



**HAL**  
open science

## Vers le développement d'électrocatalyseurs de dégagement d'oxygène actifs et stables

Fabien Claudel

► **To cite this version:**

Fabien Claudel. Vers le développement d'électrocatalyseurs de dégagement d'oxygène actifs et stables. Catalyse. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : 2019GREAI052 . tel-02969902

**HAL Id: tel-02969902**

**<https://theses.hal.science/tel-02969902>**

Submitted on 17 Oct 2020

**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 LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES**

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

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Fabien CLAUDEL**

Thèse dirigée par **Frédéric MAILLARD** et  
codirigée par **Laurent Christian PICCOLO**

Préparée au sein du **Laboratoire d'Électrochimie et de  
Physicochimie des Matériaux et des Interfaces – LEPMI**  
dans l'**École Doctorale I-MEP2**

# **Vers le développement d'électrocatalyseurs de dégagement d'oxygène actifs et stables**

Thèse soutenue publiquement le **15 Octobre 2019**  
devant le jury composé de :

**Prof. Marian CHATENET**

Professeur, Université Grenoble-Alpes (Président)

**Prof. Elena SAVINOVA**

Professeur, Université de Strasbourg (Rapporteur)

**Prof. Pierre MILLET**

Professeur, Université Paris-Sud (Rapporteur)

**Dr. Jennifer PERON**

Maître de Conférences, Université Paris Diderot (Examinatrice)

**Dr. Laetitia DUBAU**

Chargée de Recherche, CNRS, Grenoble (Co-Encadrante de Thèse)

**Dr. Laurent Christian PICCOLO**

Chargé de Recherche, Université de Lyon (Co-Directeur de Thèse)

**Dr. Frédéric MAILLARD**

Directeur de Recherche, CNRS, Grenoble (Directeur de Thèse)





*It's hard to believe that it's over isn't it?  
Funny how we get attached to the struggle.*

# Remerciements

Alors voilà, on y est. La touche finale : les remerciements.

J'ai entendu dire que c'était la partie la plus importante dans un manuscrit de thèse, tellement qu'à ce qu'il paraîtrait, certains ne liraient même que ça... Alors quelle pression pour moi que d'écrire ces lignes, que d'attentes vous devez avoir... Bon, allez, quand faut y aller faut y aller (heu... y'a beaucoup de « aller », non ? Enfin bref...) !

Je vais commencer par remercier chaleureusement tous les membres de mon Jury de thèse pour avoir pris la peine d'évaluer ce travail, pour leurs remarques, commentaires, questions et discussions constructives. Encore merci à la région Auvergne-Rhône-Alpes pour avoir financé mon doctorat. Merci beaucoup à tous les chercheurs et doctorants avec qui j'ai eu la chance de travailler pendant cette thèse, en particulier Lluís Sola-Hernandez et Christian Beauger, Julian David Para Restrepo et Gaël Maranzana, Svein Sunde, Jennifer Peron et tous les membres du projet ANR MOISE. Remerciements spéciaux à Vincent Martin pour les mesures XPS et ICP-MS, Sofyane Abbou pour les mesures ICP-MS, Grégory Berthomé pour les mesures XPS, Thierry Encinas et Stéphane Coindeaux pour les mesures DRX et Rachel Martin et Joëlle Calabro pour les analyses MEB. Merci beaucoup à Claire Girardi, Claire Benoît, Yasmine Bouhadjar et Corinne Meunier pour avoir très bien géré au niveau administratif.

Ensuite, un grand grand (GRAND) merci à mes encadrants, Laëticia Dubau, Laurent Christian Piccolo et Frédéric Maillard pour tout ce que vous avez fait. Laeti, merci pour ta gentillesse, ton sourire et ta bonne humeur, pour tous ces moments passés au TEM ! Laurent, merci pour ta réactivité lors des corrections de l'article et du manuscrit, tes remarques et questions très pertinentes, les efforts que tu as fait pour les catas que tu as synthétisés (même si bon, désolé, ils n'ont pas très bien marché) et les manip HRTEM. On n'a pas passé tellement de temps ensemble, c'est vrai, mais ça n'enlève rien à la qualité de ton encadrement, alors encore merci. Et pour finir, Fred, merci du fond du cœur pour avoir cru en moi. C'est vrai qu'au début de la thèse je n'avais pas beaucoup confiance en moi, tu l'as bien vu, mais tu as toujours su être là pour me soutenir, me féliciter quand ça allait, et me botter un peu les fesses quand ça traînait (haha) ! Tu m'as

## Remerciements

---

poussé à vraiment donner le meilleur de moi-même, tu m'as appris à être fier de mes résultats, à m'affirmer, et quelque part, à grandir. Ça n'aurait sûrement pas été la même chose sans toi !... alors encore merci pour tout.

On continue avec vous, mes amis du labo ! (Ouiiiiiiiiiiii !) Un énorme merci pour la bonne ambiance, les sorties ski, au lac, au chalet, à l'échappée, en montagne, au bar, au Goa, les jeux de société, le président du midi... J'ai trop à vous dire pour vous remercier et pas assez de place, alors on va faire un petit jeu : il va falloir relier vos noms avec les remerciements ! Attention : il peut y avoir plusieurs réponses pour chaque personne et chaque réponse peut être utilisée plusieurs fois ! Rendez-vous à la page suivante ;)

C'est pas encore fini ! Merci à tous mes amis en dehors du labo pour leur soutien et leurs encouragements pendant cette période pas toujours facile. Merci aux membres du cercle artistique et du JRD (Lucille, Thomas, Baptiste, Julie, Paul, et les autres) et à Antho, Max, Ben, Johan P, Bern... heu, Julien, Benji (alias Beetix), Antoine, Patrice, Johan L et tous les autres.

Enfin, merci tout plein à ma famille, à ma mère, mon père, Yoann et mes grands-parents pour m'avoir soutenu, écouté, encouragé, consolé, aimé...

... et pour continuer à le faire tous les jours.

Bon, allez, vous l'attendez tous, alors pour finir, la voilà ! Amusez-vous bien...

*Par-delà l'arc-en-ciel, décompte les étoiles  
Ce nombre s'appelle A, page A mets donc les voiles  
Mets les croix au carré, ce nombre appelle-le B  
Une fois à la page B, tu pourras compter C  
L'arrondi de la somme de tous les nombres écrits  
En arabe ou romain, ne fais aucun oubli  
Une fois le lien trouvé et le mot dévoilé  
Tu auras toutes les clés pour pouvoir continuer*

Lien : [passdropit.com/\(A\\*B\\*C\)](https://passdropit.com/(A*B*C)) ; Mot de passe : premier mot de la page C/(A\*B)

## Remerciements

---

Anicet	•	• Pour être la meilleure co-bureau EVER
Céline	•	• Pour les zou bizou bizou, zoubizou, zoubizou
Clémence	•	• Pour être venu m'embêter pendant la rédaction
Delphine	•	• Pour les selfiiiiiiiiies
Eris	•	• Pour avoir défoncé tout le monde au président
Estelle	•	• Pour avoir martyrisé François
Fanny	•	• Pour le caressage de girafe
François	•	• Pour la distribution de sucettes
Guillaume	•	• Pour la danse brésilienne, cubaine, mexicaine, etc...
Gwenn	•	• Pour les discussions de skate
Jérôme	•	• Pour m'avoir enseigné l'art de NOVA et de l'ATO
Jonathan	•	• Pour le saucisson
Juan	•	• Pour le salami
Kavita	•	• Parce que c'est chaud négro
Killian	•	• Pour avoir instauré la dictature du sourire
Maha	•	• Pour la luuuuuuuuge !
Marie	•	• Pour avoir finalement bien voulu camper
Marine	•	• Pour les changements de fond d'écran
Marion	•	• Pour m'avoir introduit à l'alcoolisme
Mathieu	•	• Pour les conseils sur la muscu
Matthieu	•	• Pour les soirées Arkham
Patricia & Clément	•	• Pour avoir été un esclave exemplaire
Raph	•	• Pour la soirée salsa (j'ai vraiment A-DO-RÉ...)
Rémi	•	• Pour s'être fait martyriser par Maha
Ricardo	•	• Pour... pas dire
Sédik	•	• Pour l'ICP et c'est tout (mais non c'est pas vraiiiiiii ! <3)
Sofyane	•	• Pour la partie d'échecs bourrés
Tristan	•	• Pour toutes les sorties nature
Vincent C	•	• Pour tes encouragements à reprendre la guitare
Vincent M	•	• Pour être la meilleure DJ de tout le LEPMI
Vivien	•	• Je ne vous ai pas oubliés : c'est vous que j'aime le plus ;)
William	•	• Pour la confection de cocktails
Youcef	•	• Pour les origamis
Tous les autres	•	• Pour ta gentillesse (3 personnes max, battez-vous !)
		• Pour avoir tenté un Jacques Mayol dans mes toilettes
		• Pour all together: happy birthday to youuuuu...
		• Pour avoir saccagé notre bureau =(
		• Pour avoir enduré l'iridium
		• Pour m'avoir fait un gros câlin quand j'allais pas bien
		• Pour avoir fait le photographe à la sortie spéléo
		• Pour avoir ton anniversaire le jour de ma soutenance
		• Pour avoir soutenu le jour de mon anniversaire
		• Pour avoir aidé Maha à martyriser François
		• Pour être arrivé à bout des parchemins
		• Pour mon vélo
		• Pour le traquenard ramassage de châtaignes la nuit dans les bois avec une frontale sans piles

# Sommaire

<b>Abréviations et symboles.....</b>	<b>10</b>
<b>Contexte de la thèse .....</b>	<b>14</b>
<b>Chapitre I : Les électrocatalyseurs dans les électrolyseurs à membrane échangeuse de protons – État de l’art .....</b>	<b>15</b>
I.1 Contexte .....	17
I.1.1 Le vecteur hydrogène.....	17
I.1.2 Les moyens de production de l’hydrogène : les grandes classes d’électrolyseurs.....	19
I.1.3 L’électrolyseur PEM : verrous technologiques .....	22
I.2 Électrocatalyse de la réaction de dégagement de l’oxygène (OER) .....	25
I.2.1 Thermodynamique de l’OER.....	25
I.2.2 Surtensions et mécanismes réactionnels de l’OER : introduction aux électrocatalyseurs.....	26
I.2.3 Comportement électrochimique de l’iridium.....	30
I.2.4 Iridium et OER : Facteurs d’activité et mécanismes .....	31
I.2.5 Dégradation des électrocatalyseurs.....	34
I.2.6 Vers une relation liant activité et stabilité .....	37
I.3 Développement d’électrocatalyseurs actifs et stables.....	39
I.3.1 Vers de nouveaux alliages .....	39
I.3.2 Influence de la morphologie .....	41
I.3.3 Vers de nouveaux matériaux supports .....	42
I.4 Objectifs de la thèse .....	43
<b>Chapitre II : Méthodes et protocoles expérimentaux.....</b>	<b>45</b>
II.1 Synthèse des électrocatalyseurs .....	47
II.1.1 Électrocatalyseurs de référence .....	47
II.1.2 Synthèse des matériaux supports : SnO <sub>2</sub> :Sb (ATO) et SnO <sub>2</sub> :Ta (TaTO) .....	47
II.1.3 Synthèse et déposition des nanoparticules d’oxyde d’iridium.....	48
II.1.4 Synthèse des électrocatalyseurs non-supportés .....	49
II.2 Caractérisations physico-chimiques.....	50

II.2.1	Microscopie électronique en transmission (TEM), à localisation identique (IL-TEM) et à haute résolution (HRTEM).....	50
II.2.2	Microscopie électronique à balayage (SEM) .....	53
II.2.3	Diffraction des rayons X (XRD) .....	54
II.2.4	Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) .....	54
II.2.5	Spectrométrie photoélectronique X (XPS).....	55
II.3	Caractérisations électrochimiques .....	56
II.3.1	Formulation des encres catalytiques .....	56
II.3.2	Montage expérimental.....	56
II.3.3	Détermination de la surface électrochimiquement active .....	59
II.3.4	Détermination de l'activité électrocatalytique pour l'OER.....	62
II.3.5	Protocoles de vieillissement accéléré (AST).....	65
<b>Chapitre III : Détermination de la nature des oxydes d'iridium intrinsèquement actifs en OER.....</b>		<b>67</b>
III.1	Caractérisation des électrocatalyseurs avant AST .....	70
III.1.1	Électrocatalyseurs considérés.....	70
III.1.2	Morphologie et composition avant AST .....	70
III.1.3	Activités électrocatalytiques avant AST .....	78
III.2	Étude de l'évolution morphologique et compositionnelle des électrocatalyseurs lors de l'OER.....	82
III.2.1	Évolution des activités électrocatalytiques .....	82
III.2.2	Mécanismes de dégradation morphologique.....	83
III.2.3	Évolution de la composition des électrocatalyseurs.....	89
III.3	Unification des résultats : vers la détermination de la nature des oxydes d'iridium intrinsèquement actifs en OER.....	94
III.3.1	Hypothèses considérées et limitations du modèle.....	94
III.3.2	Calcul des activités intrinsèques des oxydes d'iridium.....	95
III.3.3	Comparaison à des systèmes modèles : les monocristaux .....	97
III.4	Conclusions.....	98
<b>Chapitre IV : Stabilité des électrocatalyseurs - Analyse comparative .....</b>		<b>99</b>
IV.1	Caractérisations initiales des électrocatalyseurs étudiés.....	102
IV.2	Comparaison des performances par la mise en place d'un marqueur d'activité et de stabilité.....	108
IV.3	Dissolution des électrocatalyseurs : détermination des oxydes d'iridium stables en OER .....	115

IV.4	Stabilité des électrocatalyseurs IrO <sub>2</sub> -hollow : étude de cas.....	118
IV.5	Conclusions .....	126
<b>Chapitre V : Étude de la dégradation d'assemblages membrane-électrode .....</b>		<b>127</b>
V.1	Électrodes considérées et protocoles de vieillissement accéléré.....	130
V.2	Préparation des échantillons pour analyse .....	132
V.3	Caractérisations physico-chimiques.....	132
V.3.1	Évolution de la cristallinité.....	132
V.3.2	Analyse TEM.....	134
V.3.3	Analyse SEM .....	135
V.3.4	Évolution de la composition de l'iridium à l'anode .....	139
V.4	Caractérisations électrochimiques.....	142
V.5	Influence de la présence d'un revêtement anticorrosion sur les PTL .....	145
V.6	Comparaison des mécanismes de dégradation avec les résultats précédents.	155
V.7	Conclusions .....	156
<b>Conclusion .....</b>		<b>157</b>
<b>Références.....</b>		<b>163</b>

# Abréviations et symboles

## Abréviations

APXPS/ NAP-XPS	<i>Near Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> (Spectroscopie photoélectronique X proche de la pression ambiante)
ASF	<i>Activity-Stability Factor</i> (Facteur d'activité et de stabilité)
AST	<i>Accelerated Stress Test</i> (Test de vieillissement accéléré)
BP	<i>Bipolar Plates</i> (Plaques bipolaires)
CCM	<i>Catalyst Coated Membrane</i> (Membrane recouverte de catalyseur)
CV	<i>Cyclic voltammetry</i> (Voltampérométrie cyclique)
DEMS	<i>Differential Electrochemical Mass Spectrometry</i> (Spectrométrie de masse électrochimique différentielle)
DFT	<i>Density Functional Theory</i> (Théorie de la fonctionnelle de la densité)
ECSA	<i>Electrochemically active Surface Area</i> (Surface électrochimiquement active)
EDS	<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> (Analyse dispersive en énergie)
EG	Éthylène glycol
EIS	<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> (Spectroscopie d'impédance électrochimique)
GDL	<i>Gas Diffusion Layer</i> (Couche de diffusion des gaz)
HER	<i>Hydrogen Evolution Reaction</i> (Réaction de dégagement de dihydrogène)
HRTEM	<i>High-Resolution Transmission Electron Microscopy</i> (Microscopie électronique en transmission à haute-résolution)
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> (Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif)
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> (Spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif)
IL-TEM	<i>Identical-Location Transmission Electron Microscopy</i> (Microscopie électronique en transmission à localisation identique)
LOER	<i>Lattice Oxygen Evolution Reaction</i> (Réaction de dégagement de dioxygène impliquant les atomes d'oxygène présents dans le réseau cristallin de l'électrocatalyseur)
MEA/AME	<i>Membrane Electrode Assembly</i> (Assemblage Membrane Electrodes)
NPs	Nanoparticules

OCV	<i>Open Circuit Voltage</i> (Tension de circuit ouvert)
OER	<i>Oxygen Evolution Reaction</i> (Réaction de dégagement de dioxygène)
OLEMS	<i>Online Electrochemical Mass Spectrometry</i> (Spectrométrie de masse électrochimique en ligne)
PDS	<i>Potential-Determining Step</i> (Étape élémentaire d'une réaction cinétiquement limitante)
PEM	<i>Proton Exchange Membrane</i> (Membrane échangeuse de protons)
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i> (Pile à combustible à membrane échangeuse de protons)
PTL	<i>Porous Transport Layer</i> (Couche de transport poreuse)
RDE	<i>Rotating Disk Electrode</i> (Électrode à disque tournant)
RDS	<i>Rate-Determining Step</i> (Étape élémentaire d'une réaction dont la barrière d'activation est la plus importante)
RHE	<i>Reversible Hydrogen Electrode</i> (Électrode réversible à hydrogène)
RRDE	<i>Rotating Ring Disk Electrode</i> (Électrode à disque et à anneau tournants)
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> (Microscopie électronique à balayage)
SOE	<i>Solid Oxide Electrolyte</i> (Électrolyte à oxyde solide)
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> (Microscopie électronique en transmission)
XANES	<i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i> (Spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X)
XAS	<i>X-ray Absorption Spectroscopy</i> (Spectroscopie d'absorption des rayons X)
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> (Spectroscopie photoélectronique X)
XRD	<i>X-ray Diffraction</i> (Diffraction de rayons X)

## Symboles

$\%(\text{Ir(A)})$	Fraction d'iridium dans l'état d'oxydation A
$\%_{\text{lost}}$	Pourcentage de perte de surface électrochimiquement active
$\bar{d}_{\text{XRD}}$	Taille moyenne des cristallites (nm)
$\bar{d}_n$	Diamètre de Féret moyen (nm)
$\bar{d}_s$	Surface totale moyenne des particules (nm <sup>2</sup> )

## Abréviations et symboles

---

$\Delta G$	Différence d'enthalpie libre (ou d'énergie de Gibbs) (J ou J mol <sup>-1</sup> )
$\Delta H$	Différence d'enthalpie (J ou J mol <sup>-1</sup> )
$\Delta S$	Différence d'entropie (J K <sup>-1</sup> ou (J ou J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$a$	Activité chimique
$C_{DL}$	Capacité de double couche électrochimique (C)
$C_s$	Capacité spécifique pour un matériau donné (C)
$d_{hkl}$	Distance interréticulaire (nm)
$d_i$	Diamètre des particules $n_i$
$E$	Potentiel (V vs. RHE)
$E^0$	Potentiel standard (V vs. SHE)
$E_c$	Énergie cinétique des photoélectrons (J ou eV)
$E_L$	Énergie de liaison d'un électron avant ionisation de l'atome (J ou eV)
$E_{rév}$	Potentiel réversible (V vs. SHE)
$E_{th}$	Potentiel thermoneutre (V vs. SHE)
$F$	Constante de Faraday (~96485 C mol <sup>-1</sup> )
$H$	Largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction (°)
$h$	Constante de Planck (6,626.10 <sup>-34</sup> J s <sup>-1</sup> )
$H_{upd}$	Hydrogène déposé en sous-tension
$i$	Courant électrique (A)
$j$	Densité de courant électrique (A m <sup>-2</sup> )
$j(\text{Ir(A)})$	Activité spécifique en OER intrinsèque de l'iridium au degré d'oxydation +A (mA mC <sup>-1</sup> )
$j_{calc}$	Activité spécifique calculée selon un modèle (mA mC <sup>-1</sup> )
$j_{geo}$	Densité de courant électrique rapportée à la surface géométrique de l'électrode (mA cm <sup>-2</sup> <sub>geo</sub> )
$j_{mass}$	Densité de courant électrique rapportée à la masse nominale d'iridium sur l'électrode (A g <sub>Ir</sub> <sup>-1</sup> )
$j_{meas}$	Activité spécifique mesurée selon les courbes de polarisation (mA mC <sup>-1</sup> )
$j_{spec}$	Densité de courant électrique rapportée à la charge électrique des voltampérogrammes (mA mC <sup>-1</sup> )

## Abréviations et symboles

---

$j_{\text{spec-support}}$	Densité de courant électrique rapportée à la charge électrique des voltampérogrammes corrigée de la contribution capacitive du matériau support (mA mC <sup>-1</sup> )
$k$	Facteur de correction dans la formule de Scherrer
$m$	Masse (g)
$M$	Masse molaire (g mol <sup>-1</sup> )
$n$	Nombre d'électrons échangés
$\eta$	Surtension (V)
$nb_{\text{particules}}$	Nombre total de particules mesurées
$n_{\text{diff}}$	Ordre de diffraction
$n_i$	Nombre de particules ayant un diamètre $d_i$
$P$	Pression (bar)
$pH$	Potentiel hydrogène
$Q$	Quantité de chaleur (J ou J mol <sup>-1</sup> )
$q^*$	Charge électrique des voltampérogrammes (C)
$R$	Constante des gaz parfaits (~8,314 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$R_{\text{ohm}}$	Résistance électrique ( $\Omega$ )
$s$	Largeur instrumentale ( $^\circ$ )
$T$	Température (K)
$t$	Temps (s ou h)
$U_{\text{cell}}$	Tension de cellule (V)
$U_{\text{coupure}}$	Tension de coupure (V)
$v$	Vitesse de balayage (mV s <sup>-1</sup> )
$\theta$	Angle incident des rayons X lors d'une analyse XRD ( $^\circ$ )
$\lambda$	Longueur d'onde (nm)
$\nu$	Fréquence de radiation des rayons X (s <sup>-1</sup> )

# Contexte de la thèse

Cette thèse porte sur la synthèse, la caractérisation et l'étude des performances d'électrocatalyseurs pour la réaction de dégagement de l'oxygène (OER) dans les électrolyseurs à membrane échangeuse de protons (PEM). Ce travail a été financé par la région Rhône Alpes dans le cadre du dispositif ARC Énergies. Ce dernier supporte des projets impliquant au moins deux laboratoires de recherche de la région en leur attribuant une allocation doctorale de recherche. Cette thèse a donc été menée dans l'équipe électrochimie interfaciale et procédés au Laboratoire d'Électrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) à Grenoble, en partenariat avec l'institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON). Le LEPMI est un laboratoire possédant une expertise dans le domaine de l'électrocatalyse et notamment l'électrocatalyse des réactions de l'oxygène pour les piles à combustible à membrane échangeuse de protons tandis que l'IRCELYON est spécialisé en catalyse, notamment en catalyse hétérogène dans l'optique d'améliorer le rendement des étapes de séparation et de purification de procédés industriels.

Les travaux de cette thèse s'inscrivent de plus dans le cadre du projet ANR MOISE, dont l'objectif est de développer un électrocatalyseur constitué de nanoparticules d'oxyde d'iridium supportées sur des oxydes métalliques ayant une activité massique en OER cinq fois supérieure à l'état de l'art tout en proposant une stabilité au moins égale en système électrolyseur PEM. Les partenaires de ce projet sont ARMINES, SYMBIO, l'ICMMO, le LEPMI et l'ICGM.

Finalement ce travail a pu profiter de nombreuses autres collaborations, notamment avec l'École des Mines ParisTech (Sophia Antipolis), la *Norwegian University of Science and Technology* (Trondheim, Norvège), le Laboratoire Interfaces Traitements Organisation et Dynamique des Systèmes (Paris) et le Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (Nancy).

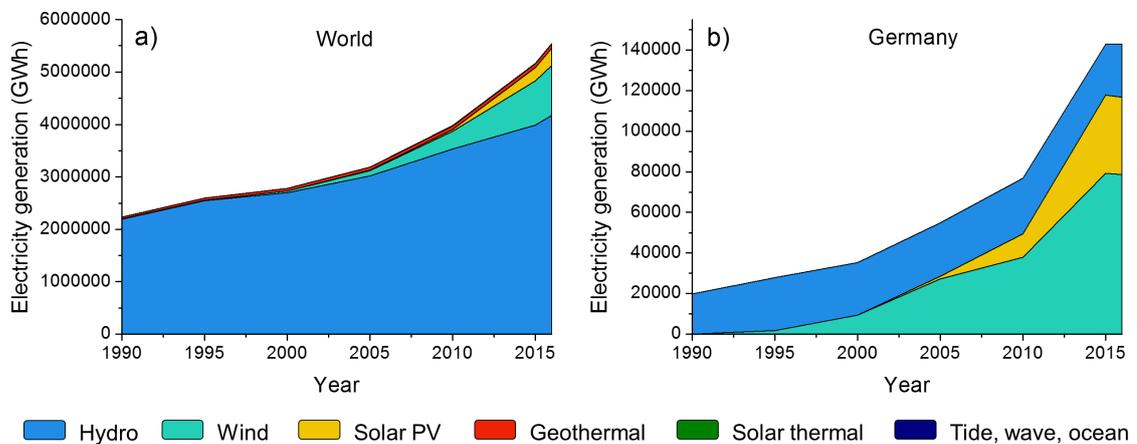
**Chapitre I : Les électrocatalyseurs  
dans les électrolyseurs à membrane  
échangeuse de protons – État de l'art**



## I.1 Contexte

### I.1.1 Le vecteur hydrogène

Dans un monde fondé sur la croissance économique et technologique, l’énergie occupe une place cruciale. De par l’augmentation de la population mondiale, le développement des transports et des avancées techniques, la demande énergétique mondiale est en constante augmentation <sup>1</sup>. Cependant, plus de 80 % du mix énergétique mondial provient des énergies fossiles comme le charbon, les produits dérivés du pétrole et le gaz naturel <sup>2</sup>. À cause de leur raréfaction <sup>3</sup> et des émissions liées à leur utilisation (CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>...) <sup>4</sup>, elles ne s’inscrivent ni dans un processus durable ni dans une démarche respectueuse de l’environnement. Une stratégie prometteuse pour faire face à ce problème est le développement des énergies dites « renouvelables » <sup>5</sup>, ne se fondant pas directement sur l’exploitation des sources carbonées (force du courant des fleuves, des rivières et des marées, force du vent, rayonnement solaire...). La source d’énergie renouvelable la plus exploitée au niveau mondial est de loin l’énergie hydroélectrique comme l’atteste la **Figure I.1 a)**, tirée d’une étude de l’*International Energy Agency* <sup>6</sup> :



**Figure I.1.** Génération d’électricité provenant d’énergies renouvelables par type de source, de 1990 à 2016, a) au niveau mondial et b) en Allemagne. Adapté de la référence <sup>6</sup>.

On remarque que depuis les années 2000, la production d’électricité provenant des énergies solaire et éolienne est globalement en nette augmentation, atteignant même plus de 80 % de la production d’énergies renouvelables au niveau national en Allemagne (**Figure I.1 b)**. Cependant, un des principaux inconvénients de ces moyens de production

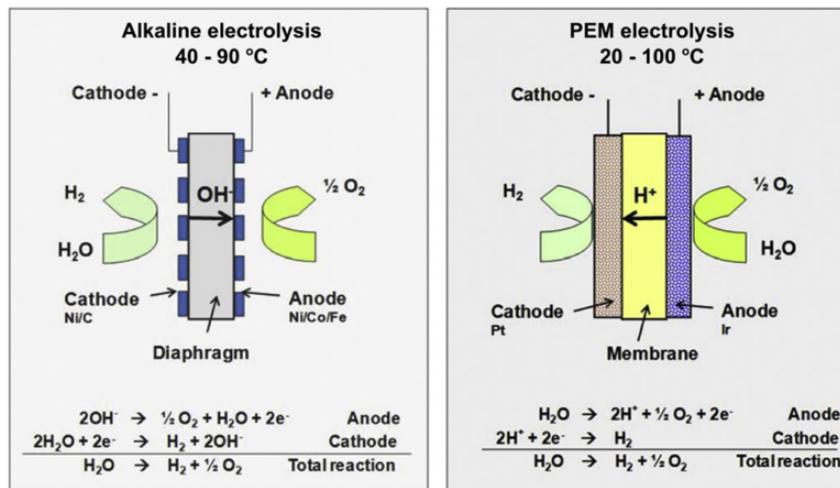
d’électricité renouvelable est leur fonctionnement intermittent, dépendant des conditions météorologiques (ensoleillement, vent ...). Le couplage des moyens de production d’énergies renouvelables avec des systèmes électrochimiques permet de pallier ce problème en stockant l’énergie produite lorsque la production excède la demande et en la restituant lors des périodes de production creuses <sup>7-9</sup>. Les moyens de stockage de l’énergie les plus adaptés à une utilisation combinée avec les sources d’énergie renouvelables sont les accumulateurs électrochimiques, ou « batteries » (les plus répandus étant les accumulateurs plomb-acide et lithium-ion) et le dihydrogène (H<sub>2</sub>) produit par l’électrolyse de l’eau <sup>10</sup>. Les accumulateurs sont largement utilisés pour stocker l’énergie à petite échelle pour les applications mobiles comme les ordinateurs et téléphones portables et <sup>11-12</sup>, même si leur production à plus grande échelle <sup>13</sup> permet aujourd’hui à des constructeurs automobiles comme Renault ou Tesla Motors la commercialisation de véhicules électriques non-utilitaires, leur densité d’énergie volumique demeure limitée pour envisager une application stockage d’énergie renouvelables à « grande échelle ». Le dihydrogène est un vecteur énergétique prometteur <sup>14</sup>. Pouvant être stocké notamment sous forme gazeuse ou solide (par l’intermédiaires d’hydrures métalliques ou par adsorption dans des *metal-organic frameworks* <sup>15</sup> ou des supports carbonés), il permet de restituer l’énergie chimique contenue dans les liaisons H-H en énergie électrique une fois utilisé dans une pile à combustible. Selon l’Agence de l’Environnement et de la Maîtrise de l’Énergie, le vecteur hydrogène répond à quatre enjeux <sup>16</sup> : apporter de la flexibilité au réseau énergétique, favoriser localement l’autoconsommation des énergies renouvelables, apporter des solutions de mobilité propres et flexibles et diminuer l’impact lié à l’emploi de dihydrogène d’origine fossile. En effet, 96 % du dihydrogène produit industriellement provient des énergies fossiles (48 % dû au reformage du méthane présent dans le gaz naturel, 30 % à partir d’hydrocarbures liquides, 18 % à partir du charbon), 3 % en tant que sous-produit (notamment de la production de dichlore) et seulement 1 % de l’électrolyse de l’eau <sup>17</sup>. De plus, le dihydrogène produit à partir d’énergies fossiles contient des impuretés, notamment du monoxyde de carbone et du sulfure d’hydrogène <sup>18</sup>. Ces composants présentant des risques pour la santé et pouvant empoisonner les sites catalytiques lors de l’utilisation du dihydrogène en pile à combustible, une étape de purification est nécessaire. L’électrolyse de l’eau offre l’avantage, d’une part, de ne pas dépendre directement des énergies fossiles et de pouvoir être couplée efficacement aux moyens de production d’énergies renouvelables et d’autre part, de produire du dihydrogène d’une pureté proche de 100% <sup>19</sup> ne nécessitant pas d’étape de purification.

