam, S.; Gedanken, A. Synthesis and electrochemical oxygen reduction of platinum nanoparticles supported on mesoporous TiO₂. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 18707–18712, doi:10.1021/jp908322h.
261. Beauger, C.; Testut, L.; Berthon-Fabry, S.; Georgi, F.; Guetaz, L. Doped TiO₂ aerogels as alternative catalyst supports for proton exchange membrane fuel cells: A comparative study of Nb, V and Ta dopants. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *232*, 109–118, doi:10.1016/j.micromeso.2016.06.003.
262. Savych, I.; Bernard D'Arbigny, J.; Subianto, S.; Cavaliere, S.; Jones, D. J.; Rozière, J. On the effect of non-carbon nanostructured supports on the stability of Pt nanoparticles during voltage cycling: A study of TiO₂ nanofibres. *J. Power Sources* **2014**, *257*, 147–155, doi:10.1016/j.jpowsour.2014.01.112.
263. Lang, L.; Wu, D.; Xu, Z. Controllable fabrication of TiO₂ 1D-nano/micro structures: solid, hollow, and tube-in-tube fibers by electrospinning and the photocatalytic performance. *Chemistry* **2012**, *18*, 10661–8, doi:10.1002/chem.201200378.
264. Ozouf, G.; Beauger, C. Niobium- and antimony-doped tin dioxide aerogels as new catalyst supports for PEM fuel cells. *J. Mater. Sci.* **2016**, *51*, 5305–5320, doi:10.1007/s10853-016-9833-7.
265. Xiong, L.; Manthiram, A. Synthesis and characterization of methanol tolerant Pt/TiO_x/C nanocomposites for oxygen reduction in direct methanol fuel cells. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 4163–4170, doi:10.1016/j.electacta.2004.04.011.
266. Saha, M. S.; Li, R.; Sun, X. High loading and monodispersed Pt nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes for high performance proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources* **2008**, *177*, 314–322, doi:10.1016/j.jpowsour.2007.11.036.
267. Jung, S. B. D.; Kim, K. S. N. P. Preparation of Highly Dispersed Pt on TiO₂-Modified Carbon for the Application to Oxygen Reduction Reaction. *Catal Lett* **2010**, *134*, 288–294, doi:10.1007/s10562-009-0235-1.
268. Tauster, S. J. Strong metal-support interactions. *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 389–394, doi:10.1021/ar00143a001.
269. Vogel, W.; Timperman, L.; Alonso-Vante, N. Probing metal substrate interaction of Pt nanoparticles: Structural XRD analysis and oxygen reduction reaction. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *377*, 167–173, doi:10.1016/j.apcata.2010.01.034.
270. Timperman, L.; Gago, A. S.; Alonso-Vante, N. Oxygen reduction reaction increased tolerance and fuel cell performance of Pt and Ru on oxide-carbon composites. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 4290–4297, doi:10.1016/j.jpowsour.2010.11.083.
271. Cavaliere, S.; Subianto, S.; Savych, I.; Tillard, M.; Jones, D. J.; Rozière, J. Dopant-driven nanostructured loose-tube SnO₂ architectures: Alternative electrocatalyst supports for proton exchange membrane fuel cells. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 18298–18307, doi:10.1021/jp404570d.
272. Rodríguez-García, B.; Reyes-Carmona, Á.; Jiménez-Morales, I.; Blasco-Ahicart, M.; Cavaliere, S.; Dupont, M.; Jones, D.; Rozière, J.; Galán-Mascarós, J. R.; Jaouen, F. Cobalt hexacyanoferrate supported on Sb-doped SnO₂ as a non-noble catalyst for oxygen evolution in acidic medium. *Sustain. Energy Fuels* **2018**, *2*, 589–597, doi:10.1039/C7SE00512A.
273. Morales, I. J.; Cavaliere, S.; Jones, D.; Rozières, J. On The Stability of Antimony Doped Tin Oxide Supports in Fuel Cell and Water Electrolysis Conditions. *Prep.* **2018**.
274. Senoo, Y.; Kakinuma, K.; Uchida, M.; Uchida, H.; Deki, S.; Watanabe, M. Improvements in electrical and electrochemical properties of Nb-doped SnO_{2-δ} supports for fuel cell cathodes due to aggregation and Pt loading. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 32180, doi:10.1039/C4RA03988B.
-

-
275. Cheng, L.; Ma, S. Y.; Wang, T. T.; Li, X. B.; Luo, J.; Li, W. Q.; Mao, Y. Z.; Gz, D. J. Synthesis and characterization of SnO₂ hollow nanofibers by electrospinning for ethanol sensing properties. *Mater. Lett.* **2014**, *131*, 23–26, doi:10.1016/j.matlet.2014.05.151.
276. An, H. R.; Ahna, H. J. Morphology control of Nb-doped SnO₂ nanofibres formed via electrospinning: From hollow nanofibres to dense nanofibres. *J. Ceram. Process. Res.* **2013**, *14*, 371–375.
277. Senthilkumar, V.; Vickraman, P.; Jayachandran, M.; Sanjeeviraja, C. Structural and electrical studies of nano structured Sn_{1-x}Sb_xO₂ (x = 0.0, 1, 2.5, 4.5 and 7 at%) prepared by co-precipitation method. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2010**, *21*, 343–348, doi:10.1007/s10854-009-9918-z.
278. Zyubin, A. S.; Zyubina, T. S.; Dobrovolskii, Y. A.; Frolova, L. A.; Volokhov, V. M. Platinum nanoparticles on the antimony-doped tin dioxide surface: Quantum-chemical modeling. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2013**, *58*, 1489–1495, doi:10.1134/S0036023613120255.
279. Wei, S.; Zhang, Y.; Zhou, M. Toluene sensing properties of SnO₂ZnO hollow nanofibers fabricated from single capillary electrospinning. *Solid State Commun.* **2011**, *151*, 895–899, doi:10.1016/j.ssc.2011.03.031.
280. Cheng, Y.; Huang, W.; Zhang, Y.; Zhu, L.; Liu, Y.; Fan, X.; Cao, X. Preparation of TiO₂ hollow nanofibers by electrospinning combined with sol-gel process. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 2256–2260, doi:10.1039/b922564a.
281. Jiang, C.; Zhang, G.; Wu, Y.; Li, L.; Shi, K. Facile synthesis of SnO₂ nanocrystalline tubes by electrospinning and their fast response and high sensitivity to NO_x at room temperature. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 2739, doi:10.1039/c2ce06405g.
282. Xia, X.; Dong, X. J.; Wei, Q. F.; Cai, Y. B.; Lu, K. Y. Formation mechanism of porous hollow SnO₂ nanofibers prepared by one-step electrospinning. *Express Polym. Lett.* **2012**, *6*, 169–176, doi:10.3144/expresspolymlett.2012.18.
283. Yin, Y.; Rioux, R. M.; Erdonmez, C. K.; Hughes, S.; Somorjal, G. A.; Alivisatos, A. P. Formation of Hollow Nanocrystals Through the Nanoscale Kirkendall Effect. *Science (80-)*. **2004**, *304*, 711–714, doi:10.1126/science.1096566.
284. Fan, H. J.; Gösele, U.; Zacharias, M. Formation of nanotubes and hollow nanoparticles based on kirkendall and diffusion processes: A review. *Small* **2007**, *3*, 1660–1671, doi:10.1002/sml.200700382.
285. Gao, C.; Li, X.; Lu, B.; Chen, L.; Wang, Y.; Teng, F.; Wang, J.; Zhang, Z.; Pan, X.; Xie, E. A facile method to prepare SnO₂ nanotubes for use in efficient SnO₂-TiO₂ core-shell dye-sensitized solar cells. *Nanoscale* **2012**, *4*, 3475, doi:10.1039/c2nr30349c.
286. Thanh, T.; Vo, X.; Université, M. Nanomatériaux pour applications thermoélectriques. **2015**.
287. Xu, X.; Yin, M.; Li, N.; Wang, W.; Sun, B.; Liu, M.; Zhang, D.; Li, Z.; Wang, C. Vanadium-doped tin oxide porous nanofibers: Enhanced responsivity for hydrogen detection. *Talanta* **2017**, *167*, 638–644, doi:10.1016/j.talanta.2017.03.013.
288. Lo, C. P.; Wang, G.; Kumar, A.; Ramani, V. TiO₂-RuO₂ electrocatalyst supports exhibit exceptional electrochemical stability. *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *140–141*, 133–140, doi:10.1016/j.apcatb.2013.03.039.
289. Jiménez-Morales, I.; Moreno-Recio, M.; Santamaría-González, J.; Maireles-Torres, P.; Jiménez-López, A. Mesoporous tantalum oxide as catalyst for dehydration of glucose to 5-hydroxymethylfurfural. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *154–155*, 190–196, doi:10.1016/j.apcatb.2014.02.024.
290. Jiménez-Morales, I.; Santamaría-González, J.; Maireles-Torres, P.; Jiménez-López, A. Methanolysis of sunflower oil catalyzed by acidic Ta₂O₅ supported on SBA-15. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *405*, 93–100, doi:10.1016/j.apcata.2011.07.037.
291. Chen, C. Z.; Zhu, S. W.; Zhang, W. Q.; Li, Y.; Cai, C. B. Microstructural properties and carrier transport mechanism in Bi-doped nanocrystalline SnO₂ thin films. *Results Phys.* **2017**, *7*, 2588–2593,
-