Nous nous intéresserons donc dans la suite à l’électrolyse de l’eau et présenterons dans la partie qui suit les grandes classes d’électrolyseurs.

### I.1.2 Les moyens de production de l’hydrogène : les grandes classes d’électrolyseurs

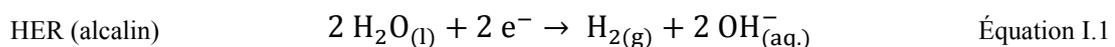
Il existe actuellement trois technologies d’électrolyseurs : les électrolyseurs alcalins, les électrolyseurs à membrane échangeuse de protons (PEM) et les électrolyseurs à oxyde solide, ou haute température (SOE).

L’électrolyse alcaline liquide est la technologie la plus mature et est la plus utilisée actuellement<sup>9, 19-20</sup>. Un schéma du principe de fonctionnement est présenté en **Figure I.2**.

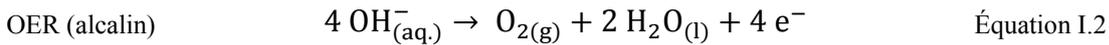


**Figure I.2.** Schéma de principe de fonctionnement de l’électrolyse alcaline liquide (à gauche) et de l’électrolyse à membrane échangeuse de protons (à droite). Réimprimé à partir de la référence<sup>9</sup>.

Les électrodes sont plongées dans une solution de potasse (20-30 wt%. KOH) et sont séparées par un diaphragme laissant passer les ions hydroxydes et les molécules d’eau. À la cathode, l’eau est réduite suivant la réaction de dégagement de l’hydrogène (HER – alcalin) :

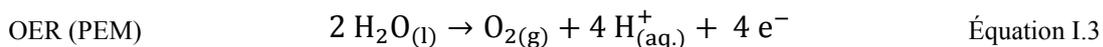


Les ions hydroxydes traversent le diaphragme et s’oxydent à l’anode suivant la réaction de dégagement de l’oxygène (OER – alcalin) :

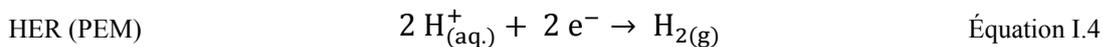


Les principaux avantages de cette technologie sont la grande durée de vie des électrolyseurs et l’utilisation d’électrocatalyseurs peu onéreux. Son efficacité énergétique se situe typiquement entre 60 et 80 %<sup>20</sup>. Cependant, ces systèmes présentent aussi des inconvénients : ils sont relativement encombrants, ne permettent d’atteindre que des densités de courant relativement faibles (0,2 - 0,6 A cm<sup>-2</sup><sub>geo</sub><sup>9, 21</sup>) dues aux chutes ohmiques générées par l’utilisation d’un électrolyte concentré et par la présence du diaphragme, des risques de perméation des gaz à travers ce dernier étant de plus présents. Il existe cependant une autre technologie très prometteuse d’électrolyseurs en milieu alcalin mettant en jeu une membrane échangeuse d’anions, même si celle-ci est encore au stade de recherche<sup>22</sup>.

L’électrolyse à membrane échangeuse de protons (PEM) est à un stade de développement moins avancé que l’électrolyse alcaline, mais sa commercialisation a déjà débuté (Nel, ProtonOnSite, Hydrogenics, ArevaH2Gen) et de nombreux projets de démonstration ont été initiés en Allemagne par Siemens ou H-TEC, en Italie (projet Européen REMOTE) et au Danemark par Air Liquide (projet Européen HYBalance mise à l’échelle du MW pour l’électrolyse PEM) comme en France (Projet MYRTE). Comme son nom l’indique, cet électrolyseur est constitué d’une membrane polymère (communément du Nafion®) permettant le transfert de protons de l’anode vers la cathode (**Figure I.2**). À l’anode, l’eau est oxydée suivant la réaction de dégagement de l’oxygène (OER – PEM) :



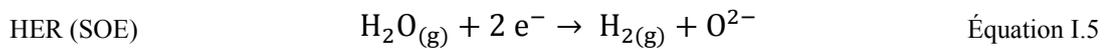
Les protons migrent à travers la membrane de l’anode vers la cathode où ils se réduisent suivant la réaction de dégagement de l’hydrogène (HER – PEM) :



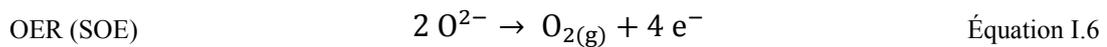
Cette technologie a l’avantage de combler les lacunes de l’électrolyse alcaline : son faible encombrement permet une utilisation en empilements (*stacks*), les arrêts/démarrages sont instantanés (pas d’électrolyte liquide à chauffer), les densités de courant accessibles sont plus élevées (0,6 – 2,0 A cm<sup>-2</sup><sub>geo</sub><sup>9</sup>) et elle présente une réponse rapide aux fluctuations de puissance, ce dernier aspect étant très intéressant du point de vue d’une utilisation combinée avec des sources d’énergies renouvelables. Son efficacité énergétique se situe

typiquement entre 65 et 80 %<sup>9-10</sup>. Cependant, à une température de fonctionnement variant entre 60 et 80 °C, l'environnement acide est très agressif et rend l'utilisation de catalyseurs non-nobles impossible, ce qui induit un coût relativement élevé (1860 – 2320 € kW<sub>el</sub><sup>-1</sup> contre 1000 – 1200 € kW<sub>el</sub><sup>-1</sup> en électrolyse alcaline<sup>20</sup>) et une durée de vie plus faible qu'en environnement alcalin.

Les électrolyseurs de type SOE (électrolyte oxyde solide) sont encore au stade de recherche. Ils sont composés d'un électrolyte céramique (typiquement en zirconne yttrée) et fonctionnent à des températures bien plus élevées qu'en électrolyse alcaline ou PEM (de 600 à 900 °C<sup>19</sup>). L'eau arrive en phase gazeuse à la cathode où elle est réduite suivant la réaction (HER – SOE) :



Les anions ainsi formés migrent à travers l'électrolyte solide vers l'anode où ils sont oxydés suivant la réaction de dégagement de l'oxygène (OER – SOE) :



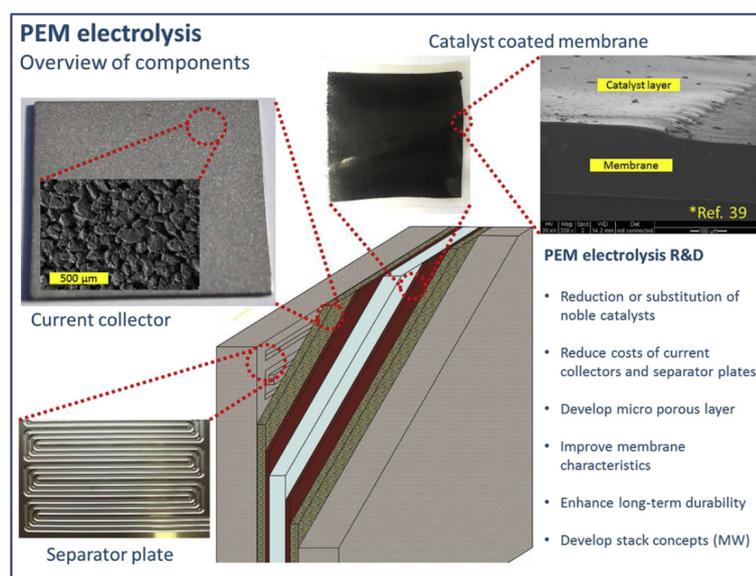
Cette technologie est intéressante de par ses rendements faradiques élevés, proches de 100 %<sup>9,23</sup>. En effet, pour un électrolyseur de type SOE fonctionnant à 1000 °C, environ 40 % de l'énergie nécessaire pour produire le dihydrogène par électrolyse est fournie par la température<sup>19,24</sup>. Malgré ces résultats très prometteurs, des problèmes de durabilité de l'électrolyte solide, des matériaux d'électrodes, des connexions et des joints d'étanchéité se produisent lors d'un fonctionnement à long terme. De plus, ces systèmes nécessitent d'être couplés à une source externe de chaleur (comme une centrale nucléaire<sup>25</sup> ou encore des sources d'énergie géothermique<sup>26</sup>) pour être vraiment attractifs en termes énergétiques.

Pour conclure, bien que la technologie alcaline soit la plus répandue, les faibles densités de courant atteintes, la difficulté de démarrage et l'encombrement au sol important appellent au développement de l'électrolyse PEM. Cette dernière, plus performante, présente encore cependant un coût élevé et des problèmes de durabilité des matériaux. La technologie à oxyde solide propose des rendements très intéressants, mais la dégradation des matériaux d'électrode, de l'électrolyte et des autres matériaux en fonctionnement ainsi que la nécessité de la présence d'une source de chaleur externe rendent difficile sa

pénétration sur le marché à grande échelle. L’électrolyse PEM apparaît donc comme un bon compromis et c’est à ce système que nous allons nous intéresser dans la suite de ce travail.

### I.1.3 L’électrolyseur PEM : verrous technologiques

Un électrolyseur PEM est constitué de plusieurs cellules élémentaires en série formant un empilement (appelé *stack*). La **Figure I.3** représente une cellule élémentaire, appelée assemblage membrane-électrode (AME ou MEA) avec ses différents composants.



**Figure I.3.** Les différents composants d’un assemblage membrane-électrode dans un électrolyseur PEM. Réimprimé à partir de la référence <sup>9</sup>.

Les cellules élémentaires sont séparées entre elles par des plaques, typiquement en titane ou acier revêtu <sup>21</sup> (aussi appelées plaques bipolaires). Celles-ci assurent le transport de l’eau et l’évacuation du dioxygène à l’anode, et l’évacuation du dihydrogène à la cathode. Elles assurent aussi la tenue mécanique du *stack*, doivent isoler les cellules entre elles afin d’éviter le mélange des gaz produits, et être bonnes conductrices de la chaleur et des électrons. Ce sont donc des éléments critiques devant répondre à de nombreuses contraintes. La principale limitation des plaques bipolaires est la formation d’une couche passive d’oxyde de titane faiblement conductrice électronique lors du dégagement de dioxygène, entraînant une chute ohmique importante et donc la diminution de l’efficacité

électrique. Une voie d'amélioration explorée est le plaquage d'un autre métal sur ces plaques (par exemple de l'or <sup>27</sup> ou de l'iridium <sup>28</sup>) afin d'éviter la passivation du titane.

Contre les plaques bipolaires se trouvent les collecteurs de courant, aussi appelés PTL pour *porous transport layer* (ou encore GDL pour *gas diffusion layer* par analogie avec les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)). Leur rôle est double : assurer une bonne conduction électronique entre les plaques bipolaires et la couche catalytique d'une part, et d'autre part permettre un apport correct de l'eau tout en laissant les bulles de dioxygène et de dihydrogène être évacuées <sup>29</sup>. De plus, ces collecteurs de courant doivent être résistants à la corrosion (anode) et à la fragilisation par le dihydrogène (cathode) et assurer un support mécanique à la membrane. Comme les plaques bipolaires, les collecteurs de courant sont typiquement en titane à l'anode et en carbone du côté cathodique. Ils peuvent être présents sous la forme d'une couche poreuse obtenue par frittage de billes en titane ou simplement sous la forme d'une grille de titane et recouverts d'une couche microporeuse dans le même matériau <sup>30</sup> pour faciliter le transport de matière. Du fait de leur double fonction, un aspect critique de la mise en forme des collecteurs de courant est la détermination d'une porosité optimale <sup>30</sup>. En effet, une structure avec de larges porosités permettra un bon approvisionnement en eau et une évacuation des gaz plus facile, mais la surface de contact avec la couche catalytique sera plus faible, ce qui induira une augmentation de la résistance électrique et une diminution de l'efficacité électrique. Au contraire, des petites porosités améliorent la conductivité électronique au détriment du transport de matière. Afin d'éviter les phénomènes de passivation du titane, les PTL peuvent être protégés par un revêtement anticorrosion en platine (Pt), en Au ou en Ir <sup>31-35</sup>.

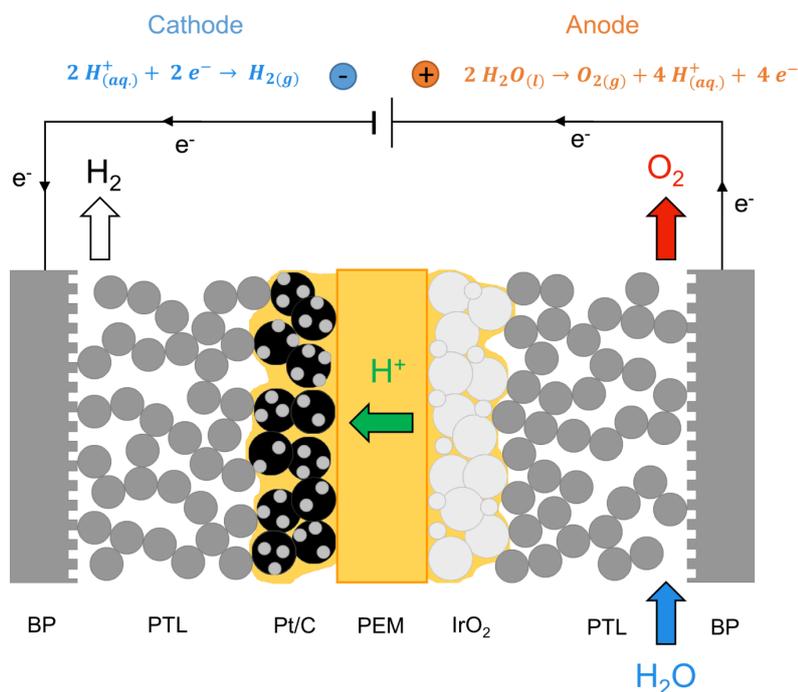
Au centre de l'AME se trouve une membrane perfluorosulfonée échangeuse de protons, jouant le rôle d'électrolyte. Son rôle est d'assurer le transfert des protons de l'anode vers la cathode lors de l'électrolyse de l'eau. Elle doit être isolante électronique afin de ne pas créer de courants de fuite entre l'anode et la cathode, avoir une bonne conduction protonique, une bonne résistance mécanique et une bonne résistance thermique. Le matériau le plus utilisé est le Nafion<sup>®</sup> de Dupont<sup>®</sup> car il répond très bien à toutes les qualités requises, bien que son coût soit élevé.

Les couches catalytiques sont des éléments clés de l'AME. En effet, elles sont le siège des réactions de l'OER à l'anode (Équation I.3) et de l'HER à la cathode (Équation I.4). Elles sont composées d'électrocatalyseurs auxquels est ajoutée une solution d'ionomère

(typiquement du Nafion®) afin d’améliorer la conductivité ionique et de permettre une meilleure stabilité mécanique. Les électrocatalyseurs les plus utilisés à la cathode sont des nanoparticules (NPs) de platine supportées sur carbone (Pt/C,  $\sim 0,1-0,5 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}_{\text{geo}}$ )<sup>21</sup> et à l’anode des microparticules ou nanoparticules de dioxyde d’iridium ( $\text{IrO}_2$ ,  $\sim 0,5-2 \text{ mg}_{\text{IrO}_2} \text{ cm}^{-2}_{\text{geo}}$ )<sup>9, 21</sup>. Les couches catalytiques sont déposées soit sur les collecteurs de courant, soit directement sur la membrane (on parle alors dans ce cas de CCM pour *catalyst coated membrane*). Pour être efficaces, elles doivent être en contact intime avec trois éléments à la fois (on parle d’interface triple) :

- Les collecteurs de courant, afin de pouvoir conduire les électrons échangés lors de l’OER et l’HER.
- L’électrolyte polymère, afin de pouvoir échanger les protons de l’anode vers la cathode.
- L’eau, réactif de l’OER.

La **Figure I.4** représente schématiquement le principe de fonctionnement d’un AME en électrolyseur PEM.



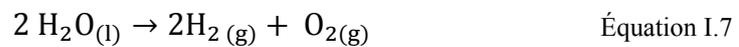
**Figure I.4.** Schéma de principe du fonctionnement d’un AME dans un électrolyseur PEM. Sont représentés les plaques bipolaires (BP), les collecteurs de courant (PTL), les couches catalytiques anodiques ( $\text{IrO}_2$ ) et cathodiques (Pt/C) ainsi que l’électrolyte polymère échangeur de protons (PEM).

Contrairement à l'HER qui est une réaction rapide, l'OER est une réaction cinétiquement lente et plus complexe mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles <sup>36</sup>. L'étude et l'amélioration de la cinétique de cette réaction sont donc des enjeux majeurs en vue de l'augmentation de l'efficacité énergétique des électrolyseurs PEM, permettant à cette technologie de s'imposer sur le marché dans l'optique d'une production énergétique propre et durable. La partie qui suit est donc consacrée à l'étude de l'OER.

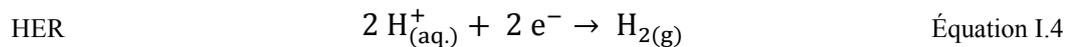
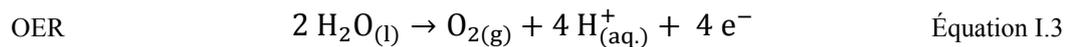
## I.2 Électrocatalyse de la réaction de dégagement de l'oxygène (OER)

### I.2.1 Thermodynamique de l'OER

La réaction totale d'électrolyse de l'eau est la suivante :



En milieu acide, elle se décompose en deux demi-réactions :



La vitesse de la réaction d'électrolyse totale (Équation I.7) est limitée par la demi-réaction la plus lente, c'est-à-dire l'OER (Équation I.3). L'équation de Nernst permet de donner le potentiel réversible  $E_{\text{rév}}$  d'une électrode en fonction de son potentiel standard  $E^0$  et du couple redox mis en jeu. Si on l'applique à l'OER (Équation I.3), on trouve :

$$E_{\text{rév}} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{(a_{\text{H}_2\text{O}})^2}{(a_{\text{O}_2})(a_{\text{H}^+})^4} \right) \quad \text{Équation I.8}$$

Avec  $T$  la température en K,  $R$  la constante des gaz parfaits égale à  $8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $F$  la constante de Faraday égale à  $96\,485 \text{ C mol}^{-1}$ ,  $n$  le nombre d'électrons échangés égal à 4 et  $a_i$  les activités chimiques des espèces  $i$  considérées. Dans les conditions standard ( $T = 298,15 \text{ K}$ ,  $1 \text{ atm}$ ) l'équation devient :

$$E_{\text{rév}} = E^0 - 0,059 \text{ pH} \quad \text{Équation I.9}$$

$E^0$  peut être déterminé thermodynamiquement. À température et pression constante, l'énergie nécessaire pour effectuer l'électrolyse de l'eau est donnée par la différence d'enthalpie  $\Delta H$ . La partie de cette énergie apportée sous forme électrique correspond à la

différence d’enthalpie libre (ou énergie de Gibbs)  $\Delta G$ . Cette énergie seule ne suffisant pas à réaliser l’électrolyse de l’eau, il est nécessaire d’y apporter en plus une énergie thermique,  $Q = T\Delta S$ . Ces grandeurs sont donc reliées par l’Équation I.10 :

$$\Delta H = \Delta G + Q = \Delta G + T\Delta S \quad \text{Équation I.10}$$

Le procédé d’électrolyse est endothermique ( $\Delta H > 0$ ) et non spontané ( $\Delta G > 0$ ).  $E_{\text{rév}}$  est le potentiel minimal requis pour être en condition d’électrolyse, et peut être défini comme suit :

$$E_{\text{rév}} = \frac{\Delta G}{nF} \quad \text{Équation I.11}$$

où  $n = 2$  et correspond au nombre de moles d’électrons échangés par nombre de moles d’hydrogène. En pratique, des pertes irréversibles se produisent (effet Joule) et vont apporter au système une partie de la chaleur  $Q$  dont il a besoin. Dans le cas particulier où exactement toute la chaleur nécessaire au système est fournie par ces pertes irréversibles, on aura  $\Delta G = \Delta H$ . On appelle ce potentiel particulier le potentiel thermoneutre ( $E_{\text{th}}$ ) :

$$E_{\text{th}} = \frac{\Delta H}{nF} \quad \text{Équation I.12}$$

En conditions standard de température et de pression, on a  $\Delta G^0 = 237.21 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $\Delta H^0 = 285.84 \text{ kJ mol}^{-1}$  <sup>37</sup>, ce qui donne  $E_{\text{rév}}^0 = E^0 = 1,23 \text{ V vs. RHE}$  et  $E_{\text{th}} = 1,48 \text{ V vs. RHE}$  (où RHE désigne l’électrode réversible à hydrogène). Entre 1,23 et 1,48 V, il y aura donc assez d’électricité pour démarrer le processus d’électrolyse de l’eau mais pas pour le maintenir sur le long terme.

## I.2.2 Surtensions et mécanismes réactionnels de l’OER : introduction aux électrocatalyseurs

Lorsque qu’un courant est appliqué à une cellule d’électrolyse, la tension à ses bornes  $U_{\text{cell}}$  est définie en fonction de  $E_{\text{rév}}$ . Cependant, comme nous l’avons abordé plus haut, des pertes irréversibles existent et vont contribuer à l’augmentation de la tension de cellule, chacune de ces pertes étant appelées surtensions, notées  $\eta$ . Afin d’améliorer le rendement énergétique du système électrolyseur, il est donc nécessaire de diminuer ces surtensions. La tension de cellule peut s’écrire comme la somme de la tension réversible et des différentes surtensions :

$$U_{\text{cell}} = E_{\text{rév}} + \eta_{\text{act}} + \eta_{\text{ohm}} + \eta_{\text{conc}} \quad \text{Équation I.13}$$

Des pertes par chute ohmique sont dues au passage d’un courant électrique  $i$  dans le système possédant une résistance électrique  $R_{\text{ohm}}$  non nulle. Elles s’écrivent  $\eta_{\text{ohm}} = R_{\text{ohm}} \cdot i$ .  $\eta_{\text{conc}}$  définit les pertes liées au transport de matière. Ces pertes peuvent être dues à une diminution de la concentration en réactifs à l’interface électrode/électrolyte et à l’augmentation de la concentration en produits de réaction devant être évacués pour permettre aux réactifs de réagir. Dans le cas de l’électrolyse, la formation de bulles de dihydrogène et de dioxygène lors de l’électrolyse de l’eau participe à l’augmentation des pertes par transport de matière.

On appelle  $\eta_{\text{act}}$  la surtension d’activation. Elle est due à des paramètres cinétiques et est contrôlée par les transferts de charges aux électrodes. Ces transferts de charges demandent de l’énergie, que l’on appelle énergie d’activation. Comme l’OER est une réaction beaucoup plus lente et plus complexe que l’HER, la surtension d’activation totale sera majoritairement contrôlée par la surtension d’activation due à l’OER.

On peut décomposer l’OER (Équation I.3) en étapes élémentaires mettant en jeu différents intermédiaires réactionnels, la lettre «  $s$  » étant utilisée afin de désigner un site réactionnel. Aucun consensus n’existe concernant le mécanisme réactionnel de l’OER, mais plusieurs propositions sont généralement considérées selon les matériaux. Le **Tableau I.1** reprend quatre mécanismes réactionnels couramment admis <sup>38-40</sup> :

**Tableau I.1.** Possibles mécanismes réactionnels de la réaction de dégagement de l’oxygène en milieu acide sur des oxydes<sup>38-40</sup>.

<b>Chemin de l’oxyde (<i>Oxide path</i>)</b>	<b>Chemin de l’oxyde électrochimique (<i>Electrochemical oxide path</i>)</b>
$s + H_2O \rightarrow s-OH + H^+ + e^-$ $2s-OH \rightarrow s-O + s + H_2O$ $2s-O \rightarrow 2s + O_2$	$s + H_2O \rightarrow s-OH + H^+ + e^-$ $s-OH \rightarrow s-O + H^+ + e^-$ $2s-O \rightarrow 2s + O_2$
<b>Chemin Krasil’shchikov (<i>Krasil’shchikov path</i>)</b>	<b>Chemin mononucléaire (<i>Mononuclear path</i>)</b>
$s + H_2O \rightarrow s-OH + H^+ + e^-$ $s-OH \rightarrow s-O^- + H^+$ $s-O^- \rightarrow s-O + e^-$ $2s-O \rightarrow 2s + O_2$	$s + H_2O \rightarrow s-OH + H^+ + e^-$ $s-OH \rightarrow s-O + H^+ + e^-$ $s-O + H_2O \rightarrow s-OOH + H^+ + e^-$ $s-OOH \rightarrow s + O_2 + H^+ + e^-$

Wilsau *et al.* ont proposé que le chemin réactionnel *oxyde électrochimique* se produit sur Pt, Wolfhart-Mehrens *et al.*<sup>41</sup> et Diaz-Morales *et al.*<sup>42</sup> que le chemin *oxyde chimique* prenne place sur Au et Ru et Fierro *et al.*<sup>43</sup> ont proposé que le chemin réactionnel *Krasil’shchikov* se produit sur Ir. Nous le verrons plus tard dans ce manuscrit, des avancées récentes ont amené certains chercheurs à ne plus distinguer activité et stabilité mais à inclure des étapes de dissolution du matériau d’électrode dans le mécanisme réactionnel de l’OER.

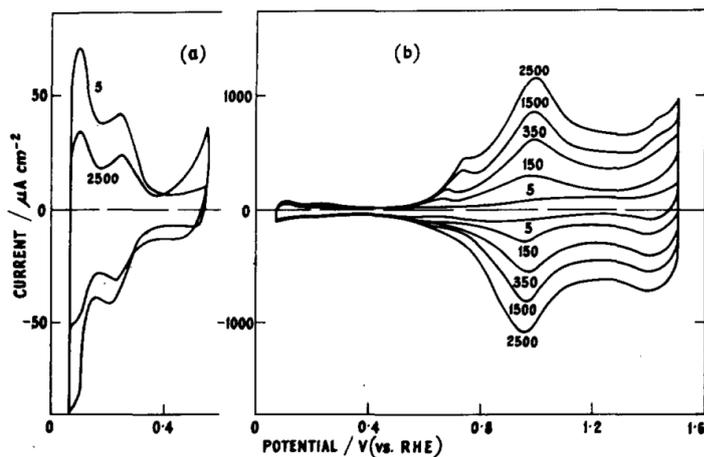
Pour que l’OER ait lieu de manière la plus efficace possible, il faut que les intermédiaires réactionnels ( $O^*$ ,  $OH^*$ ,  $OOH^*$ ) aient une affinité avec les sites de surface de l’électrocatalyseur pour venir s’y adsorber<sup>44</sup>. Cependant, il ne faut pas qu’ils s’adsorbent trop fortement afin que les produits de réaction puissent se désorber et ainsi laisser la place libre à d’autres molécules. Ce principe est connu sous le nom de principe de Sabatier. La vitesse de l’OER est limitée soit par une trop forte adsorption des espèces  $OH^*$ , soit par une trop faible adsorption des espèces  $O^*$ <sup>11,40,45</sup>. La surtension d’activation de l’OER est liée aux contraintes cinétiques de chacune des étapes élémentaires<sup>46-47</sup>. Ainsi, on appelle *rate-determining step* (RDS) la réaction élémentaire dont la barrière d’activation est la plus importante. Un indicateur aussi utilisé est la *potential-determining*



l’électrocatalyseur « état-de-l’art » pour l’OER dans les électrolyseurs de type PEM <sup>8, 49-50, 52, 61-69</sup>, et que nous avons décidé de centrer nos recherches sur ce dernier.

### I.2.3 Comportement électrochimique de l’iridium

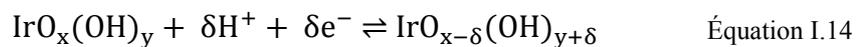
Nous avons vu précédemment que, pour être en condition d’électrolyse de l’eau, l’électrode positive devait être polarisée à plus de 1,48 V vs. RHE (potentiel thermoneutre). À ces potentiels, et considérant le *pH* acide ( $pH < 2$ ) dû à la membrane, tous les métaux sont soit instables (dissolution) soit présents sous forme d’oxydes <sup>70</sup>. Les électrocatalyseurs utilisés pour l’OER sont donc des oxydes. Il est généralement accepté que des balayages successifs en potentiel sur une électrode d’iridium métallique en milieu aqueux (acide ou basique) forment à sa surface une couche d’oxyhydroxyde très active pour électrocatalyser l’OER <sup>71-77</sup>. Ce type d’oxyde est appelé « oxyde électrochimique ». La **Figure I.6** présente les voltampérogrammes obtenus sur une électrode d’iridium métallique pendant un cyclage en potentiel en milieu acide sulfurique <sup>78</sup>.



**Figure I.6.** Voltampérogrammes obtenus sur une électrode en iridium dans 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 25 °C de 5 à 2500 cycles à 40 mV s<sup>-1</sup>. Réimprimé à partir de la référence <sup>78</sup>.

L’augmentation de la charge électrique (**Figure I.6 b**) avec le nombre de cycles correspond à l’augmentation de l’épaisseur d’une couche poreuse d’oxyde d’iridium <sup>78</sup> et indique que la formation de celle-ci est irréversible. Plusieurs modèles furent développés pour expliquer la formation et l’augmentation de l’épaisseur de cette couche d’oxyde <sup>79-81</sup>, une des plus probables étant la formation de deux couches : une couche d’oxyde « compacte » de quelques monocouches atomiques d’épaisseur sur laquelle croîtrait une couche d’hydroxyde poreux aux potentiels positifs <sup>82-83</sup>. À des potentiels négatifs, l’épaisseur de la couche compacte serait réduite tandis que la couche d’hydroxyde poreux

persisterait, engendrant l’augmentation de l’épaisseur de cette dernière lors d’un cyclage en potentiel <sup>82</sup>. On observe que parallèlement à l’augmentation de la charge électrique dans la région des oxydes, une diminution de la charge électrique a lieu dans la région où les atomes d’hydrogène sont déposés en sous-tension ( $H_{\text{upd}}$ ) (**Figure I.6 a**). Celle-ci reflète, là encore, la formation de plusieurs couches d’oxydes sur les sites initialement métalliques <sup>78</sup>. Le pic principal visible à environ 0,95 V vs. RHE (**Figure I.6 b**) correspond à la transition redox d’un oxyde d’iridium de degré +III (Ir(III)) vers un oxyde d’iridium de degré +IV (Ir(IV)) <sup>70-71, 84-87</sup>. Cette transition est généralement supposée s’effectuer par un échange protonique en milieu acide suivant la réaction suivante <sup>88-89</sup> :



La nature des oxydes d’iridium et leur structure électronique dans la région en potentiel de l’OER sont encore débattues. La partie suivante passe en revue les principaux modèles permettant de rationaliser l’activité électrocatalytique des oxydes d’iridium pour l’OER.

#### I.2.4 Iridium et OER : Facteurs d’activité et mécanismes

L’activité électrocatalytique de l’iridium et de ses oxydes est intimement liée à leur structure électronique <sup>71-72, 90-91</sup>. Pavlovic *et al.* ont étudié une couche d’oxyde électrochimique d’iridium par spectroscopie Raman <sup>92</sup>. Les auteurs ont suggéré que les centres métalliques des polyèdres de coordination  $\text{IrO}_6$  composant cet oxyde seraient de valence +III et que la déprotonation des liaisons iridium-oxygène reliant les mailles entre elles entraînerait la formation de centres  $\text{Ir}^{4+}$ . Sun *et al.* ont montré, en étudiant la structure électronique d’ $\text{IrO}_2$  et de deux pyrochlores métalliques ( $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  et  $\text{Pb}_2\text{Ir}_2\text{O}_{6.5}$ ) par théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qu’une amélioration de l’activité électrocatalytique pour l’OER est obtenue par distorsion de la géométrie des polyèdres de coordination <sup>93</sup>. Willinger *et al.* ont ainsi montré que les polyèdres de coordination adoptant un motif de type hollandite sont plus actifs en OER que les motifs de type rutile <sup>94</sup>. La compréhension des mécanismes de réaction de l’OER ainsi que la détermination de la nature des sites actifs et des intermédiaires réactionnels sont cruciales pour le développement d’électrocatalyseurs performants. Cependant, le mécanisme de l’OER sur des électrocatalyseurs à base d’iridium est encore intensivement débattu.

La première hypothèse considérée est celle faisant intervenir le centre métallique en tant que site actif de l’OER. Ainsi, grâce à l’analyse par spectrométrie photoélectronique X

(XPS) d'un film d'iridium électrochimiquement oxydé, Kötz *et al.* ont formulé l'hypothèse d'un cycle catalytique faisant intervenir différents degrés d'oxydation de l'iridium<sup>84</sup>. Après oxydation d'Ir(III) en Ir(IV), les auteurs ont suggéré que l'OER s'effectuait par l'intermédiaire d'un cycle Ir(IV)-Ir(V)-Ir(VI). De plus, Casalongue *et al.* ont observé par XPS *in situ* (proche de la pression ambiante : APXPS ou NAP-XPS) la formation d'un oxyde d'iridium de degré +V sur nanoparticules d'IrO<sub>2</sub> après polarisation à 1,75 V vs. RHE<sup>95</sup>. Cette observation est en accord avec les résultats de Minguzzi *et al.*, où la coexistence d'Ir(III) et d'Ir(V) à des potentiels où l'OER a lieu a été vérifiée sur des particules d'IrO<sub>x</sub> par spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X (XANES)<sup>76,96</sup>. Cette hypothèse est aussi soutenue dans les travaux de Kasian *et al.* et Cherevko *et al.*, où, grâce à des études couplant spectrométrie de masse électrochimique en ligne (OLEMS) et spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS), les auteurs proposent un cycle catalytique impliquant une transition Ir(V)/Ir(III) lors de l'OER,<sup>71,97</sup> les espèces Ir(III) étant les plus susceptibles d'être dissoutes.

Une seconde hypothèse plus récente considère que les sites actifs en OER sont les atomes d'oxygène provenant des anions hydroxyles adsorbés à la surface du catalyseur. Cette hypothèse est basée sur des observations XPS et XANES réalisées par Pfeifer *et al.*<sup>98-100</sup> et vérifiées par d'autres auteurs, notamment Velasco-Vélez *et al.*<sup>101</sup>, par NAP-XPS et Saveleva *et al.* par spectroscopie d'absorption des rayons X<sup>102</sup>, ainsi que par spectroscopie Raman *in situ* par Pavlovic *et al.*<sup>103</sup>. La déprotonation de ces groupements hydroxyles entraîne la formation d'espèces oxygène O(-I) déficientes en électrons, facilement accessibles par une attaque nucléophile des molécules d'H<sub>2</sub>O. La formation des liaisons O-O, étape limitante de l'OER<sup>40,45</sup>, est ainsi facilitée.

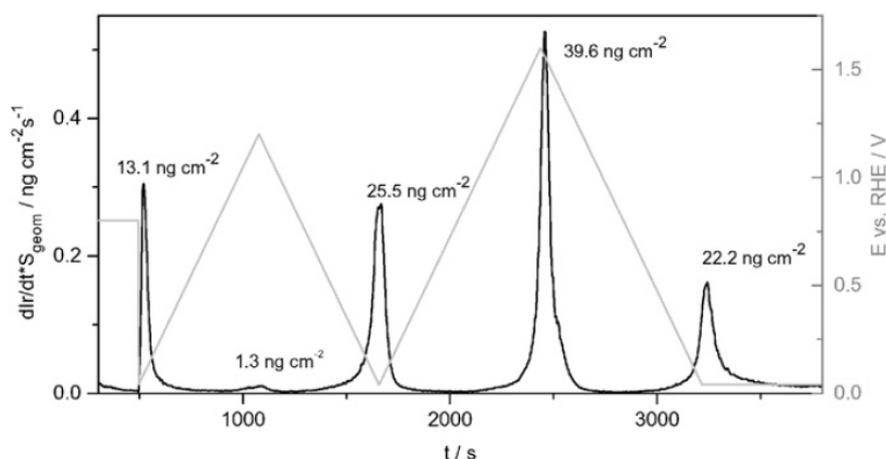
Finalement, d'autres mécanismes considèrent la participation du centre métallique et des atomes d'oxygène du réseau cristallin à l'activité électrocatalytique pour l'OER, entraînant la formation de lacunes d'oxygène et la dissolution des atomes d'iridium<sup>43,104-107</sup>. On peut donc conclure qu'il n'existe pas un mécanisme de l'OER unique mais qu'ils sont probablement tous en partie vrais : par exemple, la dissolution d'un atome d'Ir conduit à l'introduction d'un trou pour compenser le déficit de charge induit. Si ce dernier vient se fixer sur un atome d'oxygène, il va l'oxyder conduisant à la formation d'O(-I). On touche là un autre facteur important qui est l'objet de la partie suivante : la stabilité des électrocatalyseurs anodiques. Le **Tableau I.2** résume les principaux mécanismes de l'OER abordés dans cette partie.

**Tableau I.2.** Principaux mécanismes de l'OER en présence d'iridium rencontrés dans la littérature.

Auteur <sup>réf</sup>	Électrocatalyseur	Électrolyte ou PEM	Technique	Potentiels ou densités de courant	Observations
Kötz <i>et al.</i> <sup>84</sup>	Ir et Ir oxydé électrochimiquement (films minces)	1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	XPS	0 V vs. RHE et 1,25 V vs. RHE	Oxydation Ir(III) → Ir(IV) Puis cycle catalytique Ir(IV)-Ir(V)-Ir(VI)
Casalongue <i>et al.</i> <sup>95</sup>	IrO <sub>2</sub> (NPs)	PEM	NAP-XPS	OCV et 1,75 V vs. RHE	OCV : Ir(IV) 1,75 V vs. RHE : Ir(IV) + Ir(V)
Minguzzi <i>et al.</i> <sup>96</sup>	IrO <sub>x</sub> (NPs)	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	XANES <i>in situ</i>	0,2, 1,0, 1,3 et 1,5 V vs. RHE	$E < 1,0$ V vs. RHE : Ir(IV) $E > 1,0$ V vs. RHE : Ir(III) + Ir(V)
Kasian <i>et al.</i> <sup>97</sup>	Ir et IrO <sub>2</sub> (films minces)	0.1 M HClO <sub>4</sub> saturé en Ar	OLEMS + ICP-MS <i>in situ</i>	5, 10, 15 et 20 mA cm <sup>-2</sup> <sub>geo</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pour des films d'Ir : <math>E &lt; 1,60</math> V vs. RHE : <math>2 \text{IrO}_2\text{OH} \rightarrow 2 \text{HIrO}_2 + \text{O}_2(\text{g})</math> <math>E &gt; 1,60</math> V vs. RHE : <math>\text{IrO}_2\text{OH} \rightarrow \text{IrO}_3(\text{g}) + \text{H}^+ + \text{e}^-</math></li> <li>• Pour des films d'IrO<sub>2</sub> : <math>\text{IrO}_2\text{OH} \rightarrow \text{IrO}_3(\text{g}) + \text{H}^+ + \text{e}^-</math></li> </ul>
Saveleva <i>et al.</i> <sup>102</sup>	Ir@IrO <sub>x</sub> et IrO <sub>2</sub> (NPs)	PEM	<i>Operando</i> XAS et <i>Operando</i> NAP-XPS	[0 – 1,58 V vs. RHE]	$E < 1,3$ V vs. RHE : transition Ir(III)/Ir(IV) $E > 1,3$ V vs. RHE : HO(-II) → O(-I) + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>
Pfeifer <i>et al.</i> <sup>98</sup>	Ir (film mince)	PEM	XPS <i>in situ</i> et XANES <i>in situ</i>	$U_{\text{cell}} = 2$ et 2,5 V	$E > 1,40$ V vs. RHE : $\text{IrO}_x\text{O}(-\text{II})\text{H} \rightarrow \text{IrO}_x\text{O}(-\text{I}) + \text{H}^+ + \text{e}^-$ $\text{IrO}_x\text{O}^{\text{I-}} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{IrO}_x\text{O}^{\text{I-}} - \text{O}^{\text{I-}} - \text{H} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{IrO}_x + \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 3 \text{e}^-$

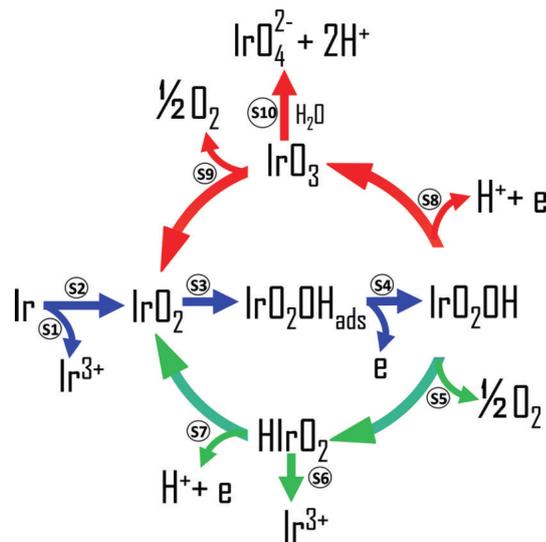
### I.2.5 Dégradation des électrocatalyseurs

Bien que la cinétique de réaction<sup>55, 65, 72, 108-111</sup> ainsi que l’amélioration des performances électrocatalytiques des électrocatalyseurs pour l’OER soient très étudiées<sup>112-120</sup>, peu d’études se sont intéressées à leur stabilité en conditions réactionnelles<sup>56, 71, 85, 121-125</sup>. Plusieurs études ont ainsi démontré la participation des atomes d’oxygène contenus dans le réseau cristallin des électrocatalyseurs dans le mécanisme de l’OER : on appelle ce mécanisme LOER (*Lattice Oxygen Evolution Reaction*)<sup>106, 126-130</sup>. Des études utilisant un marquage isotopique couplé à la spectrométrie de masse électrochimique différentielle (DEMS) considérant différentes surfaces oxydées ont montré que les deux mécanismes (OER et LOER) pouvaient avoir lieu suivant la surface considérée. Ainsi, on observe la participation des atomes d’oxygène du réseau en OER sur IrO<sub>2</sub><sup>43</sup> et RuO<sub>2</sub><sup>131</sup>, mais pas sur Pt<sup>44</sup>. De manière notable, Cherevko *et al.* ont montré par une étude ICP-MS *in situ* (cellule à flux) que les métaux sur lesquels se produit le mécanisme LOER sont ceux pour lesquels la dissolution est la plus importante lors d’une électrolyse à courant constant<sup>56</sup>. On note que ces auteurs ont particulièrement étudié la dissolution des électrocatalyseurs de l’OER<sup>71, 85, 97, 104, 121, 124, 132-135</sup>. En mesurant en temps réel la dissolution des atomes d’iridium en fonction du potentiel appliqué, ils ont pu -entre autres- (i) déterminer les régions de potentiel dans lesquelles la quantité d’atomes détectée est la plus importante et (ii) distinguer dissolution anodique et dissolution cathodique. La **Figure I.7** est un exemple montrant la dissolution d’un oxyde électrochimique d’iridium en nanogrammes par centimètre carré d’électrode et par seconde en fonction de la variation de potentiel, mesurée grâce à une cellule à flux couplée à un ICP-MS. Réimprimé à partir de la référence<sup>71</sup>.



**Figure I.7.** Dissolution d’un oxyde électrochimique d’iridium en nanogrammes par centimètre carré d’électrode et par seconde en fonction de la variation de potentiel, mesurée grâce à une cellule à flux couplée à un ICP-MS. Réimprimé à partir de la référence<sup>71</sup>.

Ces études ont permis de conclure que la dissolution était plus importante dans le cas d’un fonctionnement dynamique (cyclage en potentiel ou démarrage/arrêt d’un électrolyseur) que lors d’un fonctionnement galvanostatique (densité de courant fixée). Ils ont également proposé la présence d’intermédiaires réactionnels communs à l’OER et à la dissolution des atomes d’iridium :  $\text{HIrO}_2$  et  $\text{IrO}_3$  <sup>71, 85, 97</sup>. La **Figure I.8** récapitule les principaux mécanismes réactionnels de dégradation de l’iridium lors de l’OER formulés par ce groupe <sup>97</sup>:

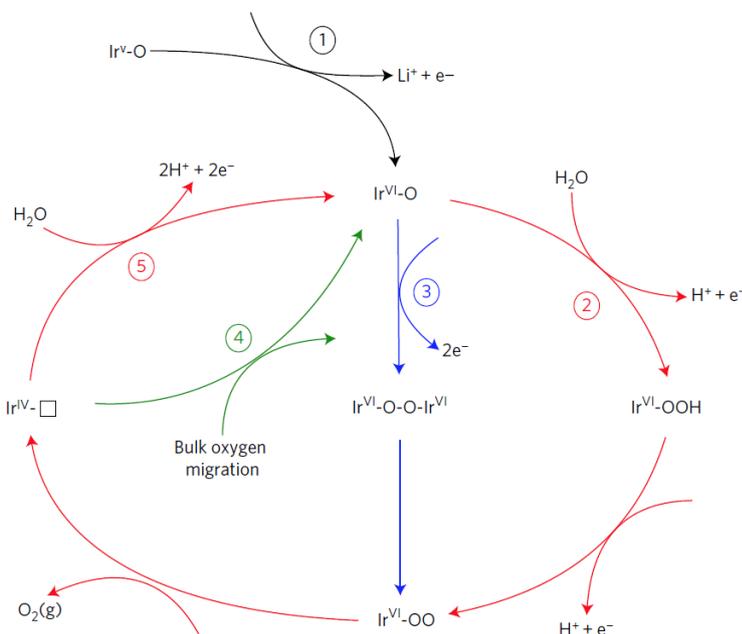


**Figure I.8.** Schéma simplifié indiquant les possibles mécanismes de dissolution des atomes d’iridium. Réimprimé à partir de la référence <sup>97</sup>.

Sur cette figure, les flèches bleues indiquent l’oxydation de l’Ir métallique – Ir(0) - en Ir(IV) puis Ir(V) lors de l’OER. À des faibles surtensions ( $E < 1,60$  V vs. RHE), le mécanisme préférentiel est représenté par les flèches vertes : l’iridium suit une transition Ir(V)/Ir(III) durant laquelle du dioxygène est produit. L’Ir(III) est susceptible d’être dissout en  $\text{Ir}^{3+}$  avant de se ré-oxyder en Ir(IV), fermant la boucle catalytique. Si les surtensions sont plus importantes ( $E > 1,60$  V vs. RHE), le mécanisme préférentiel est celui représenté par les flèches rouges : Ir(V) est oxydé en Ir(VI) ( $\text{IrO}_3$  gazeux), et peut ensuite soit être décomposé en  $\text{IrO}_2$  et en dioxygène, soit interagir avec des molécules d’ $\text{H}_2\text{O}$  pour former une espèce soluble ( $\text{IrO}_4^{2-}$ ). En synthétisant un composé  $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$  et en l’étudiant notamment par XAS, XPS et ICP-MS, une étude très récente de Pearce *et al.* a montré que le composé intermédiaire  $\text{IrO}_3$  avait une activité électrocatalytique pour

l’OER très élevée, ce dernier étant susceptible de réagir avec une molécule d’eau pour former  $\text{H}_2\text{IrO}_3$  et du dioxygène <sup>136</sup>.

D’autres cycles catalytiques faisant intervenir OER et LOER ont été proposés, notamment dans le cas de pérovskites <sup>106</sup>, mais aussi avec des électrocatalyseurs à base d’iridium <sup>104-105</sup>. Grimaud *et al.* ont ainsi étudié un électrocatalyseur modèle,  $\text{La}_2\text{LiIrO}_6$  <sup>105</sup>. Ces auteurs postulent que les sites actifs de surface ne sont pas les centres métalliques Ir mais les centres oxygénés O (LOER). La participation de ces derniers au dégagement de dioxygène crée des lacunes dans le réseau cristallin, pouvant être comblées par migration des atomes d’oxygène présents dans le volume du réseau ou par oxydation de molécules d’ $\text{H}_2\text{O}$ . La **Figure I.9** illustre ce mécanisme :



**Figure I.9.** Représentation simplifiée d’un mécanisme réactionnel faisant intervenir les atomes d’oxygène du réseau cristallin en tant que sites actifs en OER. Réimprimé à partir de la référence <sup>105</sup>.

Mis à part la dissolution des atomes d’Ir, d’autres mécanismes de dégradation peuvent être présents comme le détachement de particules, voire d’une partie de la couche catalytique car les particules d’Ir ou d’ $\text{IrO}_2$  utilisées sont micrométriques. Une des raisons principales du détachement est la présence de bulles de dioxygène à l’anode, entraînant des pertes par action mécanique <sup>127, 137</sup>. Ces bulles peuvent également bloquer les sites actifs, entraînant d’une part une diminution de l’activité électrocatalytique et d’autre part la redistribution de la densité de courant sur les sites catalytiques restants, augmentant

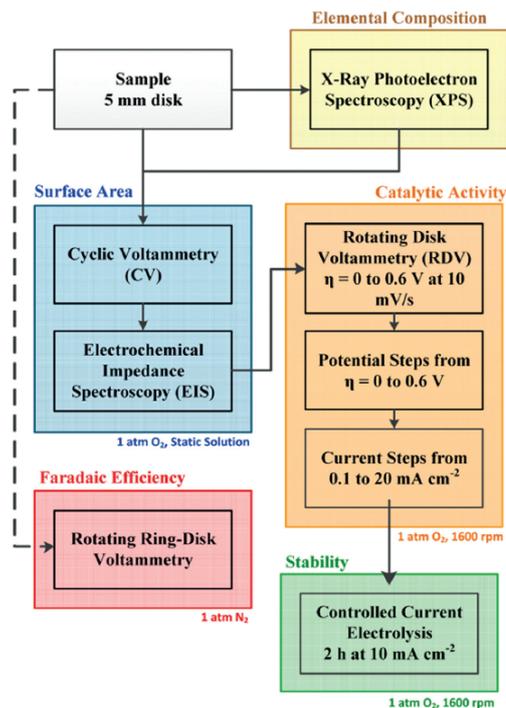
ainsi la surtension anodique et facilitant la dissolution des atomes d'Ir. La réalisation d'une (macro)morphologie de couche catalytique optimisée pour évacuer les bulles de gaz le plus rapidement possible est donc très importante<sup>137-140</sup>. L'activité et la stabilité des électrocatalyseurs en OER sont des facteurs primordiaux et intimement liés. Leur relation et la recherche d'un facteur unique les décrivant au mieux font l'objet de la partie qui suit.

### I.2.6 Vers une relation liant activité et stabilité

Afin de développer des électrocatalyseurs performants pour l'OER, il convient de maximiser leur activité électrocatalytique tout en minimisant leur vitesse de dégradation, c'est-à-dire maximiser leur stabilité. Plusieurs études ont montré que l'activité pour l'OER de différents métaux oxydés électrochimiquement variait comme suit : Ru > Ir > Rh > Pt > Au<sup>36, 55-56, 58, 135</sup>. En utilisant une électrode à disque et à anneau tournants (RRDE), Danilovic *et al.* ont montré que les électrocatalyseurs les plus actifs étaient aussi les moins stables, suggérant qu'activité et stabilité étaient inversement reliées<sup>58</sup>. Cette observation a été nuancée par Cherevko *et al.* qui, sur la base de résultats ICP-MS *in situ*, ont trouvé que la vitesse de dissolution variait suivant l'ordre Au > Ru > Rh > Ir > Pt lors d'un test à densité de courant constante (0,8 mA cm<sup>-2</sup><sub>geo</sub>)<sup>56</sup>. Outre la nature du métal utilisé, d'autres facteurs influencent l'activité et la stabilité des électrocatalyseurs OER, notamment la nature de leurs oxydes. En effet, il a été observé que les oxydes d'iridium préparés par traitement thermique étaient plus stables et moins actifs que des oxydes formés électrochimiquement<sup>58, 135, 141</sup>. Cependant, la vitesse de dissolution des atomes d'iridium ne semble pas diminuer linéairement avec l'augmentation de la température de traitement thermique et il a été suggéré qu'une température comprise entre 400 et 500 °C permettait d'atteindre un bon compromis entre activité électrocatalytique et stabilité<sup>141</sup>.

Il n'existe pas à ce jour de protocole universel standardisé pour mesurer et déterminer l'activité électrocatalytique pour l'OER et la stabilité d'un électrocatalyseur comme c'est le cas pour l'ORR<sup>142-143</sup>. Cependant, de nombreux protocoles existent dans la littérature. McCrory *et al.* ont ainsi proposé un protocole complet incluant plusieurs techniques de caractérisation<sup>144</sup>. Après analyse de la composition de surface et de proche surface par XPS et détermination du rendement faradique par RRDE, les auteurs proposent de déterminer la surface électrochimiquement active par voltampérométrie cyclique (CV) et

spectroscopie d’impédance électrochimique (EIS). L’activité électrocatalytique est ensuite mesurée de trois manières différentes : par CV, par marches en potentiel et par marches en courant. Finalement, la stabilité de l’électrocatalyseur est déterminée grâce à un test à densité de courant constante. La **Figure I.10** illustre ces différentes étapes <sup>144</sup>.



**Figure I.10.** Protocole de caractérisation des électrocatalyseurs pour l’OER proposé par McCrory *et al.* Réimprimé à partir de la référence <sup>144</sup>.

Si le protocole décrit précédemment permet une analyse relativement complète, il met en jeu beaucoup de techniques expérimentales dont les résultats sont difficilement synthétisables en un marqueur unique, permettant une comparaison rapide des performances (activité/stabilité) entre différents électrocatalyseurs. Les auteurs proposent donc une représentation graphique avec en abscisse la surtension initiale à  $10 \text{ mA cm}^{-2}_{\text{geo}}$  (marqueur d’activité) et en ordonnée la surtension après 2 h à  $10 \text{ mA cm}^{-2}_{\text{geo}}$  (marqueur de stabilité). Chaque électrocatalyseur est représenté par un point sur ce graphique, la couleur des points étant fonction du facteur de rugosité et leur taille de la surface électrochimiquement active (ECSA) <sup>144</sup>. En se basant sur ce travail, Spöri *et al.* ont proposé un protocole pouvant être utilisé à la fois en système modèle en utilisant une électrode à disque tournant (RDE) et en système AME <sup>127</sup>. Ces auteurs ont de plus proposé une version simplifiée du graphique mis au point par McCrory *et al.* en représentant en

abscisse la surtension initiale à  $1 \text{ A cm}^{-2}_{\text{geo}}$  et en ordonnée la différence de surtension entre l'état initial et l'état final <sup>127</sup>. Spanos *et al.* ont mis en place une méthode couplant une cellule à flux, un capteur de dioxygène et un spectromètre d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) afin de déterminer les performances des électrocatalyseurs suivant six critères : deux critères d'activité et quatre critères de stabilité <sup>145</sup>. En présentant les résultats sous forme de diagramme de Kiviat, les auteurs proposent un moyen de catégoriser rapidement différents électrocatalyseurs selon leurs performances du point de vue de l'activité électrocatalytique et de leur stabilité (on rappelle cependant que les axes doivent être normés proportionnellement à l'importance de chaque critère pour ce type de diagramme). Afin de considérer un maximum de critères pouvant jouer sur l'activité et la stabilité des électrocatalyseurs tout en se passant de représentations graphiques multivariées, Kim *et al.* <sup>146</sup> ainsi que Geiger *et al.* <sup>104</sup> ont récemment proposé l'utilisation d'un marqueur d'activité et de stabilité unique nommé respectivement *Activity-Stability Factor* ou *S-number*. Geiger *et al.* définissent le *S-number* comme le rapport entre le nombre de moles de dioxygène produites et le nombre de moles d'iridium dissoutes <sup>104</sup> lors d'une électrolyse de l'eau tandis que Kim *et al.* considèrent le rapport entre la densité de courant de production de dioxygène et la densité de courant de dissolution estimée à partir d'une mesure ICP-MS pour calculer l'*Activity-Stability Factor* <sup>146</sup>. On note que l'*Activity-Stability Factor* varie avec la surtension et présente l'avantage de considérer toutes les espèces dissoutes comme marqueur de stabilité et non seulement l'iridium.

Les moyens de mesure de l'activité et de la stabilité des électrocatalyseurs permettent de définir les leviers d'action sur lesquels travailler afin de proposer des électrocatalyseurs encore plus performants. La partie qui suit est consacrée à la description des principales pistes explorées afin d'optimiser activité électrocatalytique et stabilité en OER.

### **I.3 Développement d'électrocatalyseurs actifs et stables**

#### **I.3.1 Vers de nouveaux alliages**

RuO<sub>2</sub> étant l'oxyde métallique le plus actif pour l'OER, la stabilisation de celui-ci par IrO<sub>2</sub> a été l'objet de nombreux travaux <sup>53-54, 57, 59-60, 63, 119, 134, 147-156</sup>. Cependant, il a été observé que la stabilité des oxydes mixtes IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> n'excède pas celle d'IrO<sub>2</sub> seul et leur activité ne surpasse pas celle de RuO<sub>2</sub> seul <sup>148</sup>. Cela a été vérifié par Audichon *et al.* ainsi que par Owe *et al.* : l'addition de IrO<sub>2</sub> dans une matrice RuO<sub>2</sub> diminue les

performances électrocatalytiques sans effet synergétique<sup>154</sup>, que l'on considère une solution solide ou un simple mélange physique des deux oxydes<sup>157</sup>. On note cependant que dans une autre étude, Audichon *et al.* avaient synthétisé un électrocatalyseur cœur-coquille avec un cœur riche en RuO<sub>2</sub> et une coquille riche en IrO<sub>2</sub> (RuO<sub>2</sub>@IrO<sub>2</sub>) présentant une activité électrocatalytique supérieure à RuO<sub>2</sub><sup>59</sup>. Les auteurs expliquent néanmoins ce phénomène par le nombre important de sites actifs accessibles. Au contraire, d'autres études suggèrent un effet synergétique entre RuO<sub>2</sub> et IrO<sub>2</sub><sup>53, 158</sup>. La stabilité d'alliages d'oxyde d'iridium et d'oxyde de ruthénium s'est également révélée intéressante en système PEM<sup>119, 159</sup>. Kasian *et al.* ont cependant montré par ICP-MS que des alliages d'oxyde d'iridium et d'oxyde de ruthénium en différentes proportions tendaient tous vers les performances électrocatalytiques d'IrO<sub>2</sub> seul en conditions d'électrolyse<sup>134</sup>. De plus, les auteurs ont observé une importante dissolution de l'oxyde de ruthénium, remettant en cause l'utilisation de ce dernier en tant qu'électrocatalyseur dans les anodes d'électrolyseurs PEM.

L'iridium et le ruthénium étant des métaux rares et chers, une méthode permettant de diminuer leur quantité consiste également à former des alliages avec d'autres métaux moins chers et plus disponibles. Ainsi, de nombreux travaux rapportent l'utilisation de nickel (Ni) dans la formulation d'électrocatalyseurs à base d'iridium ou de ruthénium<sup>107, 116, 160-170</sup>. Nong *et al.* ont synthétisé des nanoparticules d'iridium-nickel (IrNi) et ont obtenu, après corrosion sélective de la surface et oxydation électrochimique, une structure cœur-coquille IrNi@IrO<sub>x</sub><sup>162</sup>. Les auteurs ont montré que cet électrocatalyseur présentait une activité massique pour l'OER (rapportée à la masse de métal précieux) trois fois supérieure à celle d'un oxyde électrochimique d'iridium. Reier *et al.* ont déterminé en étudiant des films minces d'IrNi oxydés thermiquement qu'une composition initiale de 80 at. % Ni avant corrosion sélective des atomes de surface permettait d'obtenir une activité massique en OER optimale<sup>116</sup>. Pour des raisons de compensation de charge, la création de lacunes de Ni en surface entraînerait une augmentation de la concentration en groupements OH faiblement liés à l'oxyde métallique, expliquant l'augmentation de l'activité pour l'OER.

Outre le nickel, d'autres alliages avec l'iridium ont été étudiés, incluant notamment des éléments comme le titane<sup>171</sup>, l'étain<sup>171-173</sup>, l'antimoine<sup>174</sup>, le silicium<sup>175-176</sup>, le niobium<sup>177-178</sup>, le tantale<sup>179-180</sup>, le cobalt<sup>168, 181-183</sup>, le fer<sup>169-170, 184</sup>, le cuivre<sup>185-186</sup>, l'or<sup>114, 187</sup>, l'osmium<sup>146</sup> ou le strontium<sup>188-189</sup>. Cela dit, la plupart des études suggèrent que les

métaux non-nobles ne contribuent pas activement à l'activité pour l'OER<sup>9</sup>. Une stratégie permettant d'inclure ces métaux peu chers mais sujets à la dissolution dans des électrocatalyseurs pour l'OER est d'utiliser une structure cœur-coquille M@IrO<sub>x</sub> (avec M un métal non-noble). En effet, outre la composition des électrocatalyseurs, leur structuration est un point clé que nous abordons dans la partie suivante.