-
- doi:10.1016/j.rinp.2017.07.039.
292. Costa, I. M.; Colmenares, Y. N.; Pizani, P. S.; Leite, E. R.; Chiquito, A. J. Sb doping of VLS synthesized SnO₂nanowires probed by Raman and XPS spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **2018**, *695*, 125–130, doi:10.1016/j.cplett.2018.02.014.
293. Diéguez, A.; Romano-Rodríguez, A.; Vilà, A.; Morante, J. R. The complete Raman spectrum of nanometric SnO₂particles. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 1550–1557, doi:10.1063/1.1385573.
294. Liu, L. Z.; Li, T. H.; Wu, X. L.; Shen, J. C.; Chu, P. K. Identification of oxygen vacancy types from Raman spectra of SnO₂nanocrystals. *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43*, 1423–1426, doi:10.1002/jrs.4078.
295. Wang, W.; Xu, C.; Wang, G.; Liu, Y.; Zheng, C. Synthesis and Raman scattering study of rutile SnO₂ nanowires. *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 2740–2742, doi:10.1063/1.1497718.
296. Wang, Y.; Aponte, M.; Leon, N.; Ramos, I.; Furlan, R.; Pinto, N.; Evoy, S.; Santiago-Avilés, J. J. Synthesis and Characterization of Ultra-Fine Tin Oxide Fibers Using Electrospinning. *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, *88*, 2059–2063, doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00409.x.
297. Bonu, V.; Das, A.; Sivadasan, A. K.; Tyagi, A. K.; Dhara, S. Invoking forbidden modes in SnO₂nanoparticles using tip enhanced Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* **2015**, *46*, 1037–1040, doi:10.1002/jrs.4747.
298. Singh, G.; Singh, R. C. *Synthesis and characterization of Gd-doped SnO₂ nanostructures and their enhanced gas sensing properties*; Elsevier, 2017; Vol. 43; ISBN 9199141299.
299. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. S.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619, doi:10.1351/pac198557040603.
300. Moulay-Rachid BABAA Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiparois, 2004.
301. Sing, K. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2001**, *187–188*, 3–9, doi:10.1016/S0927-7757(01)00612-4.
302. Storck, S.; Bretinger, H.; Maier, W. F. Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. *Appl. Catal. A Gen.* **1998**, *174*, 137–146, doi:10.1016/S0926-860X(98)00164-1.
303. Chang, S. S.; Jo, M. S. Luminescence properties of Eu-doped SnO₂. *Ceram. Int.* **2007**, *33*, 511–514, doi:10.1016/j.ceramint.2005.10.021.
304. Vo, T. T. X.; Le, T. N. H.; Pham, Q. N.; Byl, C.; Dragoë, D.; Barthés-Labrousse, M.-G.; Bérardan, D.; Dragoë, N. Preparation and study of the thermoelectric properties of nanocrystalline Sn_{1-x}Ta_xO₂ (0 ≤ x ≤ 0.04). *Phys. Status Solidi* **2015**, *212*, 2776–2784, doi:10.1002/pssa.201532281.
305. Liu, Q.; Zhang, L.; Chen, J. F.; Le, Y. Synthesis of TiO₂@ATO core-shell nanofibers using coaxial electrospinning. *Mater. Lett.* **2014**, *137*, 339–342, doi:10.1016/j.matlet.2014.09.026.
306. Husain, S.; Akansel, S.; Kumar, A.; Svedlindh, P.; Chaudhary, S. Growth of Co₂FeAl Heusler alloy thin films on Si(100) having very small Gilbert damping by Ion beam sputtering. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, doi:10.1038/srep28692.
307. Weidner, M. Fermi Level Determination in Tin Oxide by Photoelectron Spectroscopy. **2015**, 361, doi:10.13140/RG.2.1.3999.0809.
308. Montilla, F.; Morallón, E.; De Battisti, A.; Barison, S.; Daolio, S.; Vázquez, J. L. Preparation and characterization of antimony-doped tin dioxide electrodes. 3. XPS and SIMS characterization. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15976–15981, doi:10.1021/jp048674+.
-

-
309. Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. **1993**, 261.
310. Savych, I.; Subianto, S.; Nabil, Y.; Cavaliere, S.; Jones, D.; Rozière, J. Negligible degradation upon in situ voltage cycling of a PEMFC using an electrospun niobium-doped tin oxide supported Pt cathode. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *00*, 1–3, doi:10.1039/x0xx00000x.
311. Worsdale, M.; Rabis, A.; Fabbri, E.; Schmidt, T. J. Conductivity Limits of Extrinsicly Doped SnO₂ Supports. **2015**, doi:10.1149/06917.1167ecst.
312. Worsdale, M.; Rabis, A.; Fabbri, E.; Schmidt, T. J.; Kramer, D. Conductivity Limits of Extrinsicly Doped SnO₂ Supports. *ECS Trans.* **2015**, *69*, 1167–1178, doi:10.1149/06917.1167ecst.
313. Geiger, S.; Kasian, O.; Mingers, A. M.; Nicley, S. S.; Haenen, K.; Mayrhofer, K. J. J.; Cherevko, S. Catalyst Stability Benchmarking for the Oxygen Evolution Reaction: The Importance of Backing Electrode Material and Dissolution in Accelerated Aging Studies. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 4140–4143, doi:10.1002/cssc.201701523.
314. Oh, H.; Oh, J.; Kim, H. Modification of polyol process for synthesis of highly platinum loaded platinum–carbon catalysts for fuel cells. *J. Power Sources* **2008**, *183*, 600–603, doi:10.1016/j.jpowsour.2008.05.070.
315. Jun, Y.; Kim, D.; Neil, C. W. Heterogeneous Nucleation and Growth of Nanoparticles at Environmental Interfaces. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1681–1690, doi:10.1021/acs.accounts.6b00208.
316. Fievet, F.; Lagier, J. p.; Blin, B.; Beaudoin, B.; Figlarz, M. Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and sub micron size metal particle. *solid state ionics* **1989**, *33*, 198–205.
317. Fiévet, F.; Ammar-Merah, S.; Brayner, R.; Chau, F.; Giraud, M.; Mammeri, F.; Peron, J.; Piquemal, J.-Y.; Sicard, L.; Viau, G. The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 5187–5233, doi:10.1039/C7CS00777A.
318. Sattler, M. L.; Ross, P. N. The surface structure of Pt crystallites supported on carbon black. *Ultramicroscopy* **1986**, *20*, 21–28, doi:10.1016/0304-3991(86)90163-4.
319. Takasu, Y.; Ohashi, N.; Zhang, X.-G.; Murakami, Y.; Minagawa, H.; Sato, S.; Yahikozawa, K. Size effects of platinum particles on the electroreduction of oxygen. *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 2595–2600, doi:10.1016/0013-4686(96)00081-3.
320. Watanabe, M.; Saegusa, S.; Stonehart, P. Electro-catalytic activity on supported platinum crystallites for oxygen reduction in sulphuric acid. *Chem. Lett.* **1988**, *9*, 1487–1490, doi:10.1246/cl.1988.1487.
321. Bregoli, L. J. The influence of platinum crystallite size on the electrochemical reduction of oxygen in phosphoric acid. *Electrochim. Acta* **1978**, *23*, 489–492, doi:10.1016/0013-4686(78)85025-7.
322. Bett, J.; Lundquist, J.; Washington, E.; Stonehart, P. Platinum crystallite size considerations for electrocatalytic oxygen reduction—I. *Electrochim. Acta* **1973**, *18*, 343–348, doi:10.1016/0013-4686(73)85002-9.
323. Shao, Y.; Yin, G.; Gao, Y. Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell. *J. Power Sources* **2007**, *171*, 558–566, doi:10.1016/j.jpowsour.2007.07.004.
324. Larsen, M. J.; Jiménez Morales, I.; Cavaliere, S.; Zajac, J.; Jones, D. J.; Rozière, J.; Kaluža, L.; Gulková, D.; Odgaard, M. Development of tailored high-performance and durable electrocatalysts for advanced PEM fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 7166–7176, doi:10.1016/j.ijhydene.2016.09.134.
325. Zhu, J. F.; Zhu, Y. J. Microwave-assisted one-step synthesis of polyacrylamide-metal (M = Ag, Pt, Cu) nanocomposites in ethylene glycol. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8593–8597, doi:10.1021/jp060488b.
326. Wang, G.; Pan, C.; Wang, L.; Dong, Q.; Yu, C.; Zhao, Z.; Qiu, J. Activated carbon nanofiber webs made by electrospinning for capacitive deionization. *Electrochim. Acta* **2012**, *69*, 65–70,
-