### I.3.2 Influence de la morphologie

L'étude de l'influence de la morphologie des électrocatalyseurs sur leur activité électrocatalytique passe très souvent par l'étude de surfaces modèles bien définies, comme c'est le cas des monocristaux<sup>190</sup>. Les surfaces monocristallines présentent un unique plan atomique pouvant être défini par les indices de Miller (hkl). Ainsi, en milieu alcalin, les surfaces (100) d'IrO<sub>2</sub> et RuO<sub>2</sub> sont plus actives pour l'OER que les surfaces (110)<sup>191</sup> et l'activité pour l'OER de SrRuO<sub>3</sub> décroît suivant l'ordre (111) > (110) > (001)<sup>192</sup>. Dans le cas de l'iridium, Danilovic *et al.* ont montré que les surfaces Ir(111), les plus compactes étaient moins actives que des électrodes Ir polycristallines<sup>58</sup>. Cela a été confirmé par Özer *et al.*, qui ont montré que l'activité OER supérieure des facettes Ir(110) vis-à-vis des facettes Ir(111) pouvait s'expliquer par leur surface plus ouverte et donc plus accessible<sup>193</sup>. Cependant, après quelques cycles en potentiel dans la région de l'OER, les auteurs ont observé que les activités électrocatalytiques des deux surfaces tendaient vers des valeurs similaires. En effet, la formation d'une couche d'oxyde lors de l'OER rend difficile la corrélation entre arrangement atomique et activité pour l'OER<sup>36</sup>. D'un point de vue général, l'augmentation du rapport surface/volume est désirée en catalyse thermique et en électrocatalyse afin de maximiser la surface active tout en diminuant la quantité de métal utilisé. De nombreuses structures ont été développées afin d'améliorer l'activité électrocatalytique pour l'OER : des films minces<sup>116-117, 166, 194-196</sup> et mésoporeux<sup>197-199</sup>, des micro et nanofibres<sup>114, 168, 187, 200</sup>, des aérogels<sup>201-204</sup>, des structures cœur-coquille<sup>107, 153, 161-162, 184, 205</sup>, des nanocubes<sup>206</sup>, des nanofleurs<sup>207</sup>, des nanofeuillets<sup>167, 208</sup>, des particules creuses<sup>209</sup>, et des nanoparticules<sup>86, 185, 210-211</sup>. L'utilisation de nanoparticules est particulièrement intéressante : ces dernières permettent la diminution de quantité de métal précieux (iridium, ruthénium...) tout en augmentant le nombre de sites actifs. Il a été montré dans le cas de RuO<sub>2</sub> que la diminution de la taille des particules augmentait l'activité pour l'OER<sup>212-214</sup>, avec un maximum d'activité massique autour de 3-5 nm<sup>215</sup>. Cela suggère que les sites actifs sont majoritairement présents sur les arêtes séparant les terrasses<sup>50</sup>. De plus, l'activité massique pour l'OER

diminue avec l’augmentation de la taille de particules et l’augmentation de la cristallinité dans le cas de particules d’IrO<sub>2</sub><sup>64</sup>. L’utilisation de particules de taille nanométrique nécessite très souvent l’emploi de matériaux supports sur lesquels les déposer<sup>11, 36, 127</sup>. En effet, ces matériaux permettent d’assurer une distribution homogène des nanoparticules et ainsi d’éviter les phénomènes d’agglomération tout en augmentant la conductivité électronique. Le choix de matériaux supports stables dans les conditions de l’OER est primordial afin d’assurer la durabilité des électrocatalyseurs. Dans la partie qui suit, nous passons rapidement en revue différents matériaux supports utilisés en OER.

### I.3.3 Vers de nouveaux matériaux supports

Les matériaux supports les plus utilisés dans les piles à combustibles sont des particules de carbone (C)<sup>216</sup>. En effet, de par leur abondance, faible coût, importante surface développée (252 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> pour le Vulcan<sup>®</sup> XC-72 et 1454 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> pour le Ketjenblack<sup>®</sup> 600 JD) et relativement bonne conductivité électronique (environ 4 S cm<sup>-1</sup> pour le Vulcan<sup>®</sup> XC-72), le carbone est un matériau de choix en tant que support de nanoparticules pour application en pile à combustible. Cependant, du fait des conditions acides et oxydantes d’une anode d’électrolyseur PEM ( $E > 1,40$  V vs. RHE,  $pH \sim 2$ , présence d’eau et de dioxygène), les matériaux carbonés se corrodent rapidement, rendant leur utilisation impossible dans les électrolyseurs PEM<sup>9, 217</sup>. La corrosion des supports carbonés peut de plus engendrer un détachement des nanoparticules métalliques<sup>218</sup>. D’autres matériaux plus résistants à la corrosion peuvent être utilisés, comme des carbures métalliques (TiC<sup>194, 219-220</sup>, TaC<sup>221-222</sup>), des céramiques réfractaires (SiC<sup>223</sup>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>221</sup>) ou encore des oxydes métalliques comme par exemple le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub><sup>117</sup>. Ce dernier est néanmoins un semi-conducteur<sup>224</sup>. Par l’adjonction d’éléments dopants, il est possible d’améliorer la conductivité électronique des oxydes métalliques et ainsi d’assurer une meilleure utilisation des nanoparticules dispersées à leur surface. Différents oxydes métalliques et éléments dopants ont été étudiés, comme par exemple le TiO<sub>2</sub> dopé au niobium<sup>60, 177</sup>, et le dioxyde d’étain dopé à l’antimoine (SnO<sub>2</sub>:Sb, noté ATO)<sup>162, 225-227</sup> ou au tantale (SnO<sub>2</sub>:Ta, noté TaTO)<sup>228-229</sup>. Afin de présenter une surface développée relativement élevée, ces matériaux peuvent de plus être formulés sous forme d’aérogels<sup>230</sup>. Oh *et al.* ont postulé que la présence d’interactions fortes entre des particules d’iridium et des particules d’ATO permettrait de stabiliser l’iridium à la surface de l’ATO et ainsi améliorer la stabilité en OER par rapport à un électrocatalyseur IrO<sub>x</sub>/C<sup>225</sup>. Cependant, ces matériaux supports alternatifs au carbone présentent de nouveaux mécanismes de

dégradation suivant les potentiels appliqués. Dans le cas de l’ATO, Cognard *et al.* ont montré par analyse dispersive en énergie (EDS) et XPS la formation d’une couche riche en Sn et pauvre en Sb à la surface des particules d’ATO après un test de stabilité entre 1,0 et 1,5 V *vs.* RHE <sup>227</sup>, indiquant la dissolution de l’élément dopant. Geiger *et al.* ont confirmé ces résultats en mesurant la dissolution de l’ATO *in situ* par ICP-MS lors de balayages en potentiel entre -0,6 et 2,0 V *vs.* RHE <sup>231</sup>. Les auteurs ont de plus mis en évidence d’importants pics de dissolution de l’étain lors des balayages cathodiques. Les domaines de stabilité en potentiel de l’étain et de l’antimoine ont ainsi été empiriquement définis : -0,29 V *vs.* RHE < E < 1,45 V *vs.* RHE pour l’étain et 0,36 V *vs.* RHE < E < 1,1 V *vs.* RHE pour l’antimoine. On notera que la dissolution des éléments composant l’ATO dans la région de potentiel de l’OER exacerbe la perte d’iridium par détachement. L’utilisation de matériaux non-supportés <sup>66, 113, 209</sup> semble rester l’alternative la plus viable afin de limiter la dégradation des électrocatalyseurs lors de l’OER, bien que cette solution présente l’inconvénient majeur d’utiliser une quantité importante de métaux précieux.

#### I.4 Objectifs de la thèse

Nous avons vu dans ce premier chapitre la nécessité du développement de moyens de production de dihydrogène décarbonés et de l’intégration d’énergies renouvelables au réseau électrique <sup>14</sup>. Dans cette optique, le développement et l’optimisation des électrolyseurs de l’eau sont nécessaires <sup>10, 232</sup>. L’électrolyse alcaline, technologie la plus développée industriellement, présente des limites notamment au niveau de la faible densité de courant maximale accessible (0,6 A cm<sup>-2</sup><sub>geo</sub>) et de son incapacité à fonctionner à haute pression, rendant ce système encombrant <sup>9</sup>. Les électrolyseurs à membrane échangeuse de protons (PEM) présentent l’avantage de mettre en œuvre un électrolyte polymère permettant d’atteindre des densités de courant plus élevées (2 A cm<sup>-2</sup><sub>geo</sub>) tout en proposant un système compact pouvant gérer des appels de puissance importants et pouvant pressuriser le dihydrogène <sup>9</sup>. Cependant, cette technologie possède encore un coût élevé rendant difficile sa compétitivité avec les moyens traditionnels de production de dihydrogène (vaporeformage d’hydrocarbures comme le *steam methane reforming* <sup>9, 20</sup>). Un levier permettant d’abaisser le coût de l’électrolyse PEM est l’optimisation de la couche catalytique <sup>233</sup>. En effet, l’électrocatalyseur actuellement utilisé à l’anode des électrolyseurs PEM afin de catalyser la cinétique de la réaction de dégagement de l’oxygène (OER) est le dioxyde d’iridium (IrO<sub>2</sub>) <sup>61</sup>, oxyde métallique peu abondant et cher <sup>9, 234</sup>. L’utilisation d’iridium sous forme de nanoparticules permet d’améliorer

l’efficacité de l’électrocatalyse de l’OER tout en diminuant la quantité de métal précieux. Cependant, des problèmes de stabilité des électrocatalyseurs subsistent à cause de l’environnement agressif en conditions OER ( $pH < 2$ ,  $T = 60-80\text{ °C}$ ,  $E > 1,48\text{ V vs. RHE}$ ), entraînant notamment la dissolution des nanoparticules d’iridium<sup>56</sup> et la dégradation des matériaux pouvant être utilisés pour les supporter<sup>227</sup>. De plus, la nature des sites actifs en OER lors de l’utilisation d’électrocatalyseurs à base d’iridium est toujours discutée et plusieurs mécanismes réactionnels différents ont été proposés. La détermination des facteurs d’activité et des mécanismes de dégradation des électrocatalyseurs à base d’iridium en conditions OER sont donc des enjeux cruciaux afin de développer des électrocatalyseurs de dégagement d’oxygène actifs et stables.

Après avoir présenté les différentes techniques expérimentales et protocoles utilisés dans cette étude (**Chapitre II**), nous étudierons dans le **Chapitre III** les mécanismes de dégradation de quatre électrocatalyseurs à base d’iridium lors de l’OER à travers un test de dégradation accéléré. En rapprochant les observations concernant l’évolution morphologique par microscopie électronique en transmission à localisation identique et l’évolution compositionnelle par spectroscopie photoélectronique X, nous proposerons un modèle permettant de déterminer la nature des oxydes d’iridium intrinsèquement actifs en OER.

Le **Chapitre IV** sera consacré à l’étude de la stabilité d’une bibliothèque de matériaux composée de différentes classes d’électrocatalyseurs (supportés sur noir de carbone, supportés sur oxydes métalliques et non-supportés) en conditions OER. Par observation de l’évolution de l’activité électrocatalytique à travers plusieurs tests de vieillissement accélérés et grâce à la mesure de la quantité d’atomes d’iridium dissoute par ICP-MS, nous proposerons un classement des électrocatalyseurs selon un critère combinant performance électrocatalytique et stabilité afin de déterminer quels sont les matériaux les plus prometteurs en vue d’une intégration en AME.

Les études menées dans les deux chapitres précédents étant effectuées à l’échelle laboratoire, il conviendrait de vérifier ces observations à un stade de développement plus avancé comme celui de l’AME. L’objet du **Chapitre V** sera donc d’étudier les mécanismes de dégradation ayant lieu sur un AME commercial après différents régimes de fonctionnement (statique et dynamique). Cette étude permettra de confronter les résultats obtenus en système modèle avec ceux obtenus sur un système plus proche d’un fonctionnement industriel.

# **Chapitre II : Méthodes et protocoles expérimentaux**



## II.1 Synthèse des électrocatalyseurs

### II.1.1 Électrocatalyseurs de référence

Des électrocatalyseurs de référence ont été achetés et utilisés sans traitement supplémentaire afin de comparer leurs performances à celles des électrocatalyseurs synthétisés dans cette étude : des nanoparticules d'iridium supportées sur Vulcan<sup>®</sup> XC-72 à 20 % massique en Ir (20 wt. % Ir/C, Premetek, noté Ir/C comm.) et des particules de dioxyde d'iridium non-supportées (IrO<sub>2</sub>, 99.99 % *trace metals basis*, Alfa Aesar, noté IrO<sub>2</sub> comm.).

### II.1.2 Synthèse des matériaux supports : SnO<sub>2</sub>:Sb (ATO) et SnO<sub>2</sub>:Ta (TaTO)

Les oxydes métalliques dopés sous forme d'aérogels utilisés en tant que matériaux supports ont été synthétisés à l'École des Mines ParisTech à Sophia Antipolis par Lluís Sola-Hernandez selon un protocole précédemment décrit dans la littérature<sup>227, 235</sup>.

Pour la synthèse des aérogels de dioxyde d'étain dopés à l'antimoine (SnO<sub>2</sub>:Sb, noté ATO), une solution contenant de l'isopropoxyde d'étain (Sn[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>, Alfa Aesar, 99 % *metals basis*) et de l'isopropoxyde d'antimoine (Sb[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>, Alfa Aesar, 99.9 % *trace metals basis*) dans de l'isopropanol (iPrOH, Acros Organics, 99.5 %) a été préparée à température ambiante sous agitation magnétique. Les alcoxydes d'étain (Sn) et d'antimoine (Sb) ont été ajoutés dans des proportions permettant d'atteindre un taux de dopage nominal de 10 at. % en Sb. Après ajout goutte à goutte d'une solution contenant de l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>, Alfa Aesar, 2N) et de l'isopropanol (HNO<sub>3</sub>/Sn = 0,072 mol/mol), un gel est rapidement formé. Ce gel a ensuite été rincé trois fois à l'isopropanol et vieilli pendant 72 h dans l'isopropanol à température ambiante. Le gel a ensuite été séché sous CO<sub>2</sub> en conditions supercritiques ( $P = 80$  bar,  $T = 40$  °C) pour former un aérogel. Ce dernier a finalement été calciné pendant 5 h à 600 °C sous air.

La synthèse des aérogels de dioxyde d'étain dopés au tantale (SnO<sub>2</sub>:Ta, noté TaTO) a été effectuée suivant la même procédure que décrite dans le paragraphe précédent mais en remplaçant l'isopropoxyde d'antimoine par de l'isopropoxyde de tantale (Ta[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>5</sub>, Acros Organics). Les alcoxydes d'étain et de tantale (Ta) ont été ajoutés dans des proportions permettant d'atteindre des taux de dopages nominaux de 2,5 at. % ou de 5 at. % en Ta (ces matériaux étant par la suite notés respectivement TaTO-2,5% et TaTO-5%).

La synthèse des aérogels de dioxyde d'étain dopés à l'antimoine en milieu basique (noté ATO-B) a été effectuée suivant la même procédure que pour la synthèse d'ATO en remplaçant l'acide nitrique par de la soude (NaOH,  $\geq 98\%$ , *pellets*, Sigma-Aldrich) dans des proportions NaOH/Sn = 0,072 mol/mol.

Des nanofibres de dioxyde d'étain dopé à l'antimoine (notées ATO-NFS) ont été synthétisées à l'Institut Charles Gerhardt Montpellier par le groupe de Sara Cavaliere selon le protocole décrit dans la référence<sup>236</sup>. 0,1 g de SbCl<sub>3</sub> (99 %, Sigma-Aldrich), 0,78 g de SnCl<sub>2</sub> (98 %, Sigma-Aldrich) et 0,8 g de polyvinylpyrrolidone (PVP, Sigma-Aldrich) ont été ajoutés à une solution 9:5 en volume d'éthanol (99,8 %, Fluka):N,N-diméthylformamide (DMF, 98 % min., Fluka) de manière à obtenir un taux de dopage en Sb de 10 at. %. Après agitation pendant une nuit, la solution a été électrofilée à température ambiante avec un filtre rotatif (Linari Biomedical) avec une tension de 15 kV, une distance aiguille-collecteur de 10 cm et un débit de 0,3 ml h<sup>-1</sup>. Les fibres obtenues ont finalement été calcinées à 600 °C pendant 4 h, la montée en température de de l'ambiante à 600°C ayant été réalisée avec une rampe de 5 °C min<sup>-1</sup>.

### II.1.3 Synthèse et déposition des nanoparticules d'oxyde d'iridium

La synthèse utilisée pour synthétiser les NPs d'Ir partiellement oxydées (IrO<sub>x</sub>) est adaptée de la méthode polyol<sup>227, 237-238</sup>. Elle consiste dans une première partie à réduire un sel métallique en présence d'un polyol (éthylène glycol, EG), jouant à la fois le rôle de solvant et d'agent réducteur. En chauffant le mélange, le sel se réduit et forme des nanoparticules métalliques (ou partiellement oxydées suivant la nature du sel). Dans une deuxième partie, un matériau support peut être ajouté aux NPs. Afin d'assurer une bonne interaction entre les NPs et le support, une méthode efficace repose sur la création d'interactions électrostatiques fortes entre ces deux matériaux en faisant varier le *pH* en dessous du point de charge nulle (PZC) afin de charger positivement le support, ce qui permet l'adsorption des NPs chargées négativement<sup>239</sup>.

Une suspension colloïdale de NPs d'IrO<sub>x</sub> a été synthétisée par réduction d'hexachloroiridate de dihydrogène hydraté (H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>.xH<sub>2</sub>O, 99 %, Alfa Aesar) en présence d'éthylène glycol (EG, Rotipuran  $\geq 99.9\%$ , Roth). Une synthèse typique consiste à dissoudre du H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>.xH<sub>2</sub>O dans de l'eau ultrapure (Millipore, 18,2 MΩ cm, *total organic compounds* < 3 ppb) de manière à obtenir une solution de concentration 6,95 gr l<sup>-1</sup>. 2,876 ml de cette solution ont ensuite été ajoutés à 40 ml d'EG et 20 ml d'eau

ultrapure sous agitation magnétique. Une solution de 0,5 M NaOH (Suprapur 99,99%, Merck) diluée dans un mélange 1:1 en volume d'H<sub>2</sub>O:EG a ensuite été ajoutée goutte à goutte jusqu'à obtenir un *pH* d'environ 12. Après chauffage à reflux de la solution sous argon à 160 °C pendant 3 h sous agitation magnétique, une suspension colloïdale de NPs d'IrO<sub>x</sub> est obtenue. Cette solution est refroidie sous air à température ambiante tout en maintenant l'agitation magnétique. Dans un deuxième temps, un matériau support a été ajouté à la solution de NPs d'IrO<sub>x</sub> suivant le protocole qui suit. 80 mg de matériau support ont été dispersés dans 40 ml d'un mélange 1:1 en volume d'H<sub>2</sub>O:EG et ajoutés à la suspension de NPs d'IrO<sub>x</sub> de manière à obtenir une fraction massique nominale de 20 wt.% Ir. Le *pH* a ensuite été ajusté autour de 2-3 en ajoutant goutte à goutte une solution de 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Suprapur 96%, Merck) diluée dans un mélange 1:1 en volume d'H<sub>2</sub>O:EG. La solution a finalement été agitée pendant 20 h avant d'être filtrée, rincée plusieurs fois à l'eau ultrapure et séchée sous air à 110 °C. L'électrocatalyseur ainsi obtenu a été broyé dans un mortier en agate avant utilisation. Dans toute cette étude, nous avons utilisé les matériaux suivants en tant que matériaux supports : Vulcan<sup>®</sup> XC-72, ATO, ATO-NFS, ATO-B, TaTO-2,5%, TaTO-5% et IrO<sub>2</sub> comm. ; les électrocatalyseurs ainsi synthétisés sont notés respectivement IrO<sub>x</sub>/C, IrO<sub>x</sub>/ATO, IrO<sub>x</sub>/ATO-NFS, IrO<sub>x</sub>/ATO-B, IrO<sub>x</sub>/TaTO-2,5%, IrO<sub>x</sub>/TaTO-5% et IrO<sub>x</sub>/IrO<sub>2</sub> comm.

#### II.1.4 Synthèse des électrocatalyseurs non-supportés

L'électrocatalyseur IrO<sub>2</sub> comm. présenté en section II.1.1 a été traité thermiquement à 800 °C dans le cadre d'une mesure de diffractométrie des rayons X (XRD) *in situ* en température, décrite en section II.2.3. Le matériau cristallin ainsi obtenu est noté IrO<sub>2</sub> comm.-800°C.

L'électrocatalyseur IrO<sub>x</sub>/C présenté en section II.1.2 a été traité thermiquement dans un four à moufles à 600 °C sous air pendant 1 h. L'oxydation du Vulcan<sup>®</sup> observée à partir de 600 °C<sup>240</sup> et la perte de masse calculée de 88 wt. % nous indiquent que la poudre ainsi obtenue est composée très majoritairement d'IrO<sub>x</sub> avec un résidu possible de carbone. Ce matériau est noté IrO<sub>x</sub>/C-600°C.

Des particules creuses d'IrO<sub>2</sub> ont été synthétisées par Jennifer Peron au Laboratoire Interfaces Traitements Organisation et Dynamique des Systèmes suivant le protocole décrit dans la référence<sup>209</sup>. 1 g de IrCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O (98 %, Alfa Aesar) a été hydrolysé dans 27 ml d'eau sous agitation pendant 30 min. Une dispersion aqueuse contenant 11 wt. %

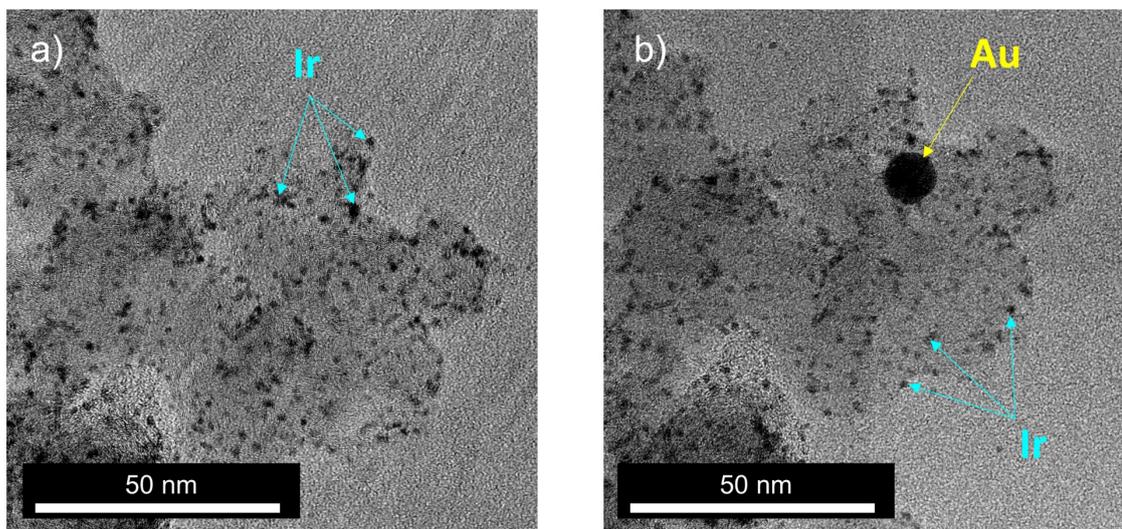
de billes de polyméthacrylate de méthyle de 300 nm de diamètre (PMMA, synthétisées par polymérisation radicalaire suivant le protocole décrit en <sup>241</sup>) a ensuite été ajoutée à la solution de manière à obtenir un rapport polymère/précurseur métallique de 33 wt. %. Après 10 min d'agitation, la solution a été atomisée à 220 °C à un débit de 5 ml min<sup>-1</sup> grâce à un atomiseur (B-290, Büchi). La poudre ainsi obtenue a été calcinée sous air pendant 15 min à 400, 450, 500 ou 800 °C (température de rampe : 2 °C min<sup>-1</sup>) et les électrocatalyseurs ainsi synthétisés sont notés respectivement IrO<sub>2</sub> hollow-400°C, IrO<sub>2</sub> hollow-450°C, IrO<sub>2</sub> hollow-500°C et IrO<sub>2</sub> hollow-800°C.

## II.2 Caractérisations physico-chimiques

### II.2.1 Microscopie électronique en transmission (TEM), à localisation identique (IL-TEM) et à haute résolution (HRTEM)

Les électrocatalyseurs étudiés ont été imagés par microscopie électronique en transmission (TEM). Une différence de potentiel imposée entre une source et une anode produit un faisceau d'électrons qui, après avoir été focalisé par des lentilles, interagit avec l'échantillon. L'analyse des électrons traversant l'échantillon (électrons « transmis ») permet de reconstituer une image. Les analyses TEM et EDS ont été effectuées à l'aide d'un JEOL 2010 possédant une tension d'accélération de 200 kV et une résolution point à point de 0,19 nm.

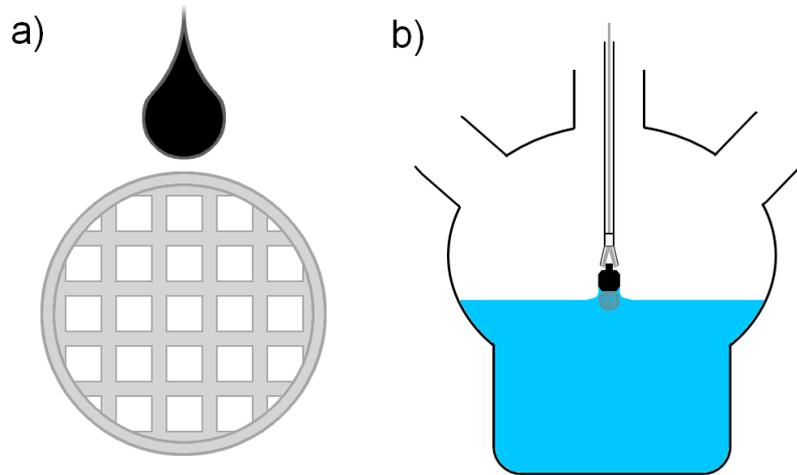
La microscopie électronique en transmission à localisation identique (IL-TEM) a été utilisée afin d'imager les mêmes zones d'un échantillon avant et après plusieurs stades d'un test de vieillissement accéléré (AST). Comme pour une analyse TEM, les échantillons sont préparés en déposant les électrocatalyseurs sur un porte-échantillon se présentant sous forme d'une grille que l'on appelle « grille TEM ». Ces grilles TEM peuvent être produites à partir de différents matériaux. Ainsi, pour une analyse TEM classique, on utilisera des grilles TEM en cuivre possédant un maillage en dentelle de carbone (Cu, 200 *mesh*, Ted Pella). Pour une analyse IL-TEM, des grilles en or possédant un maillage en dentelle de carbone stabilisé par un film de carbone sont classiquement utilisées (Au, 300 *mesh*, Ted Pella). Cependant, il a été montré par Schlögl *et al.* qu'au-delà de 1,40 V *vs.* RHE, l'or de la grille TEM pouvait se dissoudre et se redéposer sur l'électrocatalyseur <sup>242</sup>. La **Figure II.1** présente des images IL-TEM qui confirment cette observation : l'or de la grille s'est redéposé sur l'électrocatalyseur IrO<sub>x</sub>/C après 50 cycles entre 1,20 et 1,60 V *vs.* RHE.



**Figure II.1.** Images IL-TEM d'un électrocatalyseur IrO<sub>x</sub>/C déposé sur une grille TEM en or a) après 5 cycles et b) après 50 cycles entre 1,20 et 1,60 V vs. RHE. Les particules d'iridium sont indiquées avec des flèches bleues et la particule d'or provenant de la dissolution/redépôt de l'or de la grille TEM est indiquée par une flèche jaune (composition des particules déterminée par EDS). Solution d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M saturée en argon, 5 mV s<sup>-1</sup>, 25 °C.

Afin de pouvoir imager correctement la dégradation des électrocatalyseurs en IL-TEM en conditions OER, nous avons donc utilisé des grilles TEM en titane (Ti, 300 *mesh*, Ted Pella et Ti, 400 *mesh*, *pure carbon film*, Ted Pella). En effet, comme décrit dans la section I.1.3, le titane est un matériau communément utilisé dans les électrolyseurs de l'eau car il est relativement résistant à la corrosion<sup>70</sup>. La préparation des échantillons à analyser en IL-TEM est décrite dans ce qui suit. Après nettoyage de la grille TEM à l'isopropanol, une goutte d'encre catalytique contenant l'électrocatalyseur à imager y est déposée (la formulation de l'encre est détaillée en section II.3.1). On image ensuite l'électrocatalyseur à l'état initial par une analyse TEM et on repère les zones observées à l'aide du quadrillage de la grille afin de pouvoir les retrouver après vieillissement. On procède ensuite au lancement d'un test de dégradation dans une cellule électrochimique, la grille TEM étant l'électrode de travail (le montage expérimental de la cellule électrochimique est décrit plus en détails dans la section II.3.2). Pour cela, la grille TEM est insérée entre deux pinces en carbone vitreux, ces pinces étant elles même pincées par une pince crocodile en métal (elles-mêmes recouvertes de polytetrafluoroéthylène pour empêcher leur corrosion) et la grille est plongée dans l'électrolyte de manière à être entièrement recouverte tout en limitant au maximum l'immersion des pinces en carbone vitreux. La

Figure II.2 présente de façon schématique la mise en place de la grille TEM dans la cellule électrochimique.



**Figure II.2.** Représentation schématique a) de la préparation et b) de la mise en place d'une grille TEM dans une cellule électrochimique pour analyse IL-TEM. a) Une goutte d'encre contenant l'électrocatalyseur à imager est déposée sur une grille TEM en titane. b) La grille est placée entre deux pinces en carbone vitreux maintenues par une pince crocodile et est insérée dans une cellule électrochimique en tant qu'électrode de travail (montage complet décrit en section II.3.2).