-
- doi:10.1016/j.electacta.2012.02.066.
327. Lewera, A.; Timperman, L.; Roguska, A.; Alonso-Vante, N. Metal–support interactions between nanosized Pt and metal oxides (WO₃ and TiO₂) studied using X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 20153–20159, doi:10.1021/jp2068446.
328. Stassi, A.; Modica, E.; Antonucci, V.; Aricó, A. S. A half cell study of performance and degradation of oxygen reduction catalysts for application in low temperature fuel cells. *Fuel Cells* **2009**, *9*, 201–208, doi:10.1002/face.200800062.
329. Doña Rodríguez, J. M.; Herrera Melián, J. A.; Pérez Peña, J. Determination of the real surface area of Pt electrodes by hydrogen adsorption using cyclic voltammetry. *J. Chem. Educ.* **2000**, *77*, 1195, doi:10.1021/ed077p1195.
330. Conway, B. E.; Angerstein-Kozłowska, H. Electrochemical study of multiple-state adsorption in monolayers. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 49–56, doi:10.1021/ar00062a004.
331. Dou, M.; Hou, M.; Liang, D.; Lu, W.; Shao, Z.; Yi, B. SnO₂ nanocluster supported Pt catalyst with high stability for proton exchange membrane fuel cells. *Electrochim. Acta* **2013**, *92*, 468–473, doi:10.1016/j.electacta.2013.01.070.
332. Kakinuma, K.; Chino, Y.; Senoo, Y.; Uchida, M.; Kamino, T.; Uchida, H.; Deki, S.; Watanabe, M. Characterization of Pt catalysts on Nb-doped and Sb-doped SnO₂- δ support materials with aggregated structure by rotating disk electrode and fuel cell measurements. *Electrochim. Acta* **2013**, *110*, 316–324, doi:10.1016/j.electacta.2013.06.127.
333. Tsukatsune, T.; Takabatake, Y.; Noda, Z.; Daio, T.; Zaitso, A.; Lyth, S. M.; Hayashi, A.; Sasaki, K. Platinum-Decorated Tin Oxide and Niobium-Doped Tin Oxide PEFC Electrocatalysts: Oxygen Reduction Reaction Activity. *J. ElectroChem. Soc.* **2014**, *161*, F1208–F1213, doi:10.1149/2.0431412jes.
334. Takahashi, K.; Kakinuma, K.; Uchida, M. Improvement of Cell Performance in Low-Pt-Loading PEFC Cathode Catalyst Layers Prepared by the Electrospray Method. *J. ElectroChem. Soc.* **2016**, *163*, F1182–F1188, doi:10.1149/2.0611610jes.
335. Senoo, Y.; Taniguchi, K.; Kakinuma, K.; Uchida, M.; Uchida, H.; Deki, S.; Watanabe, M. Cathodic performance and high potential durability of Ta-SnO₂- δ -supported Pt catalysts for PEFC cathodes. *ElectroChem. Commun.* **2015**, *51*, 37–40, doi:10.1016/j.elecom.2014.12.005.
336. Rabis, A. The Impact of Metal Oxides on the Electrocatalytic Activity of Platinum Catalysts. **2014**, doi:https://doi.org/10.3929/ethz-a-010180262 Rights.
337. de la Pena O'Shea, V. A.; Alvarez Galvan, M. C.; Platero Prats, A. E.; Campos-Martin, J.; Fierro, J. Direct evidence of the SMSI decoration effect : the case of Co/TiO₂ catalyst. *Chem. Commun. (Camb)*. **2011**, *47*, 7131–7133, doi:10.1039/c1cc10318k.
338. Matsubu, J. C.; Zhang, S.; DeRita, L.; Marinkovic, N. S.; Chen, J. G.; Graham, G. W.; Pan, X.; Christopher, P. Adsorbate-mediated strong metal–support interactions in oxide-supported Rh catalysts. *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 120–127, doi:10.1038/nchem.2607.
339. Rabis, A. The Impact of Metal Oxides on the Electrocatalytic Activity of Platinum Catalysts, 2015.
340. Senoo, Y.; Kakinuma, K.; Uchida, M.; Uchida, H.; Deki, S.; Watanabe, M. Improvements in electrical and electrochemical properties of Nb-doped SnO₂- δ supports for fuel cell cathodes due to aggregation and Pt loading. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 32180–32188, doi:10.1039/c4ra03988b.
341. Dou, M.; Hou, M.; Wang, F.; Liang, D.; Zhao, Q.; Shao, Z.; Yi, B. Sb-Doped SnO₂ Supported Platinum Catalyst with High Stability for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *J. ElectroChem. Soc.* **2014**, *161*, F1231–F1236, doi:10.1149/2.0761412jes.
342. Kakinuma, K.; Chino, Y.; Senoo, Y.; Uchida, M.; Kamino, T.; Uchida, H.; Deki, S.; Watanabe, M. Characterization of Pt catalysts on Nb-doped and Sb-doped SnO₂- δ support materials with aggregated
-

-
- structure by rotating disk electrode and fuel cell measurements. *Electrochim. Acta* **2013**, *110*, 316–324, doi:10.1016/j.electacta.2013.06.127.
343. Kocha, S. S.; Garsany, Y.; Myers, D. Testing Oxygen Reduction Reaction Activity with the Rotating Disc Electrode Technique. **2013**, doi:https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/webinars.html.
344. Raynal, F.; Etcheberry, A.; Cavaliere, S.; Noël, V.; Perez, H. Characterization of the instability of 4-mercaptoaniline capped platinum nanoparticles solution by combining LB technique and X-ray photoelectron spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 2422–2431, doi:10.1016/j.apsusc.2005.05.042.
345. Liu, X.; Wu, X.; Scott, K. Study of niobium and tantalum doped titania-supported Pt electrocatalysts for methanol oxidation and oxygen reduction reactions. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 3891–3898, doi:10.1039/c4cy00393d.
346. Haidar, F.; Maas, M.; Piarristeguy, A.; Pradel, A.; Cavaliere, S.; Record, M. Ultra-Thin Platinum Deposits by Surface-Limited Redox Replacement of Tellurium. *Nanomaterials* **2018**, *8*, 836, doi:10.3390/nano8100836.
347. 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*, 249–262, doi:10.1007/s11244-007-9003-x.
348. Zhang, J.; Mo, Y.; Vukmirovic, M. B.; Klie, R.; Sasaki, K.; Adzic, R. R. Platinum Monolayer Electrocatalysts for O₂ Reduction: Pt Monolayer on Pd(111) and on Carbon-Supported Pd Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10955–10964, doi:10.1021/jp0379953.
349. Adzic, R. R. Platinum Monolayer Electrocatalysts: Tunable Activity, Stability, and Self-Healing Properties. *Electrocatalysis* **2012**, *3*, 163–169, doi:10.1007/s12678-012-0112-3.
350. Ercolano, G.; Cavaliere, S.; Rozière, J.; Jones, D. J. Recent developments in electrocatalyst design thriving noble metals in fuel cells. *Curr. Opin. ElectroChem.* **2018**, in press, doi:10.1016/j.coelec.2018.05.019.
351. Lv, H.; Li, D.; Strmcnik, D.; Paulikas, A. P.; Markovic, N. M.; Stamenkovic, V. R. Recent advances in the design of tailored nanomaterials for efficient oxygen reduction reaction. *Nano Energy* **2016**, *29*, 149–165, doi:10.1016/j.nanoen.2016.04.008.
352. Papandrew, A. B.; Atkinson, R. W.; Goenaga, G. A.; Wilson, D. L.; Kocha, S. S.; Neyerlin, K. C.; Zack, J. W.; Pivovar, B. S.; Zawodzinski, T. A. Oxygen Reduction Activity of Vapor-Grown Platinum Nanotubes. *ECS Trans.* **2013**, *50*, 1397–1403, doi:10.1149/05002.1397ecst.
353. Stephens, I. E. L.; Bondarenko, A. S.; Grønbjerg, U.; Rossmeisl, J.; Chorkendorff, I. Understanding the electrocatalysis of oxygen reduction on platinum and its alloys. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6744–6762, doi:10.1039/c2ee03590a.
354. Hammer, B.; Norskov, J. K. Theoretical Surface Science and Catalysis — Calculations and Concepts. *Adv. Catal.* **2000**, *45*, 71–129, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0360-0564(02)45013-4.
355. Ercolano, G.; Farina, F.; Cavaliere, S.; Jones, D. J.; Rozière, J. Towards ultrathin Pt films on nanofibres by surface-limited electrodeposition for electrocatalytic applications. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 3974–3980, doi:10.1039/C6TA09016H.
356. Batina, N.; Kolb, D. M.; Nichols, R. J. In Situ Scanning Tunneling Microscopy Study of the Initial Stages of Bulk Copper Deposition on Au(100): The Rim Effect. *Langmuir* **1992**, *8*, 2572–2576, doi:10.1021/la00046a035.
357. Waibel, H. F.; Kleinert, M.; Kibler, L. A.; Kolb, D. M. Initial stages of Pt deposition on Au(111) and Au(100). *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 1461–1467, doi:10.1016/S0013-4686(01)00861-1.
358. Mrozek, M. F.; Xie, Y.; Weaver, M. J. Surface-enhanced raman scattering on uniform platinum-group overlayers: Preparation by redox replacement of underpotential-deposited metals on gold. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 5953–5960, doi:10.1021/ac0106391.
-

-
359. Gokcen, D.; Bae, S.-E.; Brankovic, S. R. Stoichiometry of Pt Submonolayer Deposition via Surface-Limited Redox Replacement Reaction. *J. ElectroChem. Soc.* **2010**, *157*, D582–D587, doi:10.1149/1.3490416.
360. Xu, L.; Liang, H.; Li, H.; Wang, K.; Yang, Y.; Song, L.; Wang, X.; Yu, S. Understanding the stability and reactivity of ultrathin tellurium nanowires in solution: An emerging platform for chemical transformation and material design. *Nano Res.* **2015**, *8*, 1081–1097, doi:10.1007/s12274-014-0586-9.
361. Liu, J.; Huang, W.; Gong, M.; Zhang, M.; Wang, J.; Zheng, J. Ultrathin Hetero-Nanowire-Based Flexible Electronics with Tunable Conductivity. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5910–5915, doi:10.1002/adma.201301903.
362. Zuo, Y.; Wu, L.; Cai, K.; Li, T.; Yin, W.; Li, D.; Li, N.; Liu, J.; Han, H. Platinum Dendritic-Flowers Prepared by Tellurium Nanowires Exhibit High Electrocatalytic Activity for Glycerol Oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 17725–17730, doi:10.1021/acsami.5b03826.
363. Zhu, W.; Yang, J. Y.; Zhou, D. X.; Bao, S. Q.; Fan, X. A.; Duan, X. K. Electrochemical characterization of the underpotential deposition of tellurium on Au electrode. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 3660–3666, doi:10.1016/j.electacta.2006.10.028.
364. Suggs, D. W.; Stickney, J. L. Studies of the structures formed by the alternated electrodeposition of atomic layers of Cd and Te on the low-index planes of Au. *Surf. Sci.* **1993**, *290*, 362–374, doi:10.1016/0039-6028(93)90719-Z.
365. Andrews, R. W. Determination of tellurium(IV) in perchloric acid by stripping voltammetry with collection. *Anal. Chim. Acta* **1980**, *119*, 47–54, doi:10.1016/S0003-2670(00)00029-5.
366. Mori, E.; Baker, C. K.; Reynolds, J. R.; Rajeshwar, K. Aqueous electrochemistry of tellurium at glassy carbon and gold. A combined voltammetry-oscillating quartz crystal microgravimetry study. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *252*, 441–451, doi:10.1016/0022-0728(88)80228-6.
367. Bravo, B. G.; Michelhaugh, S. L.; Soriaga, M. P.; Villegas, I.; Suggs, D. W.; Stickney, J. L. Anodic underpotential deposition and cathodic stripping of iodine at polycrystalline and single-crystal gold. Studies by LEED, AES, XPS, and electrochemistry. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5245–5249, doi:10.1021/j100166a060.
368. S. Posey, R.; W. Andrews, R. Stripping voltammetry of Tellurium (IV) in 0.1M perchloric acid at rotating gold disk electrodes. *Anal. Chim. Acta* **1980**, *119*, 55–66, doi:https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)00030-1.
369. Stickney, J. L.; Rosasco, S. D.; Schardt, B. C.; Hubbard, A. T. Electrodeposition of silver onto platinum(100) surfaces containing iodineadlattices. Studies by low-energy electron diffraction, Auger spectroscopy, and thermal desorption. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 251–258, doi:10.1021/j150646a018.
370. Solomun, T.; C. Schardt, B.; Rosasco, S. D.; Wieckoski, A.; Stickney, J. L.; Hubbard, A. T. Studies of electrodeposition of Silver in an iodine-pretreated stepped surface: Pt(S)[6(111) × (111)]. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *176*, 309–323, doi:https://doi.org/10.1016/S0022-0728(84)80326-5.
371. Gregory, B. W.; Norton, M. L.; Stickney, J. L. Thin-layer electrochemical studies of the underpotential deposition of cadmium and tellurium on polycrystalline Au, Pt and Cu electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *293*, 85–101, doi:10.1016/0022-0728(90)80054-A.
372. Sella, C.; Boncorps, P.; Vedel, J. The Electrodeposition Mechanism of CdTe from Acidic Aqueous Solutions. *J. ElectroChem. Soc.* **1986**, *133*, 2043–2047, doi:10.1149/1.2108336.
373. Zhou, W. P.; Kibler, L. A.; Kolb, D. M. Evidence for a change in valence state for tellurium adsorbed on a Pt (111) electrode. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 4501–4510, doi:10.1016/S0013-4686(02)00522-4.
374. Zhan, D.; Velmurugan, J.; Mirkin, M. V Adsorption / Desorption of Hydrogen on Pt Nanoelectrodes : Evidence of Surface Diffusion and Spillover. *JACS* **2009**, doi:10.1021/ja902876v.
375. Jerkiewicz, G.; Vatankhah, G.; Lessard, J.; Soriaga, M. P.; Park, Y.-S. Surface-oxide growth at platinum electrodes in aqueous H₂SO₄ Reexamination of its mechanism through combined cyclic-voltammetry ,
-

-
- electrochemical quartz-crystal nanobalance , and Auger electron spectroscopy measurements. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 1451–1459, doi:10.1016/j.electacta.2003.11.008.
376. Trasatti, S.; Petrii, O. A. Real surface area measurements in electrochemistry. *J. Electroanal. Chem.* 1992, *327*, 353–376.
377. Pauw, L. J. Van der A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape 1958.



Annexes

Cette section présente les détails techniques de l'instrumentation utilisée, les procédures expérimentales mises au point dans ce travail, les calculs effectués pour l'interprétation des résultats et les techniques de caractérisation employées.

Annexe I : Méthodes et procédures

I.1. Dépôts de films ultra-minces par voie électrochimique, méthode EC-ALD

I.1.1. Dispositif

Le dispositif EC-ALD utilisé dans ce travail est schématisé sur la Figure I.a. Il est constitué de réservoirs contenant les solutions, d'une vanne de distribution, d'une cellule de dépôt électrochimique, d'un potentiostat et d'un ordinateur pilotant l'ensemble du système. La Figure I.b présente le dispositif.

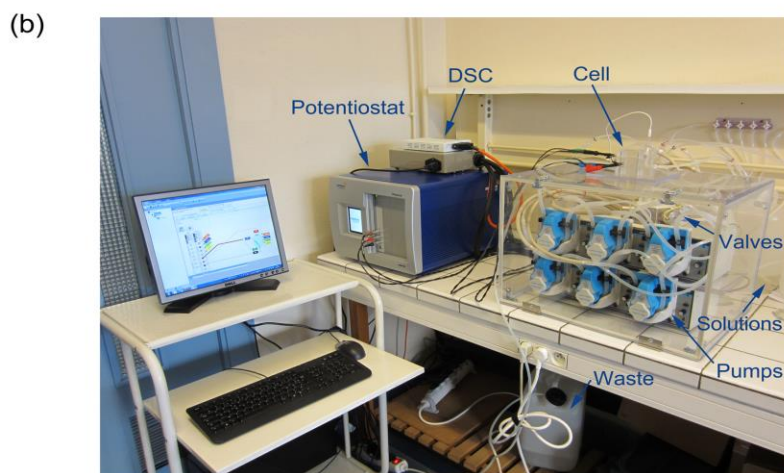
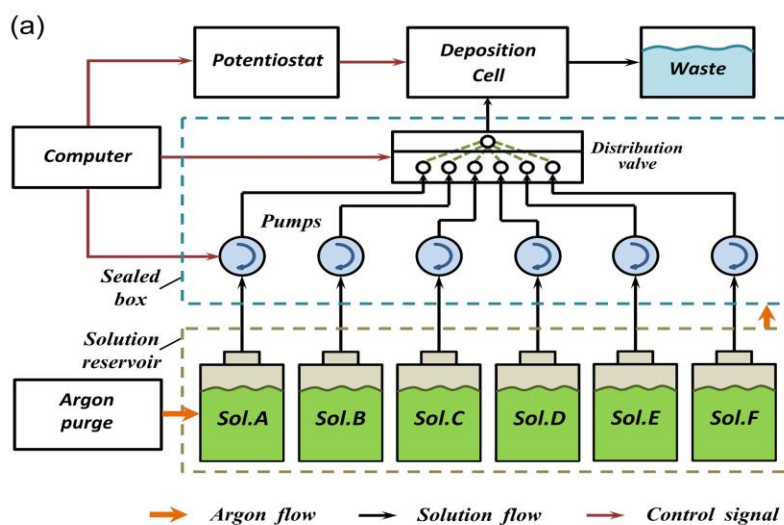


Figure I. Dispositif EC-ALD utilisé dans ce travail.