Après le test de dégradation, la grille TEM est récupérée et les zones précédemment observées sont à nouveau imagées. Le dénombrement des particules et la mesure de leur diamètre apparent moyen sont alors des paramètres de choix pour déterminer les mécanismes de dégradation majoritaires (dissolution/redépôt, détachement, coalescence, agglomération des nanoparticules, corrosion du support...). Les distributions de taille de particules ont été réalisées à l'aide du logiciel ImageJ. Le diamètre de Feret (diamètre apparent d'une particule en trois dimensions à partir d'une image en deux dimensions) a été calculé comme étant la moyenne des diamètres de Feret minimum et maximum. Le diamètre de Feret moyen a été déterminé en utilisant l'Équation II.1 :

$$\bar{d}_n = \frac{\sum_i n_i d_i}{\sum_i n_i} \quad \text{Équation II.1}$$

Le pourcentage de surface électrochimiquement active perdue entre deux étapes du test de dégradation (notées par exemple A et B) a été déterminé en utilisant l'Équation II.2 :

$$\%_{lost} = \frac{\pi \times \bar{d}_{s(A)}^2 \times nb_{particles(A)} - \pi \times \bar{d}_{s(B)}^2 \times nb_{particles(B)}}{\pi \times \bar{d}_{s(A)}^2 \times nb_{particles(A)}} \quad \text{Équation II.2}$$

avec  $\bar{d}_s = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2}$  et  $\pi \times \bar{d}_s^2 \times nb_{particles}$  la surface totale des nanoparticules comptées.

Des observations complémentaires en microscopie électronique en transmission à haute-résolution (HRTEM) ont été effectuées par Mimoun Aouine à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon. Les images ont été enregistrées en mode haut vide en utilisant un ETEM FEI Titan G2 corrigé de l'aberration de sphéricité au niveau de l'objectif avec une tension d'accélération de 300 kV et une résolution maximale de 1 Å.

### II.2.2 Microscopie électronique à balayage (SEM)

Les échantillons provenant d'AME ont été imagés par microscopie électronique à balayage (SEM). Comme en TEM, un faisceau d'électrons (appelés « électrons primaires ») est utilisé pour irradier l'échantillon. Une partie des électrons primaires peut ioniser les atomes composant l'échantillon : les électrons ainsi éjectés sont appelés « électrons secondaires ». Ces électrons ont une faible énergie cinétique et proviennent des couches externes de l'échantillon ; leur détection permet ainsi de reconstituer la topographie de l'échantillon. Les électrons primaires peuvent aussi simplement traverser le nuage électronique des atomes composant l'échantillon sans les ioniser : ces électrons sont appelés « électrons rétrodiffusés ». Ces électrons ont une énergie cinétique importante, proche de la tension d'accélération, et sont sensibles au numéro atomique et donc à la masse des atomes de l'échantillon ; leur détection permet de reconstituer un contraste de phase, les éléments les plus lourds apparaissant plus clairs que les éléments légers. Il est de même possible que les électrons primaires éjectent des électrons provenant des couches internes des atomes de l'échantillon. La désexcitation d'un électron d'une couche externe remplissant la lacune électronique de la couche interne engendre l'émission de rayons X. L'analyse de ces rayons X nous renseigne sur la composition chimique de l'échantillon : c'est le principe de l'EDS. Les analyses SEM et EDS ont été effectuées par Rachel Martin en utilisant un Carl Zeiss AG - ULTRA 55 fonctionnant à une tension d'accélération de 15 kV.

### II.2.3 Diffraction des rayons X (XRD)

La cristallinité des électrocatalyseurs a été étudiée par XRD. Si l'échantillon analysé est cristallisé, les atomes sont arrangés suivant un réseau cristallin. La distance entre deux plans atomiques de ce réseau, appelée distance interréticulaire, est notée  $d_{hkl}$  avec (hkl) les indices de Miller. Lors d'une analyse XRD, une source de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  provenant d'une cible en cuivre irradie l'échantillon avec un certain angle  $\theta$ . Pendant l'analyse, l'émetteur et le détecteur se déplacent autour de l'échantillon de manière à faire varier l'angle incident des rayons X,  $\theta$ . Les conditions de diffraction sont définies par la loi de Bragg (Équation II.3) :

$$\text{Loi de Bragg} \qquad n_{\text{diff}} \lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta) \qquad \text{Équation II.3}$$

avec  $n_{\text{diff}}$  l'ordre de diffraction. Si les conditions de Bragg sont réunies, les rayons X interfèrent et peuvent être détectés par le détecteur. L'intensité du signal reçu par le détecteur peut être représentée en fonction de l'angle incident  $\theta$ , faisant apparaître des pics de diffraction : cette représentation est appelée diffractogramme. L'analyse des diffractogrammes par la formule de Scherrer (Équation II.4) permet de déterminer la taille moyenne des cristallites  $\bar{d}_{\text{XRD}}$  de l'échantillon analysé.

$$\text{Formule de Scherrer} \qquad \bar{d}_{\text{XRD}} = \frac{k\lambda}{\sqrt{H^2 - s^2} \cos(\theta)} \qquad \text{Équation II.4}$$

avec  $k = 0,89$  le facteur de correction,  $H$  la largeur du pic de diffraction à mi-hauteur et  $s$  la largeur instrumentale. Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées par Thierry Encinas en mode  $\theta$ - $2\theta$  avec un PANalytical X'Pert PRO MDP utilisant une source de radiation de longueur d'onde  $\lambda = 0,15419$  nm, correspondant à la raie  $K_{\alpha}$  du cuivre. Les données de diffraction ont été collectées à une vitesse angulaire constante de  $0,1 \text{ } ^{\circ} \text{ min}^{-1}$  sur la gamme  $2\theta = 8\text{-}140 \text{ } ^{\circ}$ . Des mesures XRD *in situ* à hautes températures ont été effectuées en utilisant une chambre chauffante HTK 1200N (Anton Paar) avec un ajustement automatique en z.

### II.2.4 Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS)

Les électrolytes utilisés durant les AST (décrits section II.3.5) ont été analysés par ICP-MS par Dr. Sofyane Abbou afin de déterminer la quantité d'iridium dissoute pendant le test. Une torche à plasma par induction est utilisée afin de former un plasma.

L'échantillon à analyser est nébulisé dans la torche afin que les atomes le constituant s'ionisent. Un spectromètre de masse analyse ensuite les ions du plasma, permettant de détecter des éléments avec une précision de l'ordre du centième de ppb ( $0,01 \mu\text{g l}^{-1}$ ). 10 ml d'électrolyte ont été prélevés de la cellule électrochimique pour analyse à la fin d'un AST. Dans le cas de prélèvements successifs à plusieurs étapes d'un même AST (test potentiodynamique), 10 ml d'électrolyte frais sont ajoutés après le prélèvement avant de poursuivre l'AST, de manière à conserver un volume constant de 100 ml d'électrolyte. Les dilutions successives ainsi engendrées sont prises en compte dans le calcul des concentrations d'iridium. Les échantillons ont ensuite été dilués deux fois avant d'être analysés par un PerkinElmer NexION 2000. Une solution d' $^{115}\text{In}$  à  $5 \mu\text{g l}^{-1}$  a été utilisée en tant que référence interne pour la détection d' $^{193}\text{Ir}$ . Cinq solutions standard de concentration en iridium de 0,01, 0,05, 0,1, 0,2 et  $0,5 \mu\text{g l}^{-1}$  ont été utilisées pour la calibration.

### II.2.5 Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

L'état d'oxydation de l'iridium composant les électrocatalyseurs a été déterminé par XPS. Des rayons X monochromatiques (de fréquence de radiation  $\nu$  ( $\text{s}^{-1}$ ) fixée et donc d'énergie  $h\nu$  fixe (avec  $h$  la constante de Planck environ égale à  $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$ )) irradiant l'échantillon, ce qui provoque l'éjection des électrons des couches de cœur des atomes présents jusque dans les 10 premiers nanomètres d'épaisseur de l'échantillon suivant sa nature. Ces électrons ainsi éjectés ont une énergie cinétique  $E_c$  (J) et sont appelés « photoélectrons ». D'après la loi de conservation de l'énergie, l'énergie de liaison de l'électron  $E_L$  (J) peut être exprimée selon l'Équation II.5 :

$$E_L = h\nu - E_c \quad \text{Équation II.5}$$

Comme l'énergie des photons X provenant de la source est connue, la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons permet de remonter simplement à l'énergie de liaison des électrons. Les analyses XPS ont été réalisées par Dr. Grégory Berthomé ou Vincent Martin à l'aide d'un spectromètre Thermo Scientific K-alpha fonctionnant grâce à une source de rayons X monochromatique Al d'énergie  $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$  et un diamètre de zone d'analyse de  $400 \mu\text{m}$ . Une énergie de passage de  $30 \text{ eV}$  a été utilisée pour enregistrer les spectres des niveaux de cœur, et de  $100 \text{ eV}$  pour enregistrer les spectres de survol. Tous les spectres ont été acquis en utilisant un canon à électrons afin de compenser les

éventuels effets d'accumulation de charges positives pendant les mesures. Les spectres ainsi obtenus ont été ajustés à l'aide du logiciel Thermo Scientific™ Advantage.

## II.3 Caractérisations électrochimiques

### II.3.1 Formulation des encres catalytiques

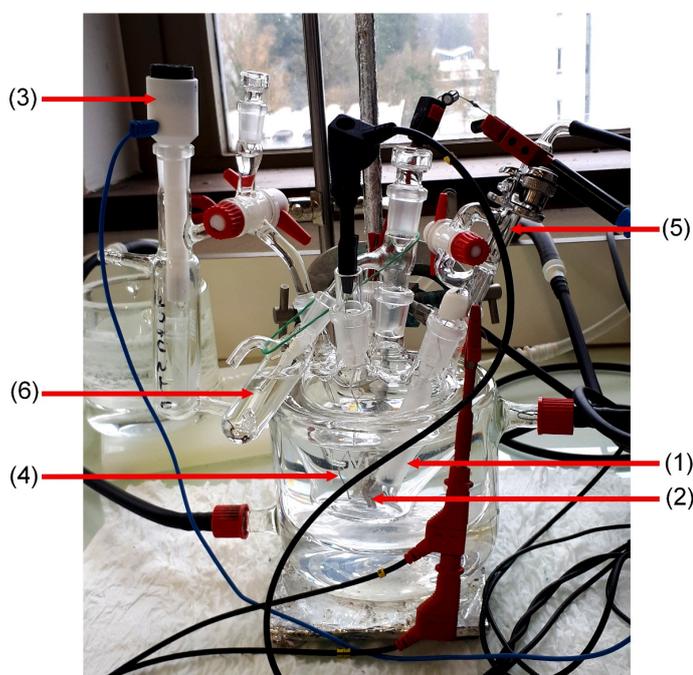
Les électrocatalyseurs utilisés dans cette étude se présentant sous forme de poudres, il est nécessaire de formuler des encres les contenant afin de l'appliquer sur une électrode nous servant d'anode. Ces encres sont appelées « encres catalytiques ». L'optimisation de la formulation de ces encres est primordiale afin d'obtenir des performances représentatives de l'électrocatalyseur étudié<sup>243-244</sup>. Nous avons utilisé une solution de Nafion<sup>®</sup> 5,0 wt. % (Electrochem, Inc.) en tant que liant et conducteur protonique. Cependant, le Nafion<sup>®</sup> est aussi un isolant électronique. La quantité de Nafion<sup>®</sup> utilisée dans la formulation des encres est donc importante : plus une encre catalytique contient de Nafion<sup>®</sup>, meilleure est la tenue mécanique du dépôt à la surface de l'électrode, mais plus faible est la conductivité électronique. Après avoir fait varier la quantité de Nafion<sup>®</sup> utilisée dans la formulation des encres catalytiques et observé son influence sur les performances en OER sur différents électrocatalyseurs, nous avons décidé de fixer le rapport ionomère/support de 30 wt. % dans le cas du Vulcan XC-72 et d'adapter ce rapport à la surface développée des autres matériaux supports utilisés afin de conserver un rapport (masse de Nafion<sup>®</sup>)/(m<sup>2</sup> de support) fixe de 1,19 mg<sub>Nafion</sub> m<sub>support</sub><sup>-2</sup>. Les encres catalytiques ont été préparées en dispersant 5,0 mg de poudre électrocatalytique dans 1,8 ml d'eau ultrapure, 723 µl d'isopropanol et un volume de Nafion<sup>®</sup> correspondant à 1,19 mg<sub>Nafion</sub> m<sub>support</sub><sup>-2</sup>. Ces encres ont ensuite été placées 15 min dans un bain à ultrasons afin d'assurer une bonne dispersion. 10 µl d'encre catalytique ont ensuite été déposés à la surface d'une électrode à disque tournant (RDE) en carbone vitreux (diamètre du disque : 5 mm) sous rotation jusqu'à évaporation complète du solvant de manière à obtenir un chargement nominal de 20 µg<sub>Ir</sub> cm<sub>geo</sub><sup>-2</sup>. Afin d'assurer une couverture du disque de carbone vitreux la plus homogène possible, un chargement nominal de 100 µg<sub>Ir</sub> cm<sub>geo</sub><sup>-2</sup> a été utilisé dans le cas des électrocatalyseurs non-supportés.

### II.3.2 Montage expérimental

Dans toute cette étude, nous avons utilisé une cellule électrochimique à 3 + 1 électrodes en électrolyte liquide pour effectuer les caractérisations électrochimiques. Ce système

modèle (appelé par la suite « système RDE ») possède l'avantage de permettre d'observer les performances et la dégradation de l'électrocatalyseur seul, ce qui permet une meilleure compréhension des mécanismes qu'en utilisant un système complet, où des mécanismes liés notamment à la dégradation des autres composants du système peuvent interférer. En contrepartie, il présente l'inconvénient de ne pas forcément être représentatif d'un système réel et les observations faites en cellule électrochimiques nécessitent d'être vérifiées en système complet (ce qui fait l'objet du **Chapitre V**). La cellule électrochimique représentée en **Figure II.3** est composée d'un compartiment principal contenant l'électrolyte, dans lequel sont insérés les éléments suivants :

- (1) Une électrode de travail (RDE en carbone vitreux sur laquelle est déposée l'encre catalytique comme décrit en section II.3.1).
- (2) Une contre-électrode (grille de platine).
- (3) Une électrode de référence (électrode réversible à hydrogène, RHE, Hydroflex, Gaskatel GmbH).
- (4) Une quatrième électrode (fil de platine relié par un pont capacitif à l'électrode de référence).
- (5) Une entrée de gaz (argon).
- (6) Une sortie de gaz (bulleur).



**Figure II.3.** Représentation de la cellule électrochimique avec ses différents composants : (1) électrode de travail, (2) contre-électrode, (3) électrode de référence, (4) quatrième électrode, (5) entrée de gaz et (6) sortie de gaz.

Les électrodes sont reliées à un potentiostat Autolab PGSTAT302N, lui-même relié à un ordinateur et piloté par le logiciel Nova (Metrohm Autolab). Le potentiostat permet notamment d'imposer et/ou de mesurer une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence ou encore d'imposer et/ou de mesurer un courant électrique entre l'électrode de travail et la contre-électrode. L'électrode de référence utilisée étant une électrode réversible à hydrogène (RHE), tous les potentiels de cette étude sont donnés par rapport à la RHE (en V vs. RHE). Une méthode très utilisée en électrochimie est la voltampérométrie cyclique (CV), où le potentiel est balayé à une certaine vitesse (appelée vitesse de balayage) entre deux bornes sur un certain nombre de cycles et la réponse en courant est mesurée. La représentation du signal ainsi obtenu sur une courbe potentiel=f(courant) est appelée voltampérogramme.

Toute la verrerie utilisée dans cette étude a été, préalablement aux expériences, remplie d'un mélange 1 : 1 en volume d'acide sulfurique concentré : peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  :  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) pendant au moins 12 h afin d'éliminer toute trace éventuelle d'impureté organique. Elle a ensuite été rincée plusieurs fois à l'eau ultrapure avant d'être utilisée pour les mesures électrochimiques. La cellule est thermostatée à 25 °C lors des mesures électrochimiques classiques (détermination de la surface électrochimiquement active et de l'activité électrocatalytique pour l'OER, sections II.3.3 et II.3.4) et à 25 °C, 60 °C ou 80 °C lors des AST (décrits section II.3.5). L'électrolyte utilisé est une solution aqueuse d'acide sulfurique à 0,05 M préparée par dilution d'acide sulfurique concentré (Suprapur 96%, Merck). Avant toute mesure, l'électrolyte est désaéré avec de l'argon (Ar > 99.999 %, Messer). On remarque que des mesures électrochimiques en électrolyte saturé en dioxygène pourraient être considérées afin de comparer les résultats obtenus avec un électrolyte saturé en argon. En effet, la saturation de l'électrolyte en dioxygène permettrait de mieux définir le potentiel réversible et de favoriser la réaction de l'ORR plutôt que l'HER à la cathode, ce qui aurait pour effet d'une part de diminuer les possibles phénomènes de réduction de l'oxyde d'iridium à l'anode par le dihydrogène produit à la cathode et d'autre part de diminuer les éventuels phénomènes de redépôt de l'iridium à la contre-électrode.

### II.3.3 Détermination de la surface électrochimiquement active

Lors de la polarisation d'une électrode de travail aux potentiels de l'OER, les courants observés sont dépendants de la quantité de sites électrocatalytiques accessibles (équation de Butler-Volmer).

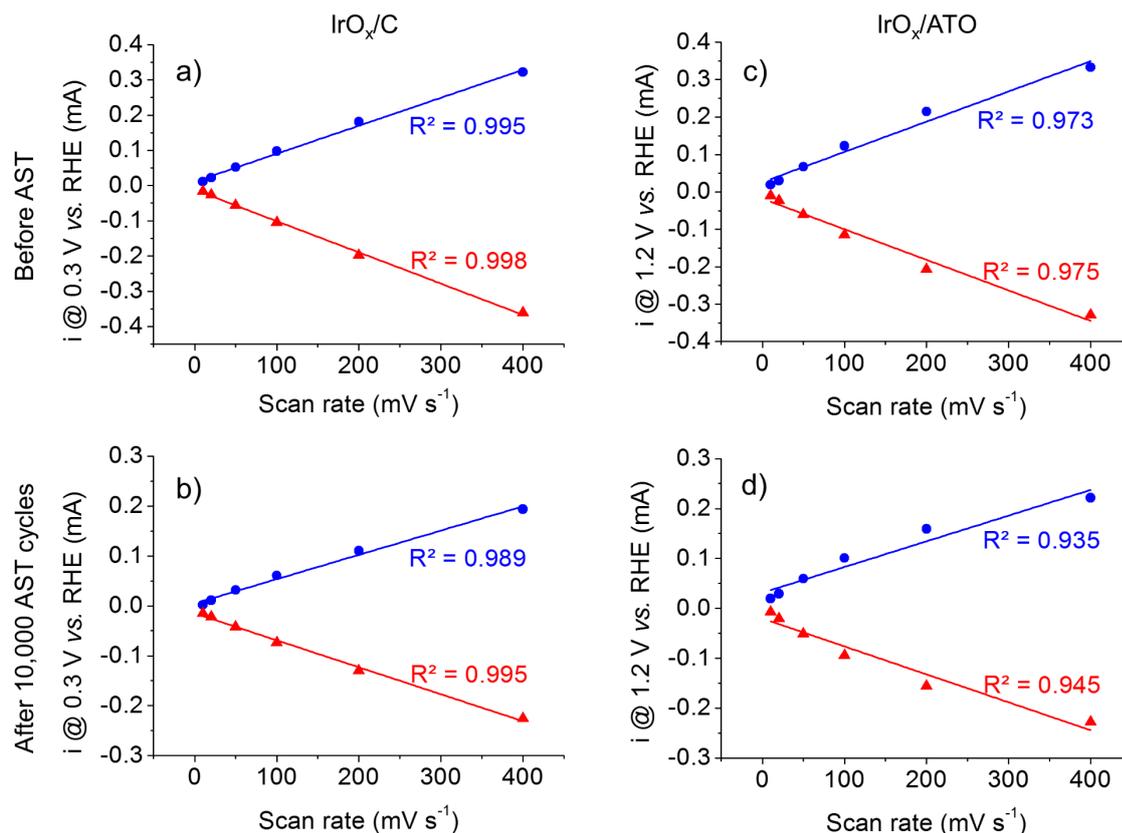
$$i = i_0 \text{RF} \left( 10^{\frac{\eta}{b_a}} - 10^{\frac{-\eta}{b_c}} \right) \quad \text{Équation II.6}$$

Avec  $i$  la densité de courant à l'électrode,  $i_0$  la densité de courant d'échange, RF le facteur de rugosité (c'est-à-dire le rapport entre la surface réelle et la surface géométrique),  $\eta$  la surtension et  $b$  la pente de Tafel.

Les réactions mises en jeu étant surfaciques, cette quantité de sites est donc directement reliée à la surface de l'électrode de travail. La surface de l'électrode participant aux réactions électrochimiques est appelée surface « électrochimiquement active » (ECSA). Toutes les électrodes de travail préparées selon le protocole décrit en section II.3.1 ont des ECSA différentes (même dans le cas de répétition de la même expérience, cela étant notamment dû aux erreurs expérimentales) ; il est donc nécessaire de mesurer cette ECSA dans le but de normaliser les courants obtenus, et ainsi pouvoir comparer les résultats entre eux <sup>245</sup>.

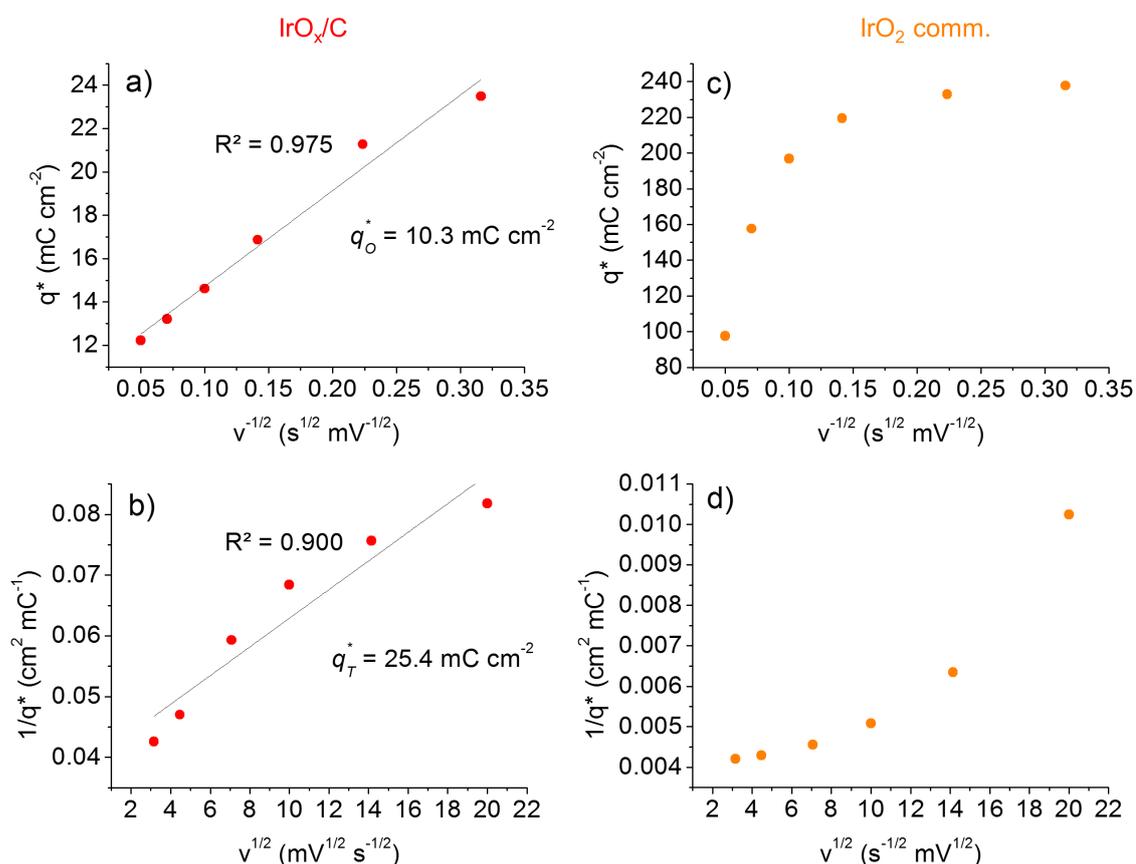
Contrairement à l'ORR où l'ECSA peut être déterminée grâce à la charge engendrée par l'oxydation d'une couche atomique de monoxyde de carbone adsorbée à la surface des sites actifs (CO<sub>ads</sub>-stripping) <sup>246</sup>, il n'existe pas de méthode universellement employée en OER afin de déterminer l'ECSA, notamment du fait que cette réaction a lieu sur des surfaces oxydées. De nombreuses méthodes peuvent être trouvées dans la littérature. Woods a proposé l'utilisation du pic de l'hydrogène sous-déposé (*Underpotentially Deposited Hydrogen*, noté H<sub>upd</sub>) pour déterminer l'ECSA en formulant l'hypothèse que chaque atome métallique de surface pouvait adsorber un atome d'hydrogène <sup>247</sup>. En utilisant le facteur de conversion de 218 μC cm<sup>-2</sup> déterminé dans cette étude, on peut remonter à une ECSA. Cependant, en conditions OER, les surfaces métalliques sont oxydées, rendant cette méthode inutilisable. McCrory *et al.* ont déterminé une ECSA sur différentes surfaces en utilisant la capacité de double couche électrochimique <sup>144</sup>. En se plaçant dans une région en potentiel où aucune réaction faradique n'a lieu, les auteurs ont mesuré la réponse en courant mesurée lors de balayages en potentiel à différentes vitesses et ainsi déterminé graphiquement la capacité de double couche électrochimique par la

relation  $i = v \cdot C_{DL}$  (avec  $i$  le courant mesuré,  $v$  la vitesse de balayage et  $C_{DL}$  la capacité de double couche électrochimique). L'ECDSA a ensuite été calculée grâce à la relation  $ECDSA = C_{DL}/C_s$  avec  $C_s$  la capacité spécifique du matériau considéré (par exemple  $\text{IrO}_2$ ) ou la capacité d'une surface atomiquement plane de ce matériau déterminée avec le même électrolyte. Comme il n'est pas réalisable en pratique de déterminer  $C_s$  pour chaque échantillon (par exemple un oxyde d'iridium  $\text{IrO}_x$  de degré d'oxydation variant en conditions OER), des valeurs typiques obtenues avec un électrolyte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et une librairie de matériaux peuvent être utilisées ( $0,015\text{-}0,110 \text{ mF cm}^{-2}$ ). Outre l'incertitude sur la valeur de  $C_s$  à considérer, il est parfois difficile de trouver une région en potentiel où aucune réaction faradique n'a lieu, en particulier sur  $\text{IrO}_x/\text{ATO}$ . En effet, nous avons essayé d'utiliser la méthode de McCrory *et al.* pour ce matériau et la détermination de  $C_{DL}$  a été rendue difficile par la non-linéarité de la représentation de  $i$  en fonction de  $v$ , notamment après un AST (**Figure II.4**).



**Figure II.4.** Détermination de la capacité de double couche électrochimique sur (a, b)  $\text{IrO}_x/\text{C}$  et (c, d)  $\text{IrO}_x/\text{ATO}$  avant et après 10000 cycles d'un AST en utilisant la méthode de McCrory *et al.*<sup>144</sup>. Les limites de cette méthode sont observées sur  $\text{IrO}_x/\text{ATO}$ , où contrairement au cas d' $\text{IrO}_x/\text{C}$ , le comportement n'est pas linéaire, suggérant la présence de réactions faradiques probablement liées au support ATO.

En considérant que les électrodes de RuO<sub>2</sub> étaient poreuses, Ardizzone *et al.* ont proposé un modèle selon lequel une partie de la surface était facilement accessible (« *outer surface* ») et l'autre, située dans les porosités de l'électrode, était moins accessible (« *inner surface* »)<sup>89</sup>. Les charges électriques correspondantes à ces surfaces sont notées  $q_o^*$  et  $q_i^*$ , respectivement, avec la charge totale  $q_T^* = q_o^* + q_i^*$ . Celles-ci-peuvent être déterminées en représentant la charge électrique  $q^*$  obtenue par voltampérométrie cyclique à différentes vitesses de balayage  $v$ . Ainsi, l'extrapolation des droites obtenues par représentation de  $q^*$  en fonction de  $v^{-1/2}$  nous donne la valeur de  $q_o^*$  quand  $v$  tend vers l'infini et l'extrapolation des droites obtenues par représentation de  $1/q^*$  en fonction de  $v^{1/2}$  nous donne la valeur de  $q_T^*$  quand  $v$  tend vers zéro. La **Figure II.5** présente les courbes ainsi obtenues pour IrO<sub>x</sub>/C et IrO<sub>2</sub> comm.



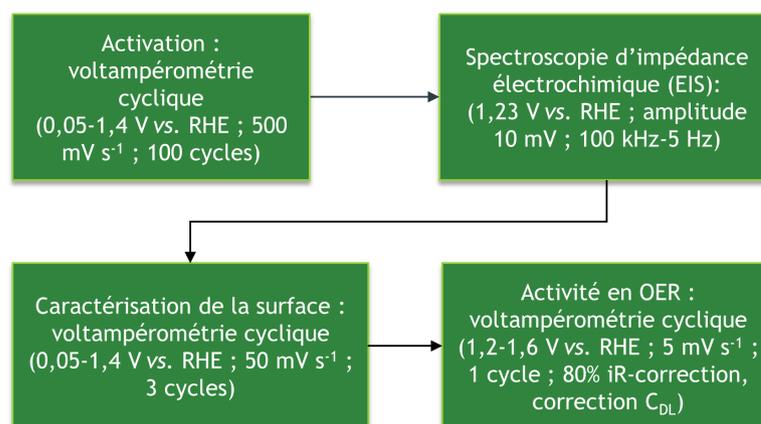
**Figure II.5.** Détermination de la charge externe  $q_o^*$  et de la charge totale  $q_T^*$  sur (a, b) IrO<sub>x</sub>/C et (c, d) IrO<sub>2</sub> comm. en utilisant la méthode d'Ardizzone<sup>89</sup>.

Le comportement linéaire observé **Figure II.5 a** est similaire aux observations d'Ardizzone *et al.* et nous permet de calculer la charge externe pour IrO<sub>x</sub>/C. On remarque un comportement moins linéaire **Figure II.5 b**, engendrant des erreurs sur la détermination de la charge totale. Dans le cas d'IrO<sub>2</sub> comm. (**Figure II.5 c-d**), les courbes obtenues par l'application de cette méthode ne présentent pas de comportement linéaire, contrairement aux résultats obtenus par Ardizzone *et al.* sur RuO<sub>2</sub><sup>89</sup>. Si l'on extrapole tout de même les courbes, on trouve une charge totale  $q_T^*$  de 250 mC cm<sup>-2</sup> et une charge externe  $q_O^*$  nulle, indiquant que tous les sites catalytiques sont difficilement accessibles dans le cas d'IrO<sub>2</sub> comm.