I.1.2. Solutions

Les solutions sont préparées en utilisant des réactifs ACS (American Chemical Society) et de l'eau déminéralisée. Trois solutions différentes sont utilisées dans cette étude. Les solutions de sulfate de cuivre hydraté contenant du cuivre (99,999% de pureté) comme réactif et du HClO_4 comme support électrolytique ; leurs concentrations sont respectivement 1 mM et 0,1 M. Le pH de ces solutions est de 1,0. Les solutions de platine sont constituées de $\text{H}_2\text{PtCl}_6, 6\text{H}_2\text{O}$ (réactif ACS, $\geq 37,50\%$ Pt) et de HClO_4 à pH 1,0. Leurs concentrations sont respectivement 10 mM et 0,1 M. Des solutions de même pH que les solutions de dépôt et contenant le même support électrolytique, sont utilisées comme solutions de rinçage. Juste avant le début de chaque série de mesures, toutes les solutions sont fraîchement préparées et ensuite dégazées pendant 30 min avec de l'argon gazeux de grande pureté qui est mis à barboter dans la solution. Toutes les expériences sont réalisées à température ambiante avec les solutions maintenues sous atmosphère d'argon.

I.1.3. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique du dispositif EC-ALD est schématisée sur la Figure II ci-dessous. C'est un système à trois électrodes qui comprend une électrode de travail, une électrode de référence et une contre-électrode. L'électrode de travail est un substrat en or (surface = 0,2 cm^2), une électrode Ag/AgCl (Ametek, 3 M NaCl) est utilisée comme électrode de référence et la contre-électrode est une lame de platine. La cellule est en plexiglas et un joint en silicone est utilisé pour séparer l'électrode de travail de la contre-électrode. Ce joint percé d'une fenêtre permet de rendre disponible un certain volume pour les solutions, et en même temps, de délimiter la surface de l'électrode de travail. Un perçage de la cellule permet le déplacement de la solution d'un bout à l'autre de la cellule et la sortie de la cellule est connectée à la bouteille de déchets.

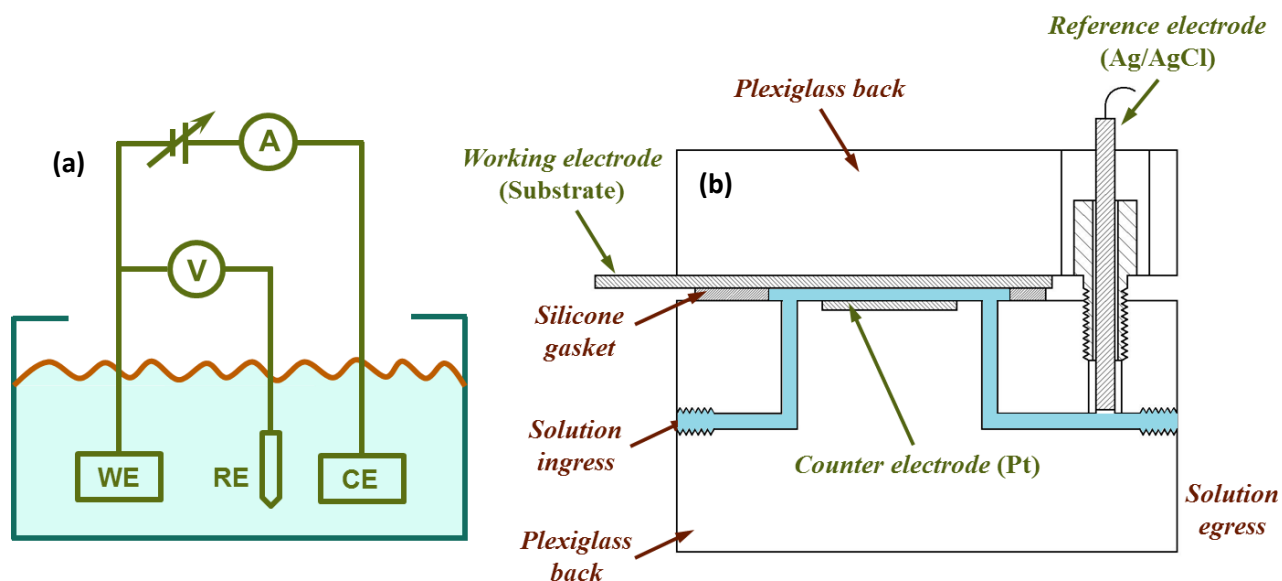


Figure II. Schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes (a) et de la cellule de dépôt électrochimique utilisé dans le dispositif EC-ALD (b).

Dans notre travail, les dépôts sont réalisés sur des substrats d'or. Ces substrats sont constitués de lames de quartz recouvertes de 200 nm d'or (99,9% de pureté) par déposition physique (évaporation sous faisceau d'électrons). Sous le film d'or, une mince couche de titane (25 nm) est déposée pour améliorer l'adhérence de l'or au quartz. Avant utilisation, les substrats sont traités comme suit : tout d'abord ils sont recuits à 375 °C pendant 18 heures à 10^{-6} Torr dans des tubes de verre scellés sous vide, puis trempés dans de l'acide nitrique chaud (80°C) pendant 5 minutes, ensuite ils sont nettoyés par de l'azote comprimé et enfin séchés à l'étuve (100°C).

I.2. Dépôts en sous potentiel de Te (UPD)

I.2.1. Solutions

Tous les produits chimiques utilisés sont de qualité analytique et sont utilisés tels que reçus. Les solutions aqueuses sont préparées en utilisant des réactifs ACS ou des produits chimiques de qualité supérieure (Sigma Aldrich, Inc., USA) et de l'eau ultrapure (Milli-Q[>] 18,2 MQ cm, Merck KGaA, Darmstadt, Allemagne). Dans cette étude, trois solutions sont utilisées.

La solution de tellure contient du TeO_2 (99,999%) comme réactif et HClO_4 comme support électrolyte avec une concentration de 10^{-3} M et 0,4 M respectivement. De l'acide chloroplatinique hexahydraté $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (réactif ACS, $\geq 37,50\%$ de base de Pt) de concentration 10^{-3} M et HClO_4 de concentration 0,1M sont respectivement utilisés comme réactif et support électrolyte. Une troisième solution de HClO_4 (0,1 M) est utilisée comme solution de rinçage. Avant chaque processus de mesure, les solutions sont fraîchement préparées, agitées magnétiquement, maintenues à température ambiante, et dégazées avec de l'azote gazeux de haute pureté (N_2) pendant 30 min afin d'évacuer l'oxygène dissous.

Le pH de la solution est une variable importante car il contrôle les potentiels des espèces de dépôt et précurseurs. Normalement, les électrolytes acides sont souhaitables, la grande mobilité des protons permet alors l'utilisation d'une solution plus diluée. Mais les acides favorisent le dégagement d'hydrogène qui peut former des bulles dans la cellule. Pour simplifier les dépôts et éviter leur arrachement il est préférable d'utiliser le même pH pour toutes les solutions. Dans le cas présent, nous avons utilisé un $\text{pH}=1,0$ pour toutes les solutions.

I.2.2. Cellules électrochimiques à trois électrodes

Toutes les expériences sont réalisées à l'aide d'un potentiostat Modulab analytique Solartron et en utilisant une cellule électrochimique à trois électrodes. Avant chaque manipulation, cette cellule est nettoyée comme suit :

- De l'acide nitrique (0,1-0,5 M) est porté à ébullition dans la cellule et maintenu à 100°C pendant 2h.
- La cellule est ensuite vidée, rincée puis remplie d'eau ultrapure qui est chauffée et maintenue à ébullition pendant 2h.
- L'étape précédente est répétée deux fois.
- La cellule est enfin vidée, remplie une nouvelle fois d'eau ultrapure et conservée ainsi jusqu'à sa prochaine utilisation.