D'autres méthodes ont été développées en électrodéposant une ou plusieurs monocouches de cuivre<sup>235</sup> ou de mercure<sup>168</sup> puis en les oxydant lors d'une rampe en potentiel. Une méthode prometteuse proposée par Watzele *et al.* repose sur l'utilisation de l'EIS afin de déterminer l'ECSA des oxydes métalliques<sup>248</sup>. Une des méthodes les plus utilisées est la normalisation des courants par la charge anodique des voltampérogrammes, considérant que cette charge est proportionnelle à la quantité d'oxyde et donc au nombre de sites actifs<sup>49, 89, 104, 116, 249-251</sup>. Bien que ne fonctionnant que dans le cas de surfaces oxydées, cette méthode a d'une part l'avantage de ne pas faire intervenir de constantes déterminées empiriquement dans d'autres études pour le calcul de l'ECSA, ce qui peut être source d'erreurs, et d'autre part elle est très facile et rapide à mettre en place. Pour ces raisons, nous avons choisi cette dernière méthode afin d'estimer la quantité de sites actifs en OER : trois CVs ont été effectuées entre 0,05 et 1,40 V *vs.* RHE à 50 mV s<sup>-1</sup>, et la charge anodique entre 0,40 et 1,40 V *vs.* RHE provenant du dernier cycle a été utilisée pour le calcul de l'activité spécifique en OER.

#### II.3.4 Détermination de l'activité électrocatalytique pour l'OER

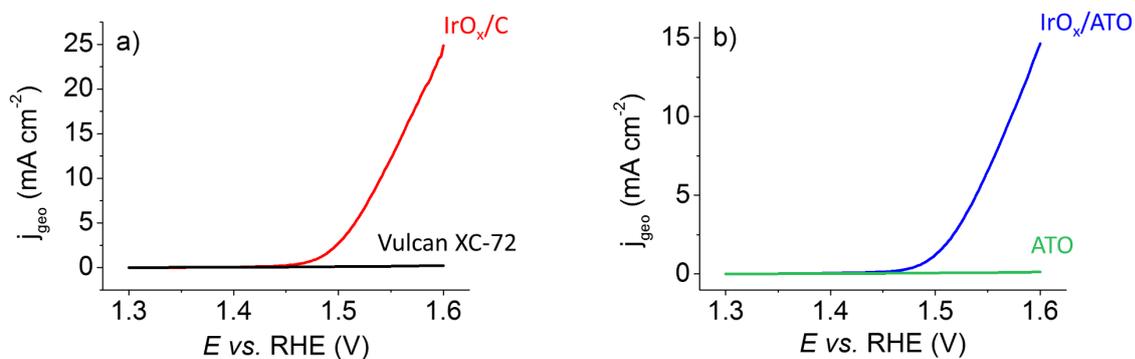
Du fait de la diversité des méthodes mises au point pour déterminer l'ECSA des électrocatalyseurs en OER, il n'existe pas de méthode standardisée pour la détermination de l'activité électrocatalytique pour cette réaction. Plusieurs études ont comparé la plupart des méthodes fréquemment rencontrées<sup>243, 252</sup>. Dans notre étude, le protocole mis au point afin de mesurer l'activité électrocatalytique en OER est schématisé **Figure II.6**.



**Figure II.6.** Schéma représentant le protocole suivi en électrochimie pour la détermination de l'activité électrocatalytique pour l'OER des différents électrocatalyseurs.

L'électrode de travail (RDE avec dépôt d'encre catalytique) a été insérée à un potentiel contrôlé de  $E = 0,8 \text{ V vs. RHE}$  et 100 CVs ont été effectuées entre  $0,05$  et  $1,40 \text{ V vs. RHE}$  à  $500 \text{ mV s}^{-1}$  afin de former un oxyde électrochimique d'iridium<sup>71</sup> ; cette étape est appelée « activation » (notée *conditioning* sur les figures). Une EIS a ensuite été effectuée ( $E = 1,23 \text{ V}$  avec une amplitude de  $10 \text{ mV}$  et 87 fréquences entre  $100 \text{ kHz}$  et  $5 \text{ Hz}$ ) afin notamment de déterminer la résistance de chute ohmique de la cellule. 80 % de cette valeur de résistance a ensuite été compensée dynamiquement pour la mesure d'activité pour l'OER. Trois CVs entre  $0,05$  et  $1,40 \text{ V vs. RHE}$  à  $50 \text{ mV s}^{-1}$  ont ensuite été réalisées afin de calculer la charge anodique obtenue entre  $0,40$  et  $1,40 \text{ V vs. RHE}$  sur le dernier cycle et déterminer l'activité spécifique pour l'OER. Finalement, une CV entre  $1,20$  et  $1,60 \text{ V vs. RHE}$  à  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , appelée courbe de polarisation, a été effectuée afin de réaliser l'OER. Comme signalé par Spöri *et al.*, une détermination adéquate de l'activité électrocatalytique pour l'OER doit être effectuée en considérant à la fois faibles et fortes densités de courant<sup>127</sup>. En effet, l'activité électrocatalytique à faible densité de courant (et donc à faible surtension  $\eta$  sur la courbe de polarisation) représente les performances de l'électrocatalyseur dans des conditions idéales tandis que des densités de courant plus importantes (et donc à surtension  $\eta$  plus élevée) représenteront mieux le fonctionnement d'un système réel où les bulles de dioxygène bloquent une partie des sites catalytiques et diminuent l'activité pour l'OER. Les courants obtenus à  $1,51 \text{ V vs. RHE}$  ( $\eta = 280 \text{ mV}$ ) ou  $1,60 \text{ V vs. RHE}$  ( $\eta = 370 \text{ mV}$ ) ont donc été considérés sur les courbes de polarisation et ont ensuite été normalisés soit par la masse d'iridium initialement présente sur

l'électrode pour obtenir l'activité massique, notée  $j_{\text{mass}}$ , soit par la charge anodique entre 0,40 et 1,40 V *vs.* RHE calculée précédemment afin d'obtenir l'activité spécifique, notée  $j_{\text{spec}}$ . L'activité massique est donc intéressante d'un point de vue du développement de la technologie de l'électrolyse PEM, où l'on va chercher à réduire les coûts et donc la masse de métal précieux utilisée, tandis que l'activité spécifique nous renseignera plutôt sur l'utilisation efficace ou non des sites catalytiques disponibles. Notons que les mesures effectuées à 1.6 V *vs.* RHE présentent une barre d'erreur plus importante à cause de problèmes de transport de matière (formation, recouvrement et détachement de bulles de dioxygène). Bien que ces valeurs ne reflètent pas le courant cinétique à 1.6 V *vs.* RHE à proprement parler, nous avons souhaité les indiquer afin de fournir au lecteur un paramètre supplémentaire lui permettant d'effectuer une analyse critique des résultats. De plus, on note qu'une partie du courant mesuré sur les courbes de polarisation devrait être dû aux éventuels courants de corrosion des matériaux supports tels le Vulcan XC-72 ou l'ATO, ce qui pourrait fausser la mesure de l'activité en OER. Cependant, la **Figure II.7** montre que les courants de corrosion de ces matériaux supports sont négligeables devant le courant total mesuré pour des nanoparticules d'oxyde d'iridium supportés sur ces matériaux supports lors d'une mesure d'activité en OER.



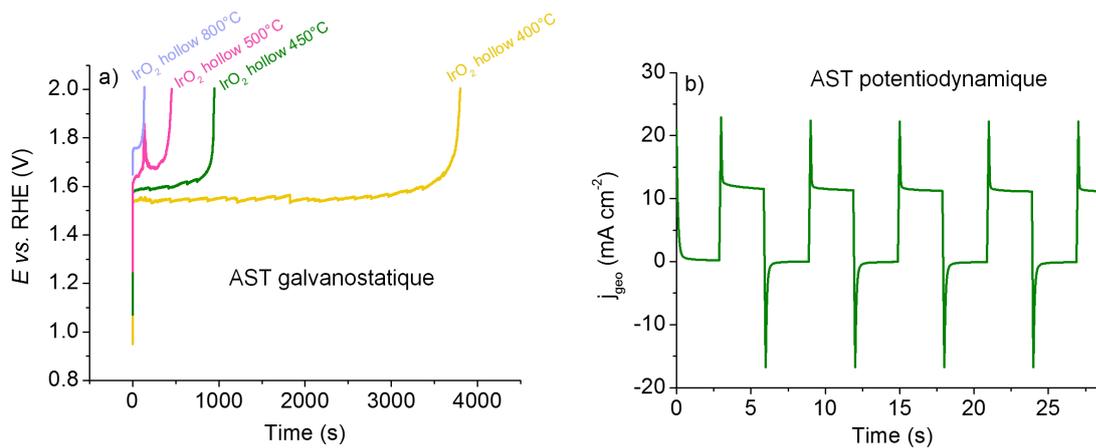
**Figure II.7.** Courbes de polarisation corrigées à 80 % de la chute ohmique obtenues entre 1,20 et 1,60 V *vs.* RHE à 5 mV s<sup>-1</sup> et 25 °C dans un électrolyte 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturé en argon pour a) IrO<sub>x</sub>/C et Vulcan XC-72 et b) IrO<sub>x</sub>/ATO et ATO. Les courants de corrosion des matériaux supports sont négligeables comparés au courant total mesuré dans le cas d'électrocatalyseurs supportés.

### II.3.5 Protocoles de vieillissement accéléré (AST)

Afin de déterminer la stabilité des électrocatalyseurs, deux types d'AST ont été utilisés : l'un galvanostatique et l'autre potentiodynamique.

L'AST galvanostatique correspond à un fonctionnement industriel où une densité de courant est imposée et où la tension de l'électrolyseur varie pour s'adapter à la consigne en courant. Dans notre cas, la densité de courant imposée est de  $j = 10 \text{ mA cm}_{\text{geo}}^{-2}$  avec une tension de coupure  $U_{\text{coupure}} = 2 \text{ V vs. RHE}$  et la cellule est thermostatée à  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ . À la fin de l'AST, l'électrolyte est prélevé pour quantifier la quantité d'iridium dissoute par ICP-MS comme décrit en section II.2.4. Si on enregistre l'évolution du potentiel en fonction du temps lors d'un AST galvanostatique, on obtient des courbes dont l'allure est donnée en **Figure II.8 a**.

L'AST potentiodynamique est connu pour engendrer une dissolution des atomes d'iridium plus importante que lors d'un AST statique<sup>71, 127</sup>. Comme l'ont ainsi fait remarquer Spöri *et al.*, un AST potentiodynamique d'un peu plus d'une centaine d'heures est adapté pour simuler un fonctionnement galvanostatique de plusieurs dizaines de milliers d'heures si l'on considère la dissolution de l'iridium comme critère de stabilité<sup>127</sup>. De plus, ce type d'AST est adapté pour simuler un fonctionnement non-constant de l'électrolyseur dans le cas d'un couplage avec des sources d'énergies renouvelables. Dans notre cas, un AST potentiodynamique est composé de marches en potentiel entre 1,20 et 1,60 V vs. RHE (3 s par marche). 1 cycle de cet AST dure donc 6 s et correspond à l'imposition de 1,20 V vs. RHE à l'électrode de travail pendant 3 s, puis 1,60 V vs. RHE pendant 3 s. À différents stades de l'AST (par exemple après 1000, 4000, 10000 cycles), l'électrolyte est éventuellement prélevé pour effectuer des analyses en ICP-MS et on procède à une mesure de l'activité pour l'OER dans une autre cellule comme décrit en section II.3.4 afin de suivre l'évolution des performances en fonction du nombre de cycles d'AST (l'étape d'activation étant réduite à 10 cycles au lieu de 100 après AST). En enregistrant l'évolution du courant en fonction du temps lors d'un AST potentiodynamique, on obtient des courbes dont l'allure est donnée en **Figure II.8 b**.



**Figure II.8.** a) Évolution typique du potentiel en fonction du temps lors d'un AST galvanostatique (exemple des électrocatalyseurs  $\text{IrO}_2$  hollow). L'augmentation brutale du potentiel jusqu'à atteindre la tension de coupure marque la fin du test. b) Allure de l'évolution de la densité de courant en fonction du temps lors d'un AST potentiodynamique (exemple de  $\text{IrO}_2$  hollow-450 °C). Les paliers observés aux densités de courant positives correspondent à un potentiel imposé de 1,60 V vs. RHE tandis que les paliers aux densités de courant proches de zéro correspondent à un potentiel imposé de 1,20 V vs. RHE.

**Chapitre III : Détermination de la  
nature des oxydes d'iridium  
intrinsèquement actifs en OER**



Dans ce chapitre, nous combinons mesures électrochimiques, XPS et IL-TEM afin de déterminer les mécanismes de dégradation et facteurs d'activité de différents électrocatalyseurs, supportés et non-supportés. Nous avons ainsi pu proposer un modèle semi-quantitatif afin de déterminer les degrés d'oxydation de l'iridium intrinsèquement actifs en OER. Les résultats présentés dans ce chapitre ont été publiés dans l'article suivant :

Claudel, F.; Dubau, L.; Berthomé, G.; Sola-Hernandez, L.; Beauger, C.; Piccolo, L.; Maillard, F., Degradation Mechanisms of Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysts: A Combined Identical-Location Transmission Electron Microscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy Study. *ACS Catal.* **2019**, *9* (5), 4688-4698.<sup>253</sup>

Nous remercions tous les auteurs pour leur implication dans ce travail ainsi que Thierry Encinas pour avoir effectué les mesure XRD et XRD *in situ*, le Fonds Inkermann, sous l'égide de la Fondation de France pour le financement de l'équipement ayant permis les mesures XRD hautes températures *in situ*, Mimoun Aouine (IRCELYON et CLYM) pour avoir effectué les analyses HRTEM et Luis Cardenas (IRCELYON) pour avoir effectué des mesures XPS complémentaires.

### III.1 Caractérisation des électrocatalyseurs avant AST

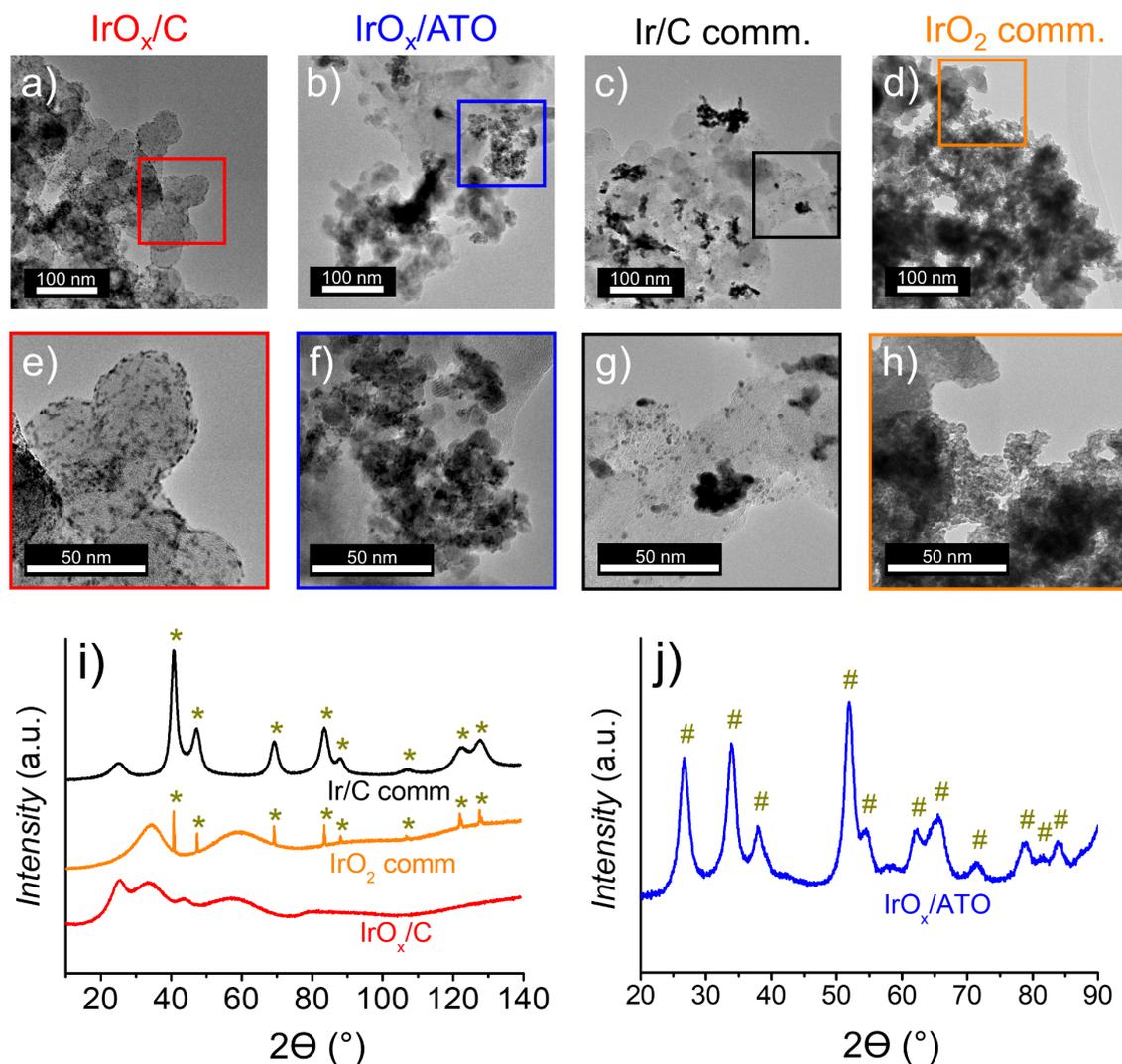
#### III.1.1 Électrocatalyseurs considérés

Les électrocatalyseurs IrO<sub>x</sub>/C et IrO<sub>x</sub>/ATO ont été synthétisés comme décrit dans la section II.1.3. On note que les NPs d'IrO<sub>x</sub> déposées sur ces deux différents supports (carbone Vulcan XC-72 pour IrO<sub>x</sub>/C et aérogel SnO<sub>2</sub> : Sb pour IrO<sub>x</sub>/ATO) proviennent de la même suspension colloïdale. Deux électrocatalyseurs commerciaux ont de plus été étudiés afin de comparer les résultats obtenus avec les électrocatalyseurs synthétisés : Ir/C comm. et IrO<sub>2</sub> comm. (voir section II.1.1).

#### III.1.2 Morphologie et composition avant AST

La **Figure III.1 a-h** présente les images TEM obtenues pour les quatre électrocatalyseurs étudiés. Les NPs d'IrO<sub>x</sub> sont distribuées de manière homogène sur IrO<sub>x</sub>/C avec une taille de particule moyenne  $\bar{d}_n$  de  $1,9 \pm 0,5$  nm. On observe une taille similaire pour IrO<sub>x</sub>/ATO ( $2,0 \pm 0,5$  nm) mais les particules sont un peu plus agglomérées. Ce phénomène a également été observé par Cognard *et al.* sur des électrocatalyseurs Pt/C et Pt/ATO, les différences d'agglomération étant expliquées par la différence de surface développée des supports ( $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  pour le Vulcan XC-72 contre  $85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  pour l'ATO)<sup>227</sup>. Cette agglomération plus marquée peut aussi être due aux interactions entre les NPs et le support oxyde métallique, comme l'ont proposé Oh *et al.*<sup>225</sup>. Finalement, de gros agrégats et des petites NPs co-existent sur Ir/C comm., ce qui explique que la taille moyenne des cristallites calculée grâce aux diffractogrammes XRD  $\bar{d}_{XRD}$  est supérieure à la taille moyenne des particules.

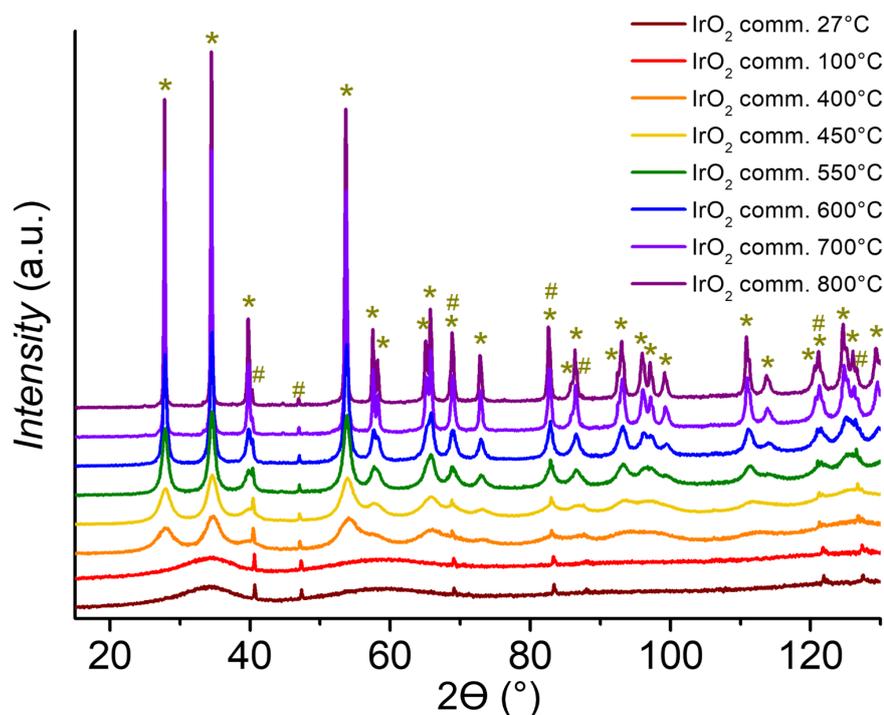
Les diffractogrammes X de la **Figure III.1 i, j** montrent que Ir/C comm. est essentiellement métallique (PDF card 00-006-0598) et que les NPs d'IrO<sub>x</sub> sont amorphes et/ou très petites pour IrO<sub>x</sub>/C et IrO<sub>x</sub>/ATO. En effet, on n'observe que les pics de diffraction caractéristiques de SnO<sub>2</sub> tétragonal (PDF card 00-041-1445) provenant de l'ATO sur IrO<sub>x</sub>/ATO. On note la présence de pics de diffraction très fins correspondant à des cristallites d'Ir métallique de taille importante ( $101 \pm 48$  nm) sur le diffractogramme X d'IrO<sub>2</sub> comm., le reste du signal correspondant à une phase amorphe et/ou constituée de très petites particules. Aucun pic de diffraction correspondant à IrO<sub>2</sub> tétragonal (PDF card 04-009-8479) n'a été observé. IrO<sub>2</sub> comm. étant composé à 99,99 % d'IrO<sub>2</sub> selon le fournisseur, les résultats obtenus en XRD pour cet électrocatalyseur sont très surprenants.



**Figure III.1.** Images TEM des électrocatalyseurs (a, e) IrO<sub>x</sub>/C, (b, f) IrO<sub>x</sub>/ATO, (c, g) Ir/C comm., et (d, h) IrO<sub>2</sub> comm. Diffractogrammes XRD obtenus sur i) Ir/C comm., IrO<sub>2</sub> comm. et IrO<sub>x</sub>/C et j) IrO<sub>x</sub>/ATO. Les étoiles et les dièses correspondent à Ir cubique faces centrées (PDF card 00-006-0598) et SnO<sub>2</sub> tétragonal (PDF card 00-041-1445), respectivement. Aucune réflexion typique d'IrO<sub>2</sub> tétragonal (PDF card 04-009-8479) n'a été observée pour ces électrocatalyseurs.

Cependant, les mêmes observations ont été faites par plusieurs groupes de recherche avec ce même électrocatalyseur commercial (Alfa Aesar)<sup>244, 254</sup>. On note de plus que Freakley *et al.* ont observé que, contrairement à un IrO<sub>2</sub> commercial hydraté, où l'on observe un diffractogramme similaire à celui obtenu pour IrO<sub>2</sub> comm. (**Figure III.1 i**), un IrO<sub>2</sub> commercial anhydre présentait bien les pics correspondant à IrO<sub>2</sub> rutile. Deux hypothèses émergent alors : soit le diffractogramme IrO<sub>2</sub> comm. **Figure III.1 i** est dû à la présence de grosses cristallites d'Ir métallique dispersées dans une matrice d'IrO<sub>2</sub> amorphe, soit le

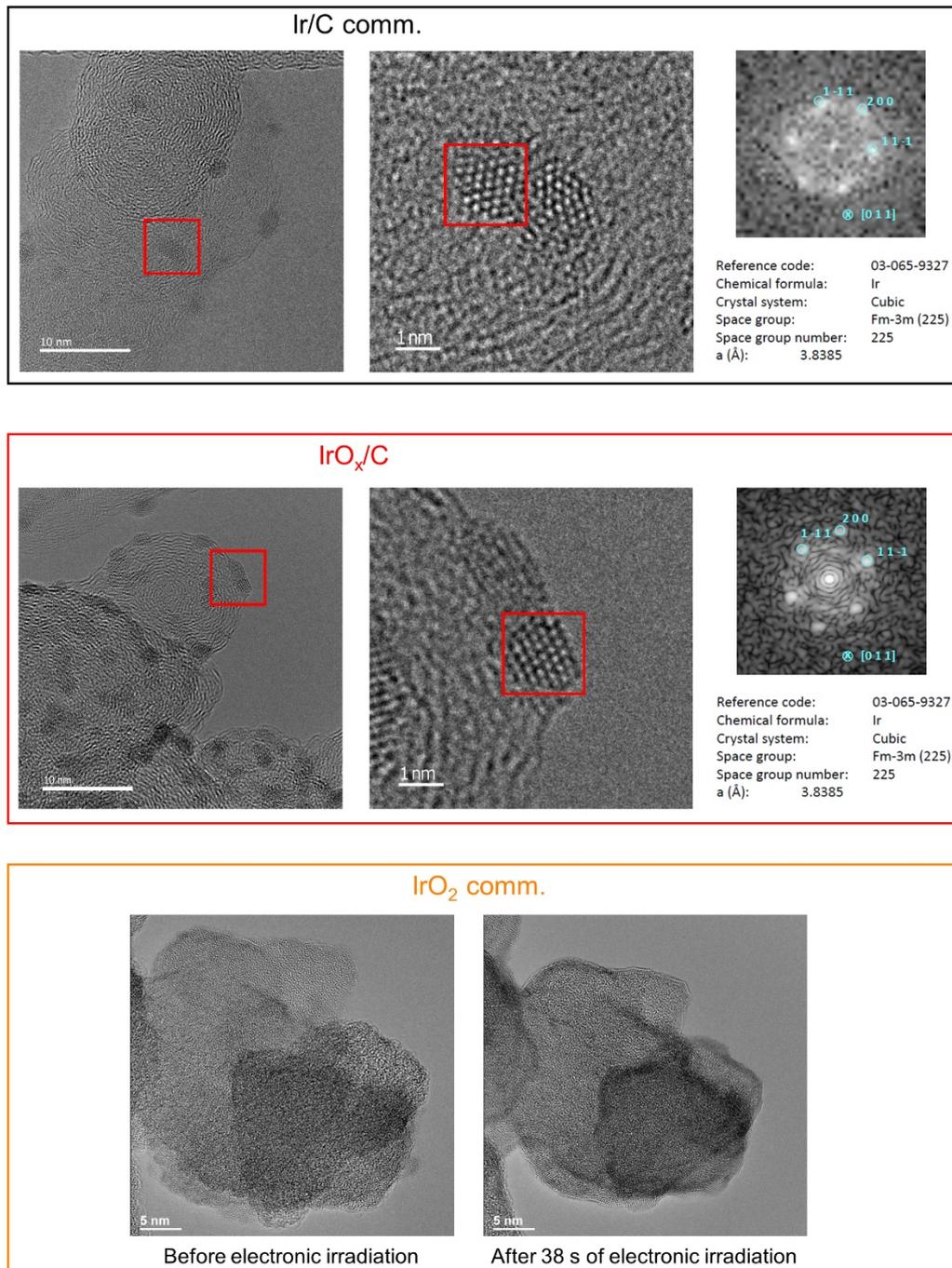
phénomène observé est dû à l'hydratation du matériau. Afin de lever le doute, des mesures de XRD hautes températures *in situ* ont été effectuées sous air entre la température ambiante et 800 °C sur IrO<sub>2</sub> comm. (**Figure III.2**).



**Figure III.2.** Diffractogrammes XRD obtenus sur IrO<sub>2</sub> comm. enregistrés *in situ* à 27, 100, 400, 450, 550, 600, 700 et 800°C sous air. Chaque mesure a duré 13 minutes. Les dièses correspondent à Ir cubique faces centrées (PDF card 00-006-0598) et les étoiles à IrO<sub>2</sub> tétragonal (PDF card 04-009-8479).

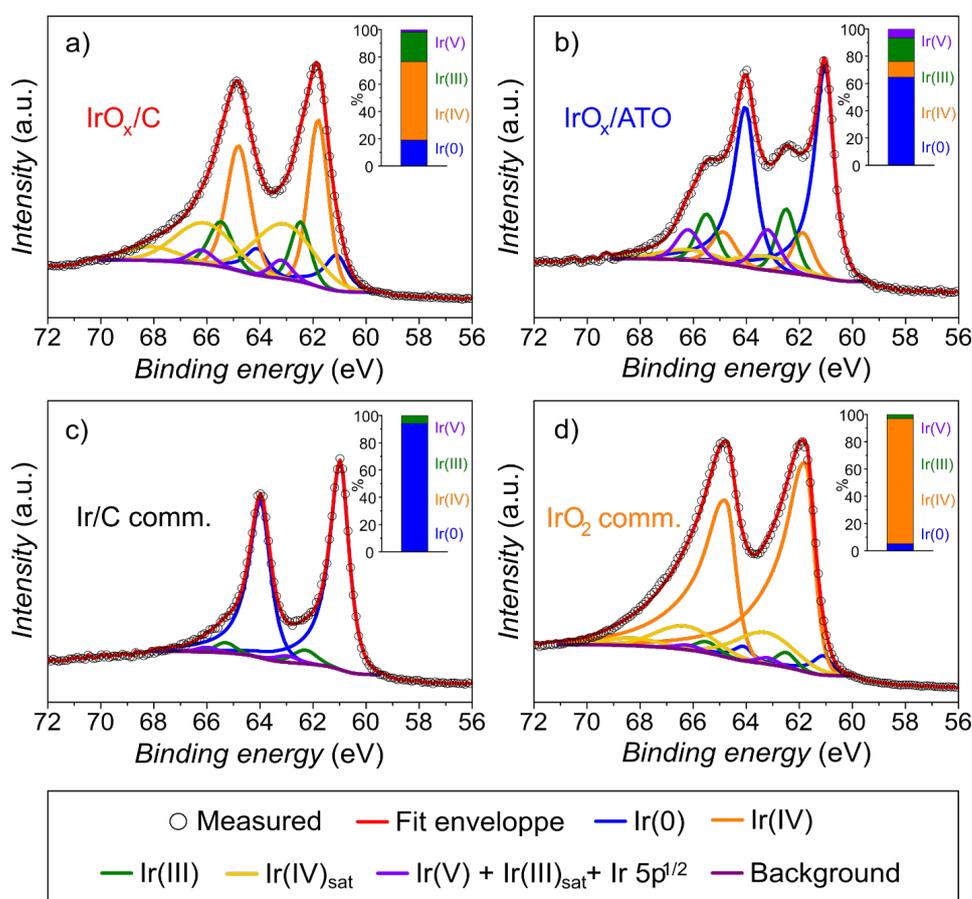
On remarque l'apparition progressive d'une phase cristalline correspondant à IrO<sub>2</sub> tétragonal ainsi que l'augmentation de la taille des cristallites avec l'augmentation de la température de traitement thermique. À 100 °C, le matériau est toujours amorphe et les pics correspondants à Ir métallique sont toujours visibles. Cela nous indique qu'il n'y avait pas d'effet de l'hydratation du matériau sur les diffractogrammes observés. De plus, on voit que l'intensité des pics correspondants à Ir métallique ne diminue que faiblement avec la température de traitement thermique (le pic le plus visible étant situé à  $2\theta = 47,3^\circ$ ). Cela nous laisse supposer que les phases d'Ir cristallines sont initialement recouvertes d'un oxyde, probablement IrO<sub>2</sub> ou IrO<sub>x</sub> amorphe, et que cet oxyde cristallise à la surface des phases métalliques durant le traitement thermique, l'Ir métallique présent au cœur de ces particules n'étant pas oxydé complètement, même à 800 °C.