Il faut noter que la cellule doit être utilisée dans le délai de 10 à 15 jours, sinon un nouveau nettoyage en suivant la procédure indiquée ci-dessus sera nécessaire.

I.2.3. Electrodes

Comme mentionné précédemment, la cellule utilisée est à trois électrodes, une électrode d'hydrogène (RHE) est utilisée comme électrode de référence, et un fil de platine (Sigma Aldrich, Inc., USA) comme contre-électrode. L'électrode de travail était dans la première partie du travail un substrat d'or (Phasis, Suisse) dans la suite nous avons utilisé une électrode à disque tournant en or (RDE) (PINE instruments, USA). Les substrats d'or sont des lames de quartz recouvertes de 200 nm d'Or (99,9 % pur) par déposition physique (évaporation sous faisceau d'électrons). Sous le film Au, une mince couche de Titane de (25 nm) est déposée pour améliorer l'adhérence de l'or sur le quartz.

Pour les dépôts avant analyse ICP-MS, nous avons utilisé Ag/AgCl (3 M de NaCl) (AMETEK, Inc., USA) comme électrode de référence et une électrode en or massif comme électrode de travail. L'électrode en or massif a été préparée au laboratoire, l'or a été enrobé dans une résine et la connexion électrique a été faite par un fil de cuivre. Toutes les mesures électrochimiques ont été effectuées à température ambiante ($\approx 25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Tous les potentiels même s'ils ont été déterminés par rapport à l'électrode d'Ag/AgCl sont référés dans cette thèse à l'électrode d'hydrogène réversible (RHE).

Avant utilisation, les électrodes ont subi les traitements suivants :

- L'électrode de travail en or et/ou Pt (cas de l'électrode tournante et/ou massive) (surface = $0,196\text{ cm}^2$) a été polie mécaniquement en utilisant successivement de la poudre diamantée de différentes granulométries ($1\text{ }\mu\text{m}$, $0,3\text{ }\mu\text{m}$ et $0,05\text{ }\mu\text{m}$) et nettoyée dans de l'eau aux ultrasons pendant 5 min.
- Les substrats d'or ont été recuits à $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 18 heures à 10^{-6} Torr dans des tubes de verre scellés sous vide puis plongés dans de l'acide nitrique chaud (80°C) pendant 5 minutes.

I.3. Méthode de calcul du taux de recouvrement lors des dépôts UPD de Cu et Te sur Au et Pt

Pour déterminer le taux de recouvrement, nous avons d'une part intégré le pic C_1 correspondant à la réduction de l'oxyde d'or (Figure III.a) et de l'oxyde de platine (Figure III.b) en utilisant la courbe [I-t] correspondante (et non pas la courbe [I-E]). La charge Q_1 (μC) associée à cette réduction a ainsi pu être obtenue et en tenant compte du nombre d'électrons échangés lors de cette réaction, le nombre d'atomes mis en jeu a pu être déduit. D'autre part, nous avons déterminé de la même façon (en intégrant le pic de réduction UPD) le nombre d'atomes d'éléments (Cu et Te) déposés et le rapport des valeurs obtenues nous a permis d'estimer le taux de recouvrement du substrat après dépôt de l'élément considéré.

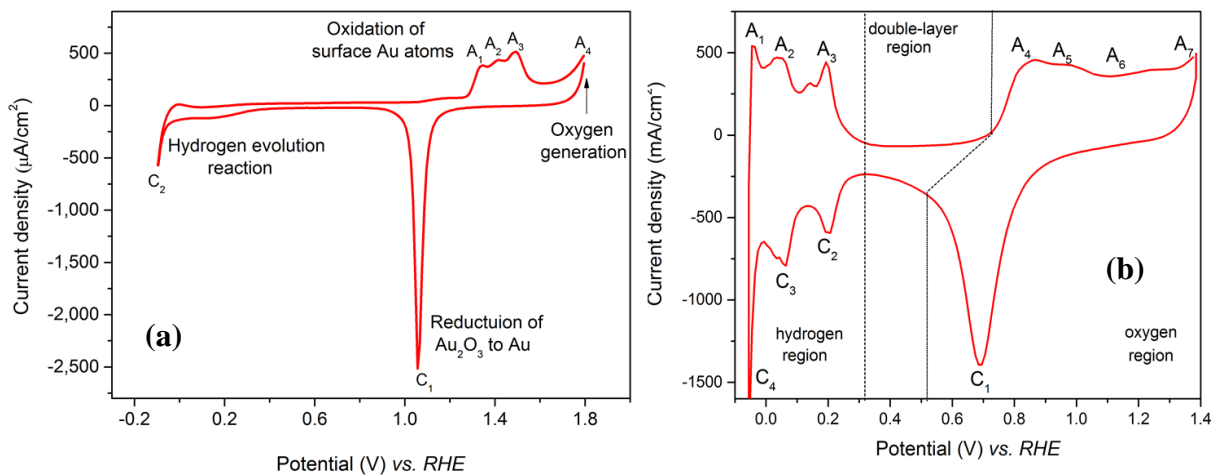


Figure III. Voltampérométrie Cyclique de l'électrode d' Au (a) et Pt (b) dans HClO_4 (0,1M). La vitesse de balayage est 100 mV/s.

I.4. Méthode de préparation des nanofibres de SnO_2 dopé au tantale

Des fibres de SnO_2 dopé au tantale ont été préparées par électrofilage en utilisant la méthode décrite dans les ref. [1-3] pour la préparation de matériaux dopés au niobium et à l'antimoine. Différentes masses allant de 0,017 à 0,124 g de TaCl_5 (99%, Sigma-Aldrich), correspondant à des niveaux de dopage compris entre 0,5 et 7,5 % atomique, ont été ajoutées à

une solution de 1,04 g de SnCl_2 (98%, Sigma-Aldrich) et 0,9 g de polyvinylpyrrolidone (PVP, Sigma-Aldrich) dans une solution d'éthanol (99,8%, Fluka) / N, N-diméthylformamide (DMF, 98% min., Fluka) = 1,8. Le mélange obtenu a été agité pendant 48 heures pour obtenir une solution homogène, puis électrofilé à température ambiante sur un disque rotatif (Linari Biomedical) en appliquant une tension de 15 kV, une distance collecteur-aiguille de 10 cm et un débit de 0,3 mL/h. Les fibres SnCl_2 / PVP ainsi préparées ont été calcinées à 600 °C pendant 4 h sous air avec une rampe de 5 °C/min afin d'éliminer le polymère support et de permettre la formation de fibres inorganiques creuses. Les échantillons obtenus ont été dénommés xTTO, où x indique la concentration atomique du dopant, le tantale.

I.5. Synthèse de Pt/TTO

Afin de préparer des nanoparticules de Pt, une méthode polyol assistée par micro-ondes a été utilisée [248]. De l'acide hexachloroplatinique (67 mg, Alfa Aesar à 99,9%) a été dissous dans de l'éthylène glycol (EG, 108 mL, Sigma Aldrich à 99,8%) et le pH a été ajusté à 11,2 avec du NaOH (solution à 1 M dans du EG, 98%, Sigma Aldrich). La solution obtenue a été chauffée à 165 °C pendant 4 minutes avec une puissance de 160 W dans un réacteur à micro-ondes (MiniFlow 200SS Sairem). Les matériaux SnO_2 dopés au Ta ont été ajoutés à la suspension de nanoparticules de Pt en quantité telle qu'après abaissement du pH à 2, grâce à l'ajout de H_2SO_4 (solution à 1 M dans de l'EG, 95-98%, Sigma Aldrich), le % massique de Pt déposé sur les matériaux de support synthétisés correspond à 30 % massique. La suspension a été agitée pendant 48 heures, puis le Pt/Ta- SnO_2 a été récupéré par filtration, rincé avec de l'eau de qualité Milli-Q[®] et de l'éthanol et séché à 80 ° pendant 24 h. Un traitement thermique supplémentaire à 160 °C pendant une heure a été effectué pour éliminer toute trace d'EG de la surface du platine. Les échantillons obtenus ont été dénommés y/xTTO où y indique le teneur de Pt déposé sur les matériaux TTO. Des caractérisations ont été effectuées sur ces matériaux en utilisant les techniques MET, XPS, ICP-MS et DRX décrites dans l'Annexe II.

Références

1. Jiménez-Morales, I.; Cavaliere, S.; Jones, D.; Rozière, J. Strong metal-support interaction improves activity and stability of Pt electrocatalysts on doped metal oxides. *Phys. Chem. Chem.*

Phys. **2018**, *20*, 8765–8772, doi:10.1039/c8cp00176f.