À cause de la très petite taille et/ou du caractère amorphe des NPs d'IrO<sub>x</sub>, les diffractogrammes **Figure III.1 i, j**, qui ne présentent pas de pics de diffraction de l'iridium ou d'un de ses oxydes, ne permettent pas de déterminer la structure ni la composition des NPs. Pour cela, des mesures de diffraction des électrons ont été effectuées en HRTEM sur Ir/C comm., IrO<sub>x</sub>/C et IrO<sub>2</sub> comm. (**Figure III.3**).



**Figure III.3.** Images HRTEM et figures de diffraction obtenues sur Ir/C comm., IrO<sub>x</sub>/C et IrO<sub>2</sub> comm.

Sur Ir/C comm., les NPs cristallisent dans un réseau Ir cubique face centrées, ce qui confirme les résultats obtenus en XRD. La même observation est faite sur IrO<sub>x</sub>/C : les NPs apparaissent cristallines et composées d'Ir métallique. On peut donc penser que les NPs n'étaient pas amorphes mais cristallisées sur IrO<sub>x</sub>/C, contrairement aux résultats de la XRD. Cependant, en observant IrO<sub>2</sub> comm., on remarque que le matériau, initialement d'apparence amorphe, se cristallise sous le faisceau d'électrons du HRTEM pendant l'observation. Cela soulève la question de la fiabilité des résultats de diffraction des électrons : l'utilisation de cette méthode entraînant des changements de la cristallinité et très probablement de la nature chimique des échantillons (l'irradiation électronique peut réduire un oxyde en métal), nous avons décidé de nous baser sur une autre méthode afin de déterminer la composition chimique des NPs d'IrO<sub>x</sub>. Pour cela, nous avons effectué des analyses XPS sur les quatre électrocatalyseurs (**Figure III.4**) afin de déterminer la proportion des différents degrés d'oxydation de l'iridium.



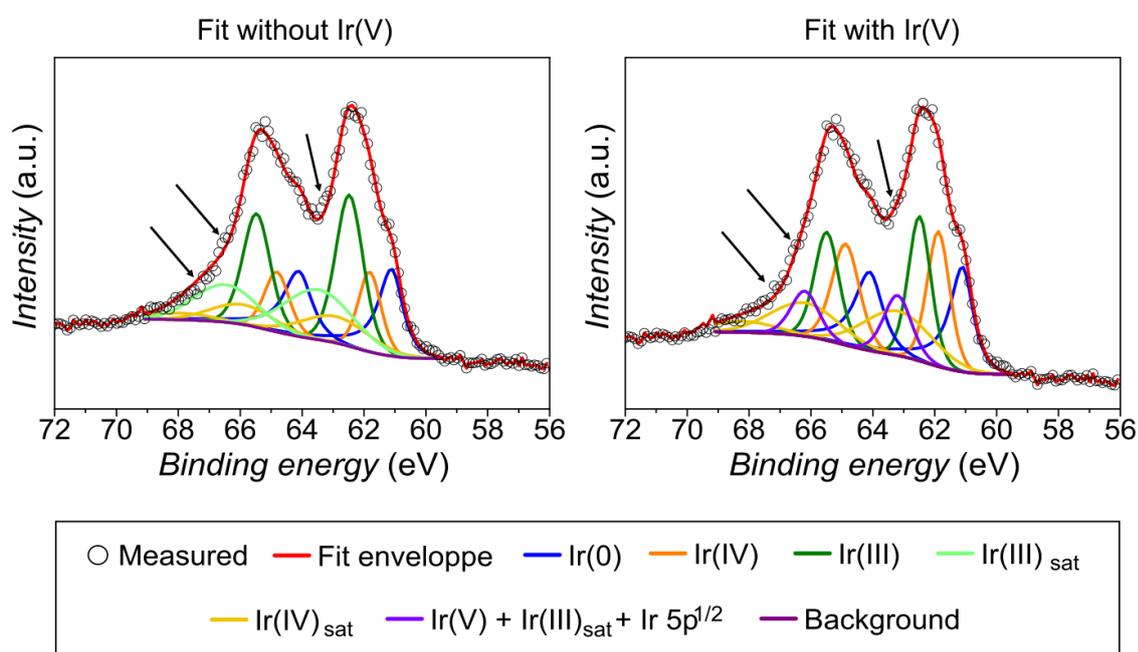
**Figure III.4.** Spectres XPS (niveau Ir 4f) pour a) IrO<sub>x</sub>/C, b) IrO<sub>x</sub>/ATO, c) Ir/C comm. et d) IrO<sub>2</sub> comm. La proportion d'Ir(V) a été calculée en soustrayant 15 % de l'aire du pic attribué à Ir(III) et 2,67 % de l'aire totale du niveau Ir 4f (afin de tenir compte de la contribution des satellites Ir(III) et de la bande Ir 5p<sub>1/2</sub>, respectivement) des aires des pics situés à 63,1 et 66,1 eV.

Une étude complète de la structure électronique de l'iridium combinant notamment DFT et XPS en source synchrotron a été faite par Pfeifer *et al.* <sup>255</sup> et des paramètres de décomposition des pics du niveau Ir 4f sont proposés. Cependant, comme signalé par Freakley *et al.* <sup>254</sup>, la position et la forme de la bande Ir 4f dépend de la source de rayons X utilisée (source synchrotron ou source monochromatique de laboratoire) car la profondeur sondée dépend de l'énergie. Les auteurs ont donc déterminé les paramètres à utiliser pour ajuster correctement les spectres XPS des matériaux Ir métallique, IrO<sub>2</sub> anhydre ainsi que IrCl<sub>3</sub> dans le cas de l'utilisation d'une source de rayons X de laboratoire (comme c'est le cas dans notre étude). Pour l'ajustement des spectres XPS, nous nous sommes donc principalement inspirés des travaux de Freakley *et al.* <sup>254</sup> et de Pfeifer *et al.* <sup>255</sup>, et nous avons adapté les paramètres proposés à notre étude. Les paramètres utilisés pour ajuster les niveaux Ir 4f des spectres XPS sont présentés dans le **Tableau III.1**.

**Tableau III.1.** Paramètres utilisés pour l'ajustement des spectres XPS (niveau Ir 4f). Les paramètres spécifiques utilisés pour ajuster les spectres obtenus sur IrO<sub>2</sub> comm. sont écrits entre parenthèses aux lignes 3 et 4. La séparation entre les doublets Ir 4f<sub>7/2</sub> et Ir 4f<sub>5/2</sub> a été fixée à 3,0 eV et le rapport entre les hauteurs des pics Ir 4f<sub>7/2</sub> et Ir 4f<sub>5/2</sub> a été fixé à 0,75.

Pic	Énergie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Ratio (Lorentzien /Gaussien) (%)	Ratio la de queue (%)	Hauteur de la queue (%)	Exposant de la queue (%)
Ir 4f <sub>7/2</sub> Ir(0)	61,0 ± 0,1	0,9 ± 0,1	80	70	0	0,075
Ir 4f <sub>5/2</sub> Ir(0)	64,0 ± 0,1	0,9 ± 0,1	80	70	0	0,075
Ir 4f <sub>7/2</sub> Ir(IV)	61,8 ± 0,1	1,0 ± 0,1 (0,8 ± 0,1)	45 (55)	100 (0)	0	0 (0,0653)
Ir 4f <sub>5/2</sub> Ir(IV)	64,8 ± 0,1	1,0 ± 0,1 (0,8 ± 0,1)	45 (55)	100 (0)	0	0 (0,0653)
Ir 4f <sub>7/2</sub> Ir(IV) sat 1	63,2 ± 0,1	2,5 ± 0,1	0	100	0	0
Ir 4f <sub>5/2</sub> Ir(IV) sat 1	66,2 ± 0,1	2,5 ± 0,1	0	100	0	0
Ir 4f <sub>5/2</sub> Ir(IV) sat 2	68,2 ± 0,1	2,5 ± 0,1	0	100	0	0
Ir 4f <sub>7/2</sub> Ir(III)	62,4 ± 0,1	1,0 ± 0,1	45	100	0	0
Ir 4f <sub>5/2</sub> Ir(III)	65,4 ± 0,1	1,0 ± 0,1	45	100	0	0
Ir 4f <sub>7/2</sub> Ir(V) + Ir 4f <sub>7/2</sub> Ir(III) sat + Ir 5p <sub>1/2</sub>	63,1 ± 0,1	1,0 ± 0,1	45	100	0	0
Ir 4f <sub>5/2</sub> Ir(V) + Ir 4f <sub>5/2</sub> Ir(III) sat	66,1 ± 0,1	1,0 ± 0,1	45	100	0	0

Nous avons dans un premier temps ajusté les spectres XPS en considérant trois contributions principales ainsi que leurs éventuels pics satellites. Les pics à 61,0 et 64,0 eV ont été attribués à l'Ir métallique (Ir(0))<sup>254-257</sup> tandis que les pics à 61,8 et 64,8 eV ont été attribués à Ir(IV)<sup>254</sup> et ceux à 62,4 et 65,4 eV à Ir(III)<sup>254-255</sup>. Cependant, l'ajustement obtenu en considérant ces trois contributions présentait des imperfections, notamment aux énergies de liaison de 63,1 et 66,1 eV. Une quatrième composante a donc été incluse à l'ajustement aux énergies de liaison de 63,1 et 66,1 eV, ce qui a amélioré l'ajustement (**Figure III.5**).



**Figure III.5.** Spectres XPS (niveau Ir 4f) obtenu sur Ir/C comm. après 10000 cycles d'un AST potentiodynamique. a) ajustement sans composante Ir(V) et b) ajustement avec composante Ir(V). Les flèches noires mettent en évidence l'amélioration de l'ajustement, en particulier aux énergies de liaison de  $63,1 \pm 0,1$  eV et  $66,1 \pm 0,1$  eV.

Cette nouvelle composante est en fait la somme des contributions des satellites Ir(III)<sup>255</sup>, du niveau Ir 5p<sub>1/2</sub><sup>254</sup> et des éventuels oxydes de degré supérieur à Ir(IV). On note que la présence d'Ir dans des états d'oxydation plus élevés que Ir(IV) est controversée. En effet, tandis que des études XPS et XANES *in situ* ont montré l'existence d'Ir(V) en conditions OER<sup>76, 84, 95</sup>, cette espèce n'a pas été observée par d'autres<sup>102, 112, 133, 257</sup>. Afin de déterminer si un oxyde d'iridium de degré supérieur à Ir(IV) est effectivement présent, nous avons soustrait les contributions théoriques estimées des satellites Ir(III)

(approximativement 15 % de l'aire du pic Ir(III) <sup>255</sup>) et du niveau Ir 5p<sub>1/2</sub> (moins de 5 % de l'aire totale <sup>254</sup>) des aires du pic observé à 63,1 et 66,1 eV. Nous avons ainsi émis l'hypothèse que la contribution restante était due à un oxyde d'iridium de haut degré d'oxydation, probablement Ir(V). Cela nous permet de déterminer la proportion de chaque oxyde d'iridium dans les différents électrocatalyseurs (**Tableau III.2**).

**Tableau III.2.** Pourcentages atomiques des différents oxydes d'iridium calculés à partir des ajustements des spectres XPS présentés en **Figure III.3** pour les électrocatalyseurs IrO<sub>x</sub>/C, IrO<sub>x</sub>/ATO, Ir/C comm. et IrO<sub>2</sub> comm.

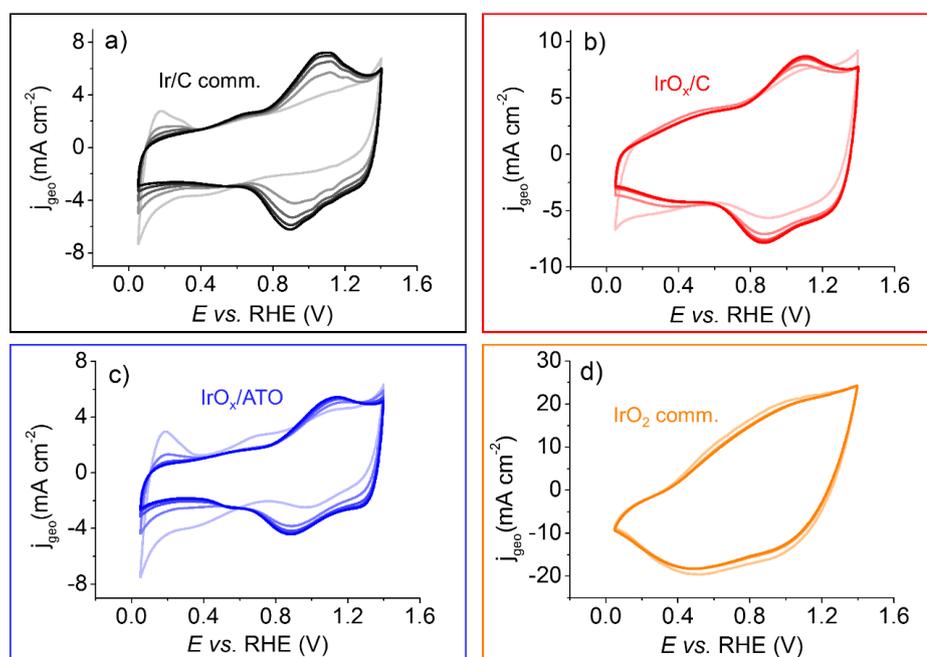
	IrO <sub>x</sub> /C	IrO <sub>x</sub> /ATO	Ir/C comm.	IrO <sub>2</sub> comm.
%(Ir(0)) (at. %)	18,9	64,6	94,1	5,1
%(Ir(III)) (at. %)	21,8	17,2	5,9	3,0
%(Ir(IV)) (at. %)	57,6	11,7	0,0	91,9
%(Ir(V)) (at. %)	1,7	6,5	0,0	0,00

Ir/C comm. contient essentiellement de l'Ir métallique avec un oxyde Ir(III) résiduel, ce qui est en accord avec le diffractogramme XRD (**Figure III.1 i**). Une contribution métallique ainsi que la présence d'oxydes Ir(IV), Ir(III) et Ir(V) ont été observés sur IrO<sub>x</sub>/ATO, en accord avec des études XPS effectuées sur des NPs d'Ir synthétisées par des méthodes chimiques humides <sup>258-259</sup>. Dans le cas d'IrO<sub>x</sub>/C et IrO<sub>2</sub> comm., l'espèce prédominante est Ir(IV). Le fait que l'iridium contenu dans IrO<sub>x</sub>/C et IrO<sub>x</sub>/ATO soit partiellement oxydé peut être dû à la présence d'eau dans le milieu de synthèse (voir section II.1.3). On note que comme les électrocatalyseurs IrO<sub>x</sub>/C et IrO<sub>x</sub>/ATO ont été synthétisés en utilisant la même suspension colloïdale de NPs d'IrO<sub>x</sub>, les degrés d'oxydation de l'iridium pour ces deux électrocatalyseurs devraient être similaires. Cependant, la proportion d'Ir(0) est plus importante pour IrO<sub>x</sub>/ATO que pour IrO<sub>x</sub>/C. La même observation a été faite par Oh *et al.* <sup>225</sup>, où la réduction partielle de NPs d'IrO<sub>x</sub> a été mise en évidence lors d'une déposition de celles-ci sur un support oxyde métallique ATO. Ce phénomène pourrait être expliqué par un caractère réducteur de l'antimoine contenu dans l'ATO, la réduction des NPS n'étant pas observée dans le cas d'un support dioxyde d'étain dopé au tantale (TaTO, **Chapitre IV**).

On remarque également que, pour IrO<sub>2</sub> comm., la ligne de l'ajustement est asymétrique (**Figure III.4 d**). Ce phénomène, habituellement observé dans le cas d'échantillons métalliques<sup>260</sup>, peut paraître surprenant pour un oxyde mais est en accord avec les travaux de Pfeifer *et al.*<sup>255</sup>. On note de plus que d'après les résultats obtenus en XPS, IrO<sub>2</sub> comm. ne contient presque pas d'iridium métallique Ir(0), alors que le diffractogramme XRD (**Figure III.1 i**) suggérait la présence de cristallites d'Ir(0). En reprenant les conclusions issues de l'analyse XRD *in situ*, et en sachant que l'XPS ne permet de sonder que les couches atomiques de surface (5 premiers nm dans le cas de l'iridium), on en déduit que la couche d'Ir(IV) (probablement IrO<sub>2</sub>) recouvrant les cristallites d'Ir métalliques détectés en XRD a une épaisseur d'au moins 5 nm. Les réactions électrocatalytiques étant surfaciques, on estime donc que la part d'Ir métallique contenue dans l'électrocatalyseur IrO<sub>2</sub> comm. ne devrait pas ou très peu participer à l'activité pour l'OER en comparaison à la part très majoritaire d'IrO<sub>2</sub> présente.

### III.1.3 Activités électrocatalytiques avant AST

Nous nous intéressons maintenant à l'évolution des CVs durant l'étape d'activation (décrite en section II.3.4), cette dernière ayant pour but de former un oxyde électrochimique d'iridium<sup>71</sup> (**Figure III.6**).

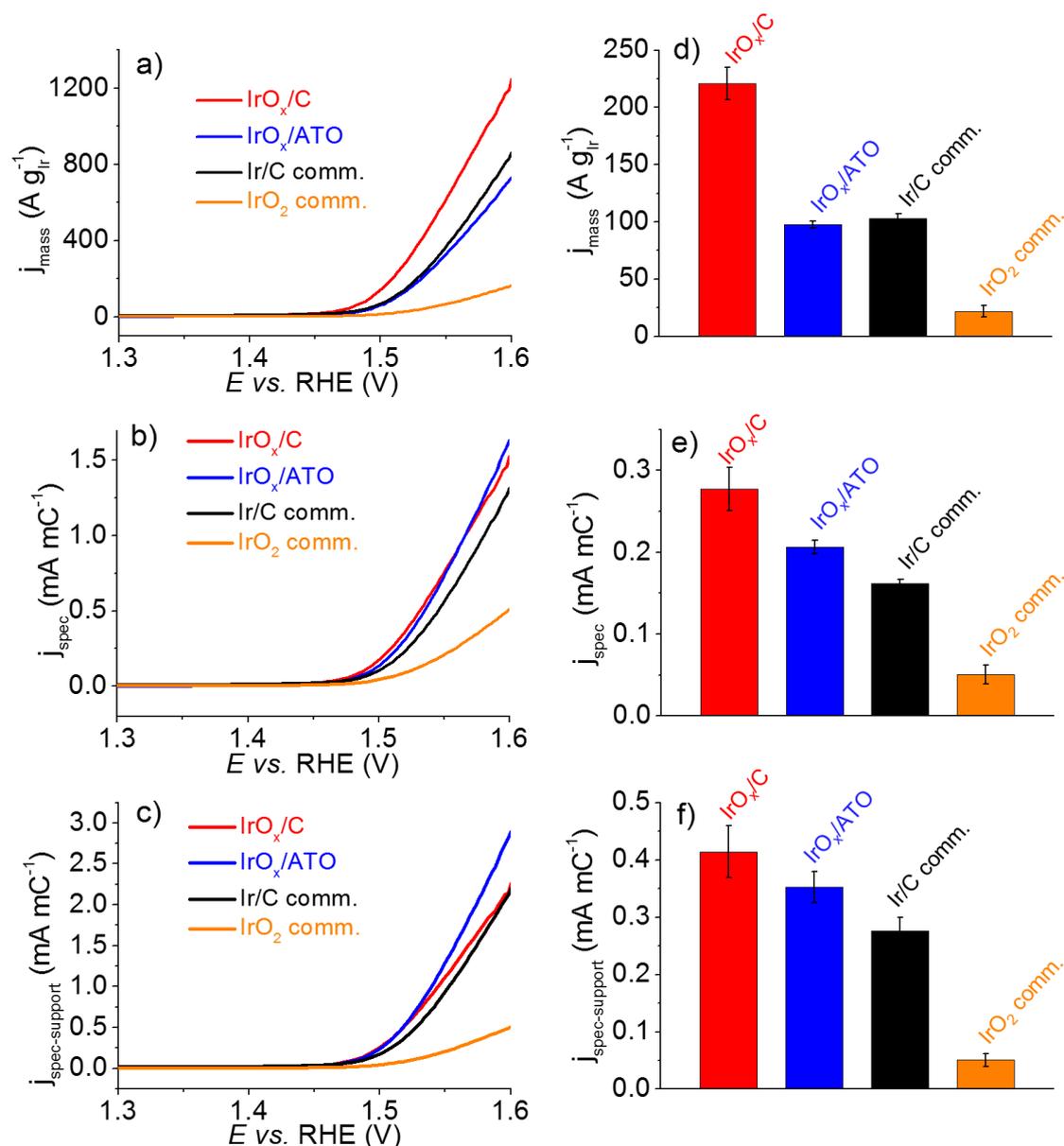


**Figure III.6.** Cycles d'activation obtenus entre 0,05 et 1,40 V vs. RHE à 500 mV s<sup>-1</sup> en électrolyte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M saturé en argon sur a) Ir/C comm., b) IrO<sub>x</sub>/C, c) IrO<sub>x</sub>/ATO et d) IrO<sub>2</sub> comm. Les nuances de couleurs (du plus clair au plus foncé) représentent respectivement les 2<sup>ème</sup>, 25<sup>ème</sup>, 50<sup>ème</sup>, 75<sup>ème</sup> et 100<sup>ème</sup> cycle.

La charge électrique entre 0,05 et 0,40 V vs. RHE associée à l'adsorption/désorption des atomes d'hydrogène en sous-tension ( $H_{\text{upd}}$ ) décroît graduellement avec les cycles d'activation sur Ir/C comm. (**Figure III.6 a**). Cela confirme les conclusions tirées des analyses XRD et XPS selon lesquelles Ir/C comm. est initialement composé de NPs d'Ir métallique, ces dernières s'oxydant durant l'étape d'activation électrochimique. Au contraire, aucun changement dans la région de l' $H_{\text{upd}}$  n'est observé pour IrO<sub>x</sub>/C (**Figure III.6 b**) et la charge électrique dans la région des oxydes ( $E > 0,40$  V vs. RHE) converge vers une valeur stable après environ 25 cycles, confirmant que les NPs d'IrO<sub>x</sub> sont partiellement oxydées à l'état initial pour IrO<sub>x</sub>/C. On observe un comportement intermédiaire sur IrO<sub>x</sub>/ATO (**Figure III.6 c**) : un pic présent dans la région de l' $H_{\text{upd}}$  décroissant rapidement avec les cycles d'activation confirme les résultats XPS selon lesquels les NPs d'IrO<sub>x</sub> sur IrO<sub>x</sub>/ATO étaient en moyenne moins oxydées que celles sur IrO<sub>x</sub>/C. Finalement, presque aucun changement n'a été observé sur les CVs obtenues sur IrO<sub>2</sub> comm. pendant l'étape d'activation. Cela suggère que cet électrocatalyseur était déjà presque entièrement oxydé initialement, en accord avec les résultats obtenus en XPS.

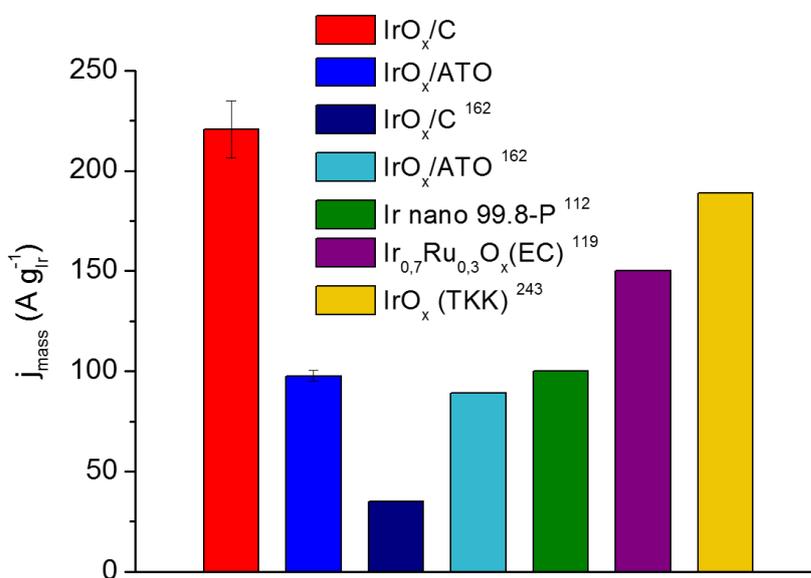
Les activités OER des différents électrocatalyseurs ont été déterminées en effectuant des courbes de polarisation entre 1,20 et 1,60 V vs. RHE à 5 mV s<sup>-1</sup> (**Figure III.7 a-c**). Comme abordé en section I.2.5, une partie du courant mesuré est dû à la dissolution des atomes d'iridium. Des résultats obtenus par ICP-MS ont montré que la masse d'iridium dissoute pour des électrodes d'Ir et d'IrO<sub>2</sub> durant un balayage en potentiel entre 1,20 V vs. RHE et un potentiel correspondant à une densité de courant de 5 mA cm<sup>-2</sup><sub>geo</sub> est de l'ordre de 10 et 0,1 ng cm<sup>-2</sup><sub>geo</sub>, respectivement<sup>135</sup>. En considérant l'équation de Faraday et le chargement des électrodes (20 μg<sub>Ir</sub> cm<sup>-2</sup><sub>geo</sub> pour les électrocatalyseurs supportés), on estime donc que moins de 0,05 % de la charge électrique pendant une mesure d'activité pour l'OER est due à la dissolution des atomes d'iridium. Nous avons donc considéré que la contribution du courant de dissolution des atomes d'iridium était négligeable par rapport au courant total mesuré, même si dans le cas de nanoparticules ce courant de dissolution pourrait être plus important que dans le cas d'un film mince. Les activités OER déterminées en extrayant les courants obtenus à 1,51 V vs. RHE normalisés soit par la masse d'Ir initialement présente sur l'électrode ( $j_{\text{mass}}$ ), soit par la charge anodique obtenue en intégrant les courants entre 0,40 et 1,40 V vs. RHE sur les voltampérogrammes ( $j_{\text{spec}}$ ), soit par la charge anodique obtenue en intégrant les courants entre 0,40 et 1,40 V

vs. RHE sur les voltampérogrammes après soustraction de la contribution capacitive des matériaux supports ( $j_{\text{spec-support}}$ ), sont présentées **Figure III.7 d-f**, respectivement.



**Figure III.7.** (a-c) Courbes de polarisation corrigées à 80 % de la chute ohmique obtenues entre 1,20 et 1,60 V vs. RHE à 5 mV s<sup>-1</sup> et 25 °C dans un électrolyte 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturé en argon. Les activités en OER ont été déterminées en extrayant les courants obtenus à 1,51 V vs. RHE et en les normalisant par d) la masse d'Ir initialement présente sur l'électrode ( $j_{\text{mass}}$ ), e) la charge anodique obtenue en intégrant les courants entre 0,40 et 1,40 V vs. RHE sur les voltampérogrammes ( $j_{\text{spec}}$ ), et f) la charge anodique obtenue en intégrant les courants entre 0,40 et 1,40 V vs. RHE sur les voltampérogrammes après soustraction de la contribution capacitive des matériaux supports ( $j_{\text{spec-support}}$ ). Les mesures ont été répétées trois fois et les barres d'erreur présentent l'écart-type obtenu.

Les écarts d'activité pour l'OER observés entre IrO<sub>x</sub>/C et Ir/C comm. peuvent s'expliquer par la différence de l'état d'oxydation, la taille moyenne et la dispersion des NPs d'IrO<sub>x</sub> entre ces deux électrocatalyseurs, le catalyseur commercial étant en moyenne plus aggloméré et plus métallique. De façon intéressante, malgré le fait que IrO<sub>x</sub>/C et IrO<sub>x</sub>/ATO aient été synthétisés en utilisant la même suspension colloïdale, des différences d'activités en OER sont tout de même observées. Cela peut s'expliquer notamment par la différence d'état d'oxydation de l'iridium, la différence de degré d'agglomération des NPs sur les supports, la différence de conductivité électronique entre le Vulcan XC-72 et l'ATO (4,0 contre 0,1 S cm<sup>-1</sup>, respectivement <sup>239</sup>) et la présence possible de courant de corrosion du support carboné <sup>261</sup>. Quelle que soit la normalisation choisie, IrO<sub>x</sub>/C présente la plus forte activité pour l'OER avec une activité massique de 221 ± 14 A gr<sup>-1</sup> à 1,51 V vs. RHE, cette performance étant très bonne au regard des valeurs d'activité rencontrées dans la littérature (**Figure III.8**). En combinant ces résultats avec ceux obtenus par analyse XPS (**Tableau III.2**), nous confirmons les travaux précédents <sup>225, 262</sup> montrant qu'un oxyde d'iridium amorphe contenant un mélange d'Ir(0), Ir(III) et Ir(IV) présente des meilleurs performances en OER qu'un oxyde d'iridium contenant presque uniquement de l'Ir(IV).