2. Cavaliere, S.; Jiménez-Morales, I.; Ercolano, G.; Savych, I.; Jones, D.; Rozière, J. Highly Stable PEMFC Electrodes Based on Electrospun Antimony-Doped SnO₂. *ChemElectroChem* **2015**, *2*, 1966–1973, doi:10.1002/celec.201500330.
3. Cavaliere, S.; Subianto, S.; Savych, I.; Tillard, M.; Jones, D. J.; Rozière, J. Dopant-driven nanostructured loose-tube SnO₂ architectures: Alternative electrocatalyst supports for proton exchange membrane fuel cells. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 18298–18307, doi:10.1021/jp404570d.

Annexe II : Techniques de caractérisation

II.1. Spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif

L'analyse par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS) (système Agilent 7900) a été utilisée pour déterminer la quantité de platine déposé. Dans ce cas, le dépôt a été dissous dans 10 mL d'eau régale (un mélange de HNO_3 et de HCl dans un rapport molaire de 1: 3) et la solution obtenue a été analysée. Afin d'obtenir une quantité suffisante de Pt pour les analyses ICP-MS, plusieurs cycles (3 et 5) de dépôt UPD de Te suivis d'un remplacement galvanique par du Pt ont été réalisés.

En tenant compte de la concentration donnée par les analyses (0,696 ppb et 3,339 ppb pour 3 et 5 cycles, respectivement), nous pouvons estimer la quantité de Pt dissoute ($2,16 \cdot 10^{13}$ et $1,05 \cdot 10^{14}$ atomes respectivement). Et connaissant le nombre d'atomes de Pt correspondant à une monocouche sur l'électrode ($6 \cdot 10^{14}$ atomes pour une surface d'électrode de $0,2 \text{ cm}^2$, puisqu'un atome de platine occupe $3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$) nous pouvons conclure que 0,20 ML de Pt ont été déposés sur l'électrode après 3 remplacements de Te et 0,52 ML après cinq remplacements.

II.2. Diffraction des rayons X

Les analyses de diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées à température ambiante avec un diffractomètre de type PANalytical X'Pert Pro MPD en configuration Bragg-Brentano, avec un monochromateur hybride et fonctionnant avec un rayonnement $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,514 \text{ \AA}$). Les acquisitions ont été faites avec un pas de $0,05^\circ$ en 2θ . Les caractérisations ont été effectuées sur deux types d'échantillons :

- un substrat d'or ($L=5 \text{ cm}$ et $l=2,5$) : l'échantillon a été obtenu à la suite de 5 dépôts successifs de Te suivis de 5 remplacements par du Pt. Cet échantillon a été utilisé tel quel pour effectuer des analyses DRX et par la suite, il a été coupé en 3 petits morceaux à l'aide d'une pointe diamant pour pouvoir effectuer les analyses par AFM, EDS et MEB (chapitre II).
- sur une poudre : 10 mg de chaque échantillon de Ta-SnO_2 et de Pt/Ta-SnO_2 ont été prélevées et pressées manuellement sur différents porte-échantillons (chapitre III et IV).

II.3. Analyses EDS et AFM

Les couches déposées ont ensuite été observées à l'aide i) d'un instrument Oxford X-Max 50 mm équipé d'un spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie (EDS), ii) d'un microscope à force atomique Nanoscope Dimension 3100 de Bruker (AFM). Les expériences AFM ont été réalisées en mode dynamique dans les conditions ambiantes avec des pointes de type Silicon Point Probe Plus® NCSTR (Nanocapteurs, Neuchâtel, Suisse; force constante 6,5 N / m, fréquence de résonance 157 kHz). Tous les traitements d'image ont été effectués à l'aide de Gwyddion [logiciel ouvert, <http://gwyddion.net/>].

II.4. Etude de la surface électrochimique

Les analyses électrochimiques ont été effectuées dans une cellule classique à trois électrodes à 20°C en utilisant un bipotentiostat Pine AFCBP1. La voltampérométrie cyclique a été réalisée à une vitesse de balayage de 20 mV/ s d'une part dans HClO₄ saturé en azote 0,1 M pour observer l'UPD de l'hydrogène sur le Pt et évaluer sa surface électrochimique (ECSA) [376], d'autre part dans l'oxygène sous rotation afin d'évaluer l'activité électrochimique du platine.

Pour la préparation de l'encre, 3 mg de l'électrocatalyseur 34,3Pt / 1TTO ont été dispersées dans 342 µL d'eau de qualité Milli-Q®, 1,4 mL d'éthanol (Aldrich) et une solution contenant 17 µL 5 % massique de Nafion® EW1100 dans l'alcool (Aldrich). Pour la référence, 3 mg de 56,7 % massique Pt/C (HiSPEC 9100 de Johnson Matthey, avec une taille de particules de 2,6 nm mesurée par TEM) ont été mélangées à 568 µL d'eau de qualité Milli-Q®, 2,3 mL d'éthanol (Aldrich) et 17 µL de 5 % massique de Nafion® EW 1100 dans l'alcool (Aldrich). Les encres à catalyseur ont été placées dans une cuve à ultrasons (VWR Ultrasonic Cleaner) pendant 9 min. Des aliquotes de 7 µL d'encres ont ensuite été déposées sur la surface de RDE avec une micropipette et séchées à l'air. La charge de platine sur l'électrode était de 21,3 µg cm⁻² pour tous les électrocatalyseurs.

II.5. Etude de l'activité massique par réaction de réduction d'oxygène

La voltampérométrie cyclique (CV) a été réalisée dans HClO₄ (0,1 M) saturé en N₂. Pour caractériser la résistance à la corrosion à haute tension du support, 6 000 cycles ont été effectués entre 1,0 V et 1,6 V avec une vitesse de balayage de 100 mV s⁻¹ [343]. Tous les 100 cycles, un cycle compris entre 0,025 V et 1,2 V avec une vitesse de balayage de 20 mV s⁻¹ a été réalisé pour déterminer la surface électrochimique (ECSA). Le calcul de la surface électrochimique est basé sur les pics de désorption d'hydrogène compris entre 0,05 et 0,4 V/RHE après correction de la double couche, en supposant que la charge d'adsorption d'une monocouche d'hydrogène est de 210 μC cm⁻² pour la surface de Pt [1]. Les courbes ORR ont été enregistrées en utilisant une voltampérométrie linéaire à balayage à 1600 tr / min dans du HClO₄ 0,1 M saturé en O₂, en faisant varier le potentiel de 0,1 V à 1,2 V/RHE à une vitesse de balayage de 20 mV/s. Les courbes obtenues ont ensuite été corrigées pour tenir compte de la non compensation de résistance et de la capacitance de la double couche. Les valeurs de l'activité spécifique (SA) et massique (MA) ont été calculées en divisant les courants cinétiques obtenus en appliquant l'équation de Koutecky-Levich par la masse de Pt déposée sur le RDE ou l'ECSA de Pt, respectivement.

II.6. Microscopies électroniques

La morphologie des matériaux obtenus par électrofilage a été analysée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de type Hitachi S-4800, d'un FEI Quanta FEG 200 équipé d'un analyseur par spectroscopie d'énergie dispersive (EDS) et d'un microscope électronique à transmission (MET) [JEOL 1200 EXII fonctionnant à 120 kV, équipé d'une caméra CCD SIS Olympus Quemesa (11 millions de pixels)]. La morphologie des matériaux SnO₂ dopés au Ta recouverts ou non de nanoparticules de Pt a également été analysée par MET.

Les échantillons ont été préparés comme suit :

Nous avons pris une très faible quantité du matériau à analyser, à laquelle nous avons ajouté de l'éthanol. Le mélange obtenu est alors soumis aux ultrasons pour avoir une bonne dispersion. Nous avons ensuite plongé des grilles de cuivre revêtues de carbone dans cette solution afin de

déposer les matériaux et de pouvoir les caractériser. Les tailles moyennes des nanoparticules de Pt ainsi que les diamètres des fibres de SnO₂ dopé Ta ont été déterminées en mesurant 200 objets sélectionnés à l'aide du logiciel ImageJ.

II.7. Fluorescence des rayons X

La fluorescence des rayons X (XRF) a été utilisée pour déterminer la quantité de Ta et de Pt sur les nanofibres de SnO₂ dopé Ta (chapitre III et IV). Pour l'analyse de Ta, 50 mg de chaque échantillon ont été analysés sous forme de pastilles plates (8 mm de diamètre) formées par pressage à 2,2 tonnes pendant 5 min. Pour l'analyse du Pt, des échantillons ont été préparés en broyant 50 mg de chaque électrocatalyseur avec 25 mg de cellulose. La poudre récupérée a été placée dans la cavité d'une matrice en H₃BO₃ et ensuite pressée pour obtenir une pastille de 32 mm de diamètre. Le même protocole a été utilisé pour préparer huit échantillons standard en utilisant 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 et 40 % massique de Pt noir (Alfa Aesar) et du SnO₂ dopé au tantale pour faire la calibration. Les analyses XRF ont été effectuées avec un spectromètre PANalytical Axios Max équipé d'un tube Rh (4 kW), d'un cristal LiF200 et en utilisant le logiciel Omnian.

II.8. Mesures de surface spécifique et porosité

Les isothermes d'adsorption / désorption d'azote sur les matériaux obtenus de Ta-SnO₂ (chapitre III) ont été déterminées à 77 K au moyen d'un appareil Micromeritics ASAP 2020 après dégazage pendant une nuit à 200 °C sous vide (10⁻⁵ torr). La surface spécifique (S_{BET}) a été calculée en utilisant l'équation de Brunauer–Emmett–Teller (BET) et en prenant 0,162 nm² comme surface transversale d'une molécule de N₂. La distribution de la taille des pores a été calculée à partir de la branche d'adsorption des isothermes d'adsorption-désorption par la méthode de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

II.9. Mesures de conductivité électronique

La conductivité électronique des nanofibres de SnO₂ dopé au Ta a été déterminée à température ambiante à partir des mesures de résistance effectuées en utilisant une cellule de conductivité interne équipée de quatre électrodes en or (A, B, C et D). Un courant passe à travers

deux électrodes (par exemple, I_{AB}) et la tension est mesurée aux bornes des deux autres électrodes (par exemple, U_{CD}). La résistance peut être calculée via la loi d'Ohm :

$$R_{AB,CD} = U_{CD}/I_{AB} \text{ et } R_{BC,DA} = U_{DA}/I_{BC}$$

Les échantillons ont été analysés sous forme des pastilles préparées en pressant les poudres à 7 Torr pendant 5 min. L'épaisseur obtenue est comprise entre 137 et 294 μm . Les valeurs de conductivité électronique ont été calculées par la méthode de Van der Pauw qui a montré que la résistance des pastilles peut être déterminée à partir de ces deux résistances en utilisant l'équation suivante [3]:

$$\exp(-\pi t R_{AB,CD}/\rho) + \exp(-\pi t R_{AC,BD}/\rho) = 1,$$

où t est l'épaisseur de l'échantillon et ρ la résistance spécifique du matériau. Cette équation peut être résolue pour ρ comme :

$$\rho = (\pi t / \ln 2) F (R_{AB,CD} + R_{AC,BD})/2,$$

où : F est la «fonction de correction» du rapport $R_{AB,CD} / R_{AC,BD}$ défini par Van der Pauw [3]. Lorsque l'échantillon présente un axe de symétrie ($R_{AB,CD} = R_{AC,BD}$), la résistance de la pastille peut être calculée comme suit :

$$\rho = \pi t R_{AB,CD} / \ln 2$$

II.10. Spectroscopie Raman

L'analyse Raman a été réalisée sur un LabRAM Aramis IR2 (Horiba Jobin Yvon) équipé d'une diode laser bleue ($\lambda = 473 \text{ nm}$, 17 mW) et d'un objectif $\times 50$.

II.11. Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

L'état chimique de surface des matériaux a été étudié par spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS) avec un ESCALAB 250 (Thermo Electron). L'excitation aux rayons X est assurée par une source monochromatique Al $K\alpha$ (1486,6 eV) et la surface analysée est de 400 μm^2 . Un analyseur à mode d'énergie constant a été utilisé pour la détection des électrons (20 eV). La détection des photoélectrons émis a été effectuée perpendiculairement

à la surface. La quantification des données a été effectuée avec le logiciel Advantage, en supprimant le signal de fond en utilisant la méthode Shirley. Les concentrations atomiques de surface ont été déterminées à partir des surfaces de pic de photoélectrons en utilisant les facteurs de sensibilité atomique rapportés par Scofield. Les énergies de liaison de tous les niveaux de cœur sont rapportées à la liaison C-C des C_{1s} à 284,8 eV.

II.12. Mesures de potentiel zêta

Afin de déterminer un pH approprié pour l'adsorption du Pt à la surface des supports, 0,5 mg du support ont été dispersées dans 40 ml d'eau ultrapure, et la suspension obtenue a été placée dans une cuve à ultrasons pendant au moins 10 minutes et le potentiel zêta des supports et des particules de platine ont été mesurés en fonction du pH à l'aide d'un dispositif Malvern Zetasizer 3000.



Résumé

Nanostructures 2D et Supports D'oxydes Métalliques Pour Des Cathodes De Piles à Combustible à Faible Teneur En Platine

Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons sont des dispositifs de conversion de l'énergie propre et efficace. Les gammes de puissance accessibles permettent leur utilisation dans le domaine de transport et des applications stationnaires. Il existe deux verrous technologiques à lever pour le déploiement de la cathode:

- i) la diminution de la quantité de platine dans le catalyseur.
- ii) l'amélioration de la stabilité du support de catalyseur à haut potentiel.

Dans ce travail, nous présentons deux stratégies qui permettent de faire face à ces problématiques et améliorer les performances et la durabilité des cathodes: développer de nouveaux électrocatalyseurs à très faible quantité de platine et des supports à base de matériaux résistants à la corrosion.

Afin de réduire la quantité de platine dans le catalyseur, nous avons développé des nanostructures fines de platine, qui permettent une exploitation électrocatalytique maximale et une quantité minimale de métal noble. Pour atteindre cet objectif, nous avons utilisé une méthode électrochimique basée sur le dépôt sous potentiel et le déplacement galvanique. Les nanostructures fines déposées sur le substrat modèle ont été caractérisées électrochimiquement ainsi que par des techniques microscopiques et d'analyse élémentaire.

Pour réaliser un support résistant à la corrosion, notre approche a consisté à remplacer du carbone noir conventionnel par un matériau conducteur d'oxyde d'étain dopé. Les matériaux à base de SnO₂ ont démontré leur efficacité comme supports électrochimiques stables mais également efficaces pour la réaction de réduction de l'oxygène. Dans cette étude, l'oxyde d'étain dopé au tantale a été préparé par électrofilage suivi d'une étape de calcination, permettant ainsi d'obtenir des fibres de morphologie tubulaires. Ces fibres ont été utilisées comme support de nanoparticules de platine préparées par la méthode de polyol assistée par micro-ondes, puis caractérisées pour leurs propriétés physico-chimiques et électrocatalytiques. En particulier, la stabilité aux cyclages en potentiel a été évaluée par analyse électrochimique *ex situ*. La possibilité d'associer l'électrocatalyseur à surface étendue avec les supports résistants à la corrosion pour obtenir des cathodes actives et durables est en cours.

Mots clé: Pile à combustible à membrane échangeuse de protons, platine, dépôt sous potentiel, déplacement galvanique, nanofibres, électrofilage, réaction de réduction de l'oxygène, support résistant à la corrosion, oxydes métalliques, oxyde d'étain, tantale

Abstract

Thin Metal Structures and Metal Oxide Supports for Durable Ultra-Low PGM Fuel Cell Cathodes

Proton exchange membrane fuel cells are clean and efficient energy converters. Their accessible power ranges allow their use in the field of transport or stationary applications. Two main challenges concern the cathode deployment:

- i) The reduction of the amount of low abundant platinum group metal in the catalyst.
- ii) The enhancement of stability of the catalyst support at high voltage.

In this work we present two strategies to address these challenges and improve performance and durability of the cathodes: developing novel ultra-low loaded platinum electrocatalysts and corrosion resistant support materials.

To reduce noble metal amount in the catalyst, we developed platinum thin films, which allow maximal electrocatalytic exploitation thus minimal loading. For that, we have used electrochemical methods based on under-potential deposition and galvanic displacement. The thin structures deposited on model substrates were characterized by electrochemical, elemental analysis and microscopy techniques.

To prepare corrosion resistant supports, our strategy was the replacement of conventional carbon black with a doped conducting tin oxide. SnO₂-based materials have been demonstrated as electrochemical stable supports also promoting platinum activity for the oxygen reduction reaction. In this work, tantalum-doped tin oxide was prepared by electrospinning followed by calcination, leading to a fiber-in-tube morphology. This support was catalyzed with platinum nanoparticles prepared by a microwave-assisted polyol method, and characterized for their physico-chemical and electrocatalytic properties. In particular, stability to voltage cycling was evaluated by *ex situ* electrochemical analysis.

The possibility to associate the extended surface electrocatalyst with the corrosion resistant supports to obtain active and durable cathodes is in progress.

Keywords: Proton exchange membrane fuel cells, platinum, under-potential deposition, galvanic displacement, nanofibres, electrospinning, oxygen reduction reaction, corrosion resistant support, metal oxides, tin oxide, tantalum.