**Figure III.8.** Comparaison des activités massiques obtenues pour IrO<sub>x</sub>/C et IrO<sub>x</sub>/ATO à  $E = 1,51$  V avec des valeurs d'activité trouvées dans la littérature au même potentiel <sup>112, 119, 162, 243</sup>.

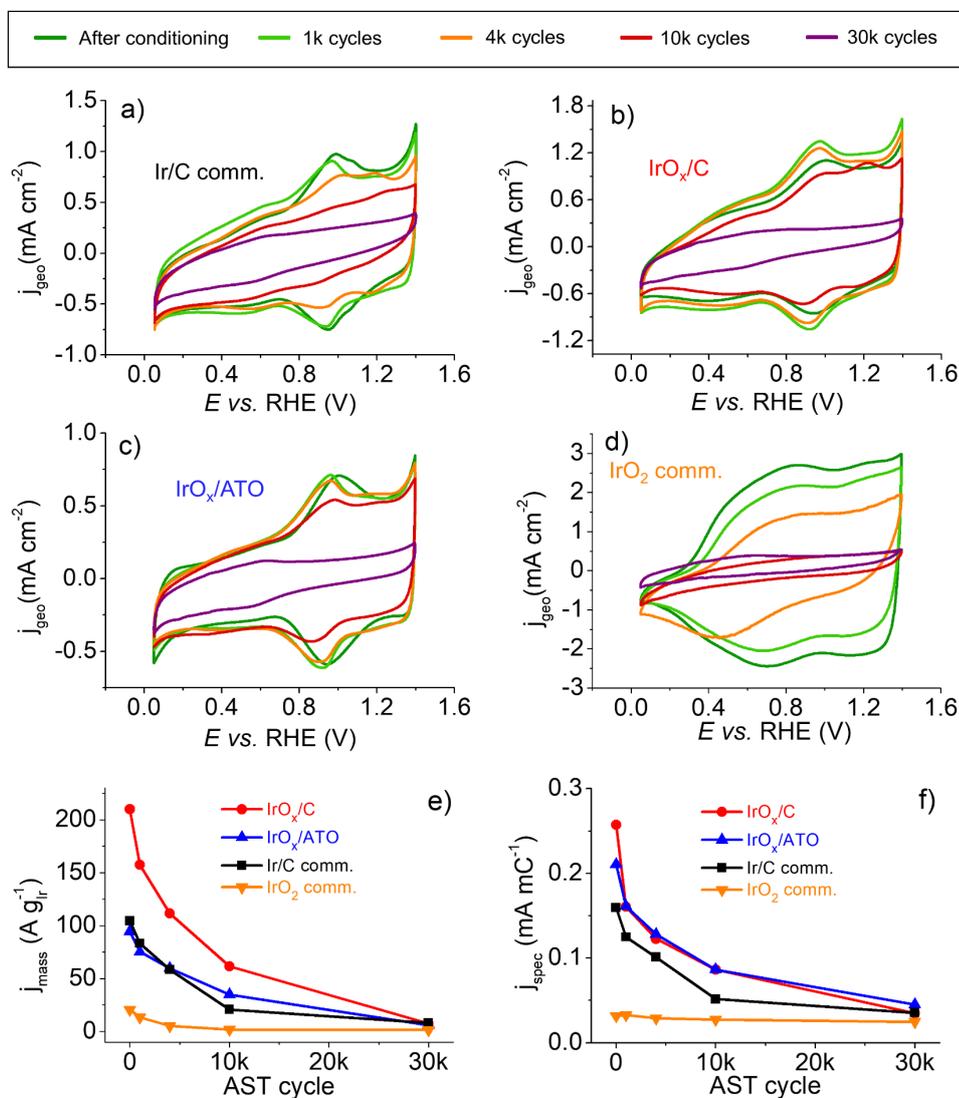
## III.2 Étude de l'évolution morphologique et compositionnelle des électrocatalyseurs lors de l'OER

### III.2.1 Évolution des activités électrocatalytiques

Après avoir déterminé l'activité pour l'OER des différents électrocatalyseurs, nous avons effectué un AST potentiodynamique à 25 °C afin de suivre l'évolution des performances électrocatalytiques des matériaux étudiés en fonction du nombre de cycles de vieillissement. Cet AST se compose de marches en potentiel entre 1,20 et 1,60 V *vs.* RHE (voir section II.3.5) et l'activité pour l'OER a été mesurée après l'étape d'activation et après 1000 (1 k), 4000 (4 k), 10000 (10 k) et 30000 (30 k) cycles d'AST. La **Figure III.9 a-d** montre les CVs obtenues pour Ir/C comm., IrO<sub>x</sub>/C, IrO<sub>x</sub>/ATO et IrO<sub>2</sub> comm.

Pour tous les électrocatalyseurs excepté IrO<sub>2</sub> comm., la charge anodique entre 0,40 et 1,40 V *vs.* RHE augmente pendant les 1 k premiers cycles d'AST, le phénomène étant particulièrement visible sur IrO<sub>x</sub>/C et suggérant la croissance d'une couche d'oxyde électrochimique<sup>89, 116</sup>. Le pic observé à environ 0,95 V *vs.* RHE sur les trois électrocatalyseurs supportés est communément associé à la transition Ir(III)/Ir(IV)<sup>71, 84-85</sup>. Ce pic est large après activation sur IrO<sub>x</sub>/C et IrO<sub>x</sub>/ATO et devient plus fin et se décale vers les potentiels négatifs après les premiers cycles d'AST, ce qui suggère un changement de la nature des espèces de surface (**Figure III.9 b, c**). On note que ce pic était déjà plus fin et décalé vers les potentiels négatifs sur Ir/C comm. (**Figure III.9 a**). Notons également l'apparition d'un pic supplémentaire à environ 1,20 V *vs.* RHE après 10 k cycles sur IrO<sub>x</sub>/C et 4 k cycles sur IrO<sub>x</sub>/ATO et Ir/C comm. Ce pic a également été observé sur les voltampérogrammes présentés dans les travaux de Saveleva *et al.*<sup>102</sup> et Oh *et al.*<sup>86</sup> dans le cas d'électrocatalyseurs Ir@IrO<sub>x</sub> et de nanodendrites d'Ir, respectivement. Oh *et al.* l'ont associé à une transition Ir(IV)/Ir(V), bien que celle-ci pourrait avoir lieu à environ 1,40-1,45 V *vs.* RHE, comme suggéré dans différents travaux<sup>71-72, 84-85</sup>. Pfeifer *et al.*<sup>98</sup> ont proposé que ce pic devrait plutôt être dû à l'oxydation de O(-II) en O(-I) (mécanisme abordé en section I.2.4). Les calculs DFT de cette étude prédisent un potentiel redox d'environ 1,20 - 1,30 V *vs.* RHE pour cette transition, ce qui correspond très bien à nos résultats. Enfin, dans le cas d'IrO<sub>2</sub> comm., on observe une décroissance homothétique de la charge des CVs, ce qui suggère que la composition chimique de l'iridium est inchangée et que la perte d'activité est seulement due à la perte d'ECSA. La performance pour l'OER est décroissante en fonction des cycles d'AST pour tous les électrocatalyseurs (**Figure III.9 e, h**). IrO<sub>x</sub>/C présente les

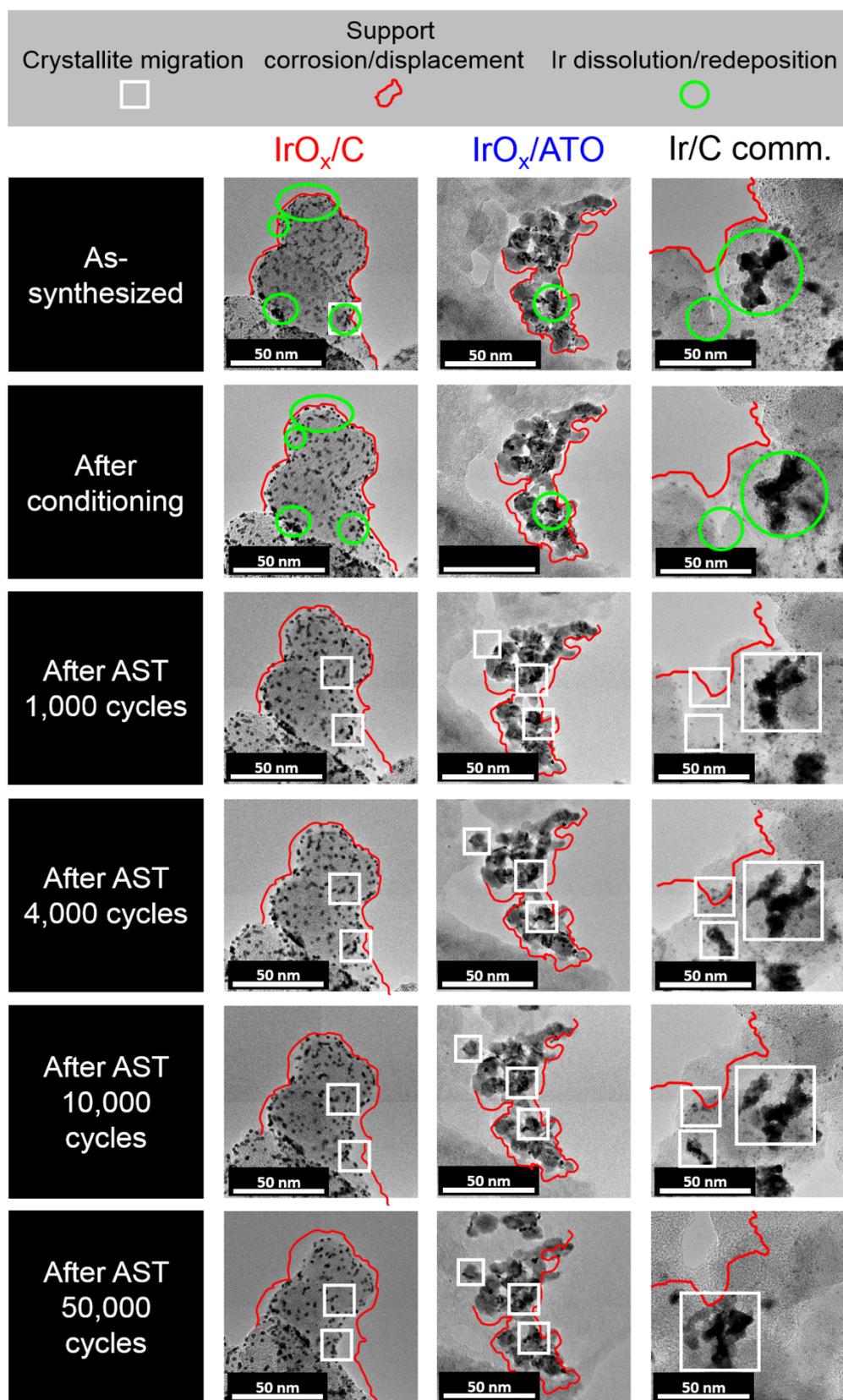
meilleures performances en ce qui concerne l'activité massique et IrO<sub>x</sub>/C et IrO<sub>x</sub>/ATO ont des activités spécifiques similaires après les premiers cycles d'AST.



**Figure III.9.** Voltampérométries cycliques obtenus entre 0,05 et 1,40 V vs. RHE à 50 mV s<sup>-1</sup> et 25 °C dans un électrolyte 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturé en argon après étape d'activation et après 1000, 4000, 10000 et 30000 cycles d'AST (marches en potentiel entre 1,20 et 1,6 V vs. RHE à 25 °C) sur a) Ir/C comm., b) IrO<sub>x</sub>/C, c) IrO<sub>x</sub>/ATO et d) IrO<sub>2</sub> comm. Évolution des activités e) massiques et f) spécifiques en fonction des cycles d'AST.

### III.2.2 Mécanismes de dégradation morphologique

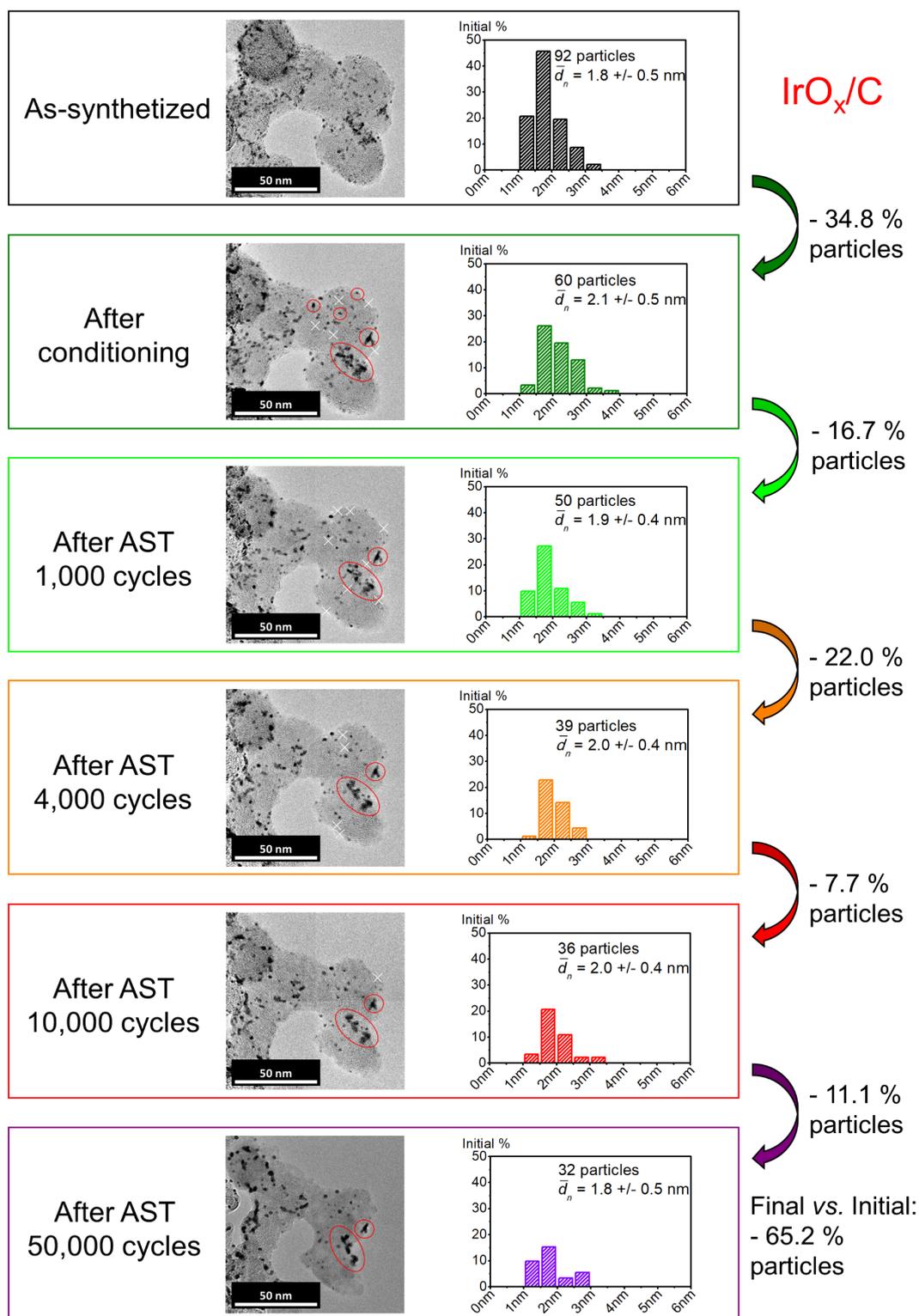
Afin de proposer une explication à la perte d'activité pour l'OER pendant l'AST, nous avons effectué des observations en IL-TEM sur les trois électrocatalyseurs supportés à l'état initial, après activation et après 1 k, 4 k, 10 k et 50 k cycles d'AST. Les changements morphologiques observés sont présentés **Figure III.10**.



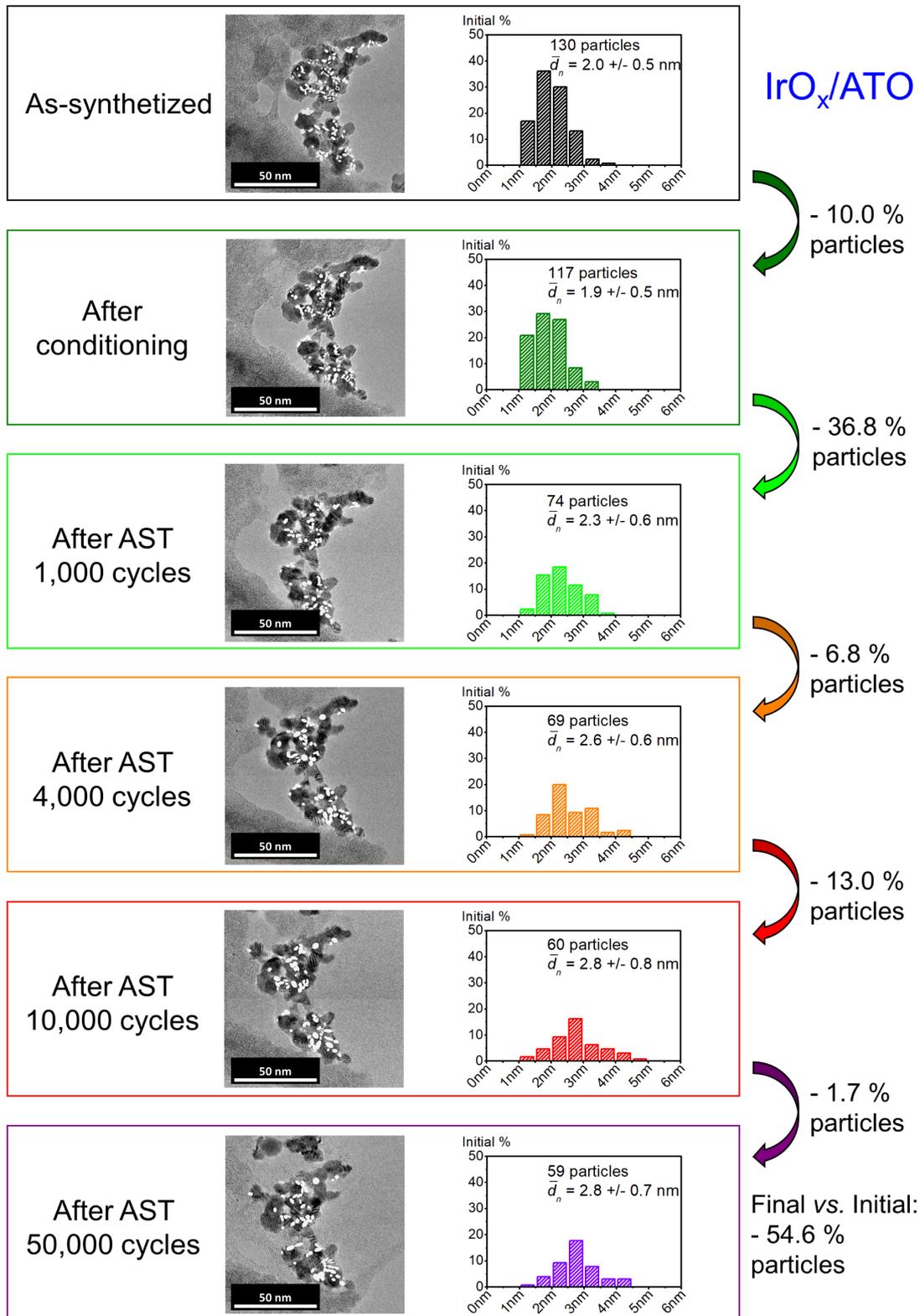
**Figure III.10.** Images IL-TEM obtenues pour IrO<sub>x</sub>/C, IrO<sub>x</sub>/ATO et Ir/C comm. à l'état initial, après activation et après 1 k, 4 k, 10 k et 50 k d'AST (marches en potentiel entre 1,20 et 1,6 V vs. RHE à 25 °C), mettant en évidence les principaux mécanismes de dégradation morphologique ayant lieu pendant l'OER.

Nous avons différencié les mécanismes de dégradation ayant lieu pendant l'AST en utilisant une légende spécifique. Ainsi, nous avons entouré en rouge les contours des électrocatalyseurs à l'état initial et reporté ce contour aux différentes étapes de l'AST afin de mettre en évidence les phénomènes de corrosion des supports. Les carrés blancs montrent les zones où l'on peut observer la migration/agglomération/agrégation des cristallites tandis que les ellipses vertes indiquent les régions où ont eu lieu des phénomènes de dissolution/redépôt des NPs d'IrO<sub>x</sub>. Une corrosion importante du support Vulcan XC-72 est observée, en accord avec l'instabilité thermodynamique de cet élément en conditions OER<sup>70</sup> et avec les résultats de littérature<sup>218, 263</sup>. On note que la corrosion du support carboné a engendré une agglomération/agrégation prononcée des NPs d'IrO<sub>x</sub>. Des phénomènes de migration/agglomération des cristallites sont observés aussi bien sur les électrocatalyseurs supportés sur carbone que sur IrO<sub>x</sub>/ATO, ce qui montre les limites de la stabilité de l'ATO. De plus, des mesures EDS ont montré la perte progressive des atomes d'antimoine pendant l'AST, et plus particulièrement lors de l'étape d'activation. Cela confirme le phénomène de dissolution de l'élément dopant de l'ATO engendrant la diminution de la conductivité électronique du support précédemment reporté par Cognard *et al.*<sup>264</sup>.

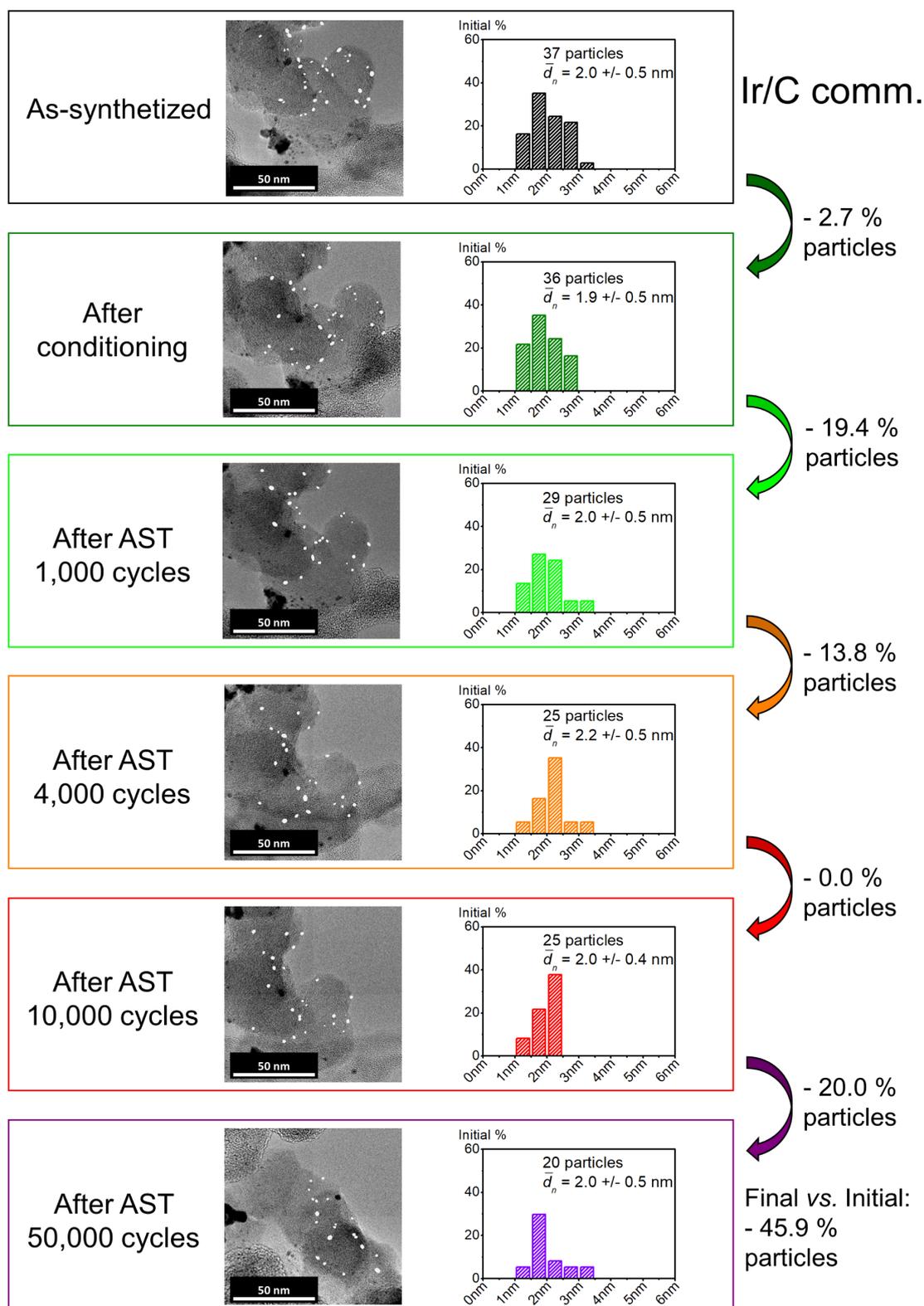
Afin d'extraire des données quantitatives des images IL-TEM, nous avons établi des distributions de taille de particules en mesurant le diamètre de Feret des mêmes NPs à l'état initial, après activation, et après 1 k, 4 k, 10 k et 50 k cycles d'AST, en considérant uniquement les particules isolées. Cela est illustré sur la **Figure III.11** pour IrO<sub>x</sub>/C, **Figure III.12** pour IrO<sub>x</sub>/ATO et en **Figure III.13** pour Ir/C comm. Pour le comptage des particules, nous avons comparé la méthode « manuelle » (comptage à l'œil) avec une méthode « automatique » que nous avons mise au point avec le logiciel ImageJ (**Figure III.14**), la méthode « manuelle » s'étant finalement révélée plus précise. Sur les images représentant Ir/C comm. et IrO<sub>x</sub>/ATO, nous avons représenté des ellipses blanches sur les particules comptées afin de les rendre plus visibles. De plus, les intensités des colonnes des distributions de taille de particules **Figure III.11, III.12 et III.13** ont été normalisées par le nombre total de particules comptées à l'état initial afin de permettre une visualisation rapide de la fraction de NPs disparues ou formées d'une étape à l'autre.



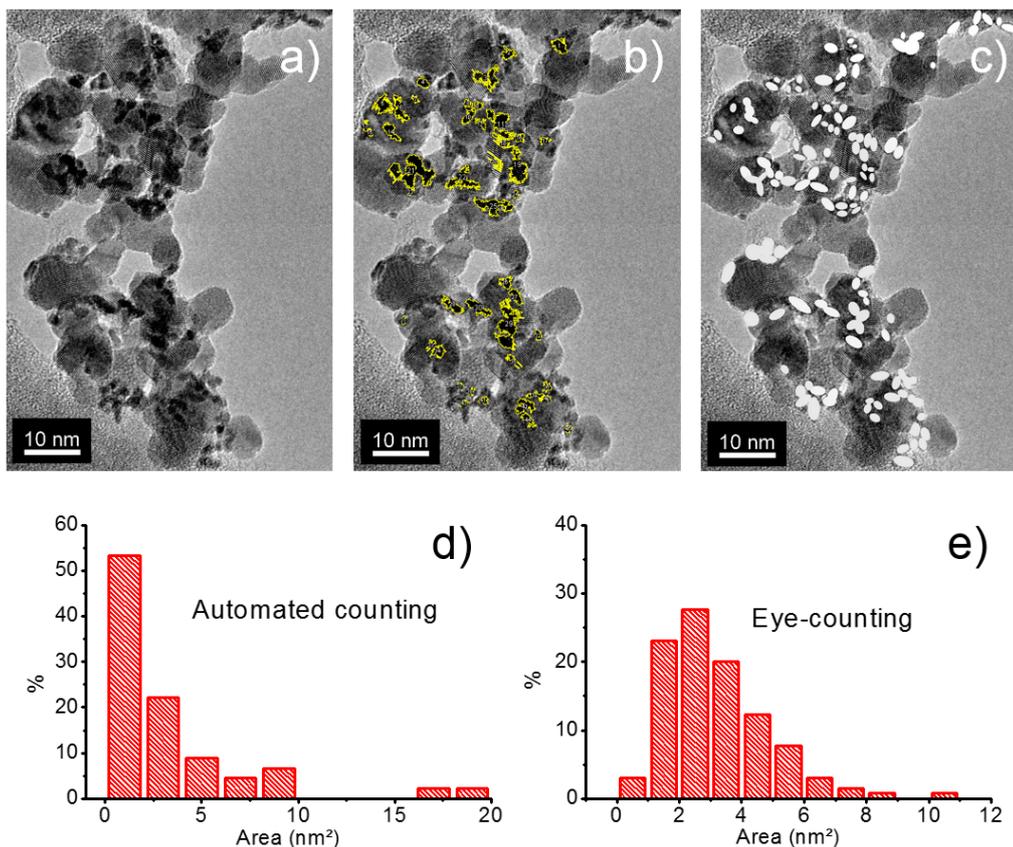
**Figure III.11.** Images IL-TEM et évolution des distributions de taille de particules pour IrO<sub>x</sub>/C à l'état initial, après activation et après 1 k, 4 k, 10 k et 50 k cycles d'AST (marches en potentiel entre 1,20 et 1,6 V vs. RHE à 25 °C). Seules les particules isolées ont été comptées. Les cercles rouges mettent en évidence les phénomènes de migration/agglomération/coalescence des NPs d'IrO<sub>x</sub> tandis que les croix blanches montrent leur détachement. Le diamètre de Féret moyen  $\bar{d}_n$  est indiqué sur les histogrammes.



**Figure III.12.** Images IL-TEM et évolution des distributions de taille de particules pour IrO<sub>x</sub>/ATO à l'état initial, après activation et après 1 k, 4 k, 10 k et 50 k cycles d'AST (marches en potentiel entre 1,20 et 1,6 V vs. RHE à 25 °C). Seules les particules isolées ont été comptées. Des ellipses blanches ont été représentées sur les particules comptées afin de les rendre plus visibles. Le diamètre de Féret moyen  $\bar{d}_n$  est indiqué sur les histogrammes.



**Figure III.13.** Images IL-TEM et évolution des distributions de taille de particules pour Ir/C comm. à l'état initial, après activation et après 1 k, 4 k, 10 k et 50 k cycles d'AST (marches en potentiel entre 1,20 et 1,6 V vs. RHE à 25 °C). Seules les particules isolées ont été comptées. Des ellipses blanches ont été représentées sur les particules comptées afin de les rendre plus visibles. Le diamètre de Féret moyen  $\bar{d}_n$  est indiqué sur les histogrammes.

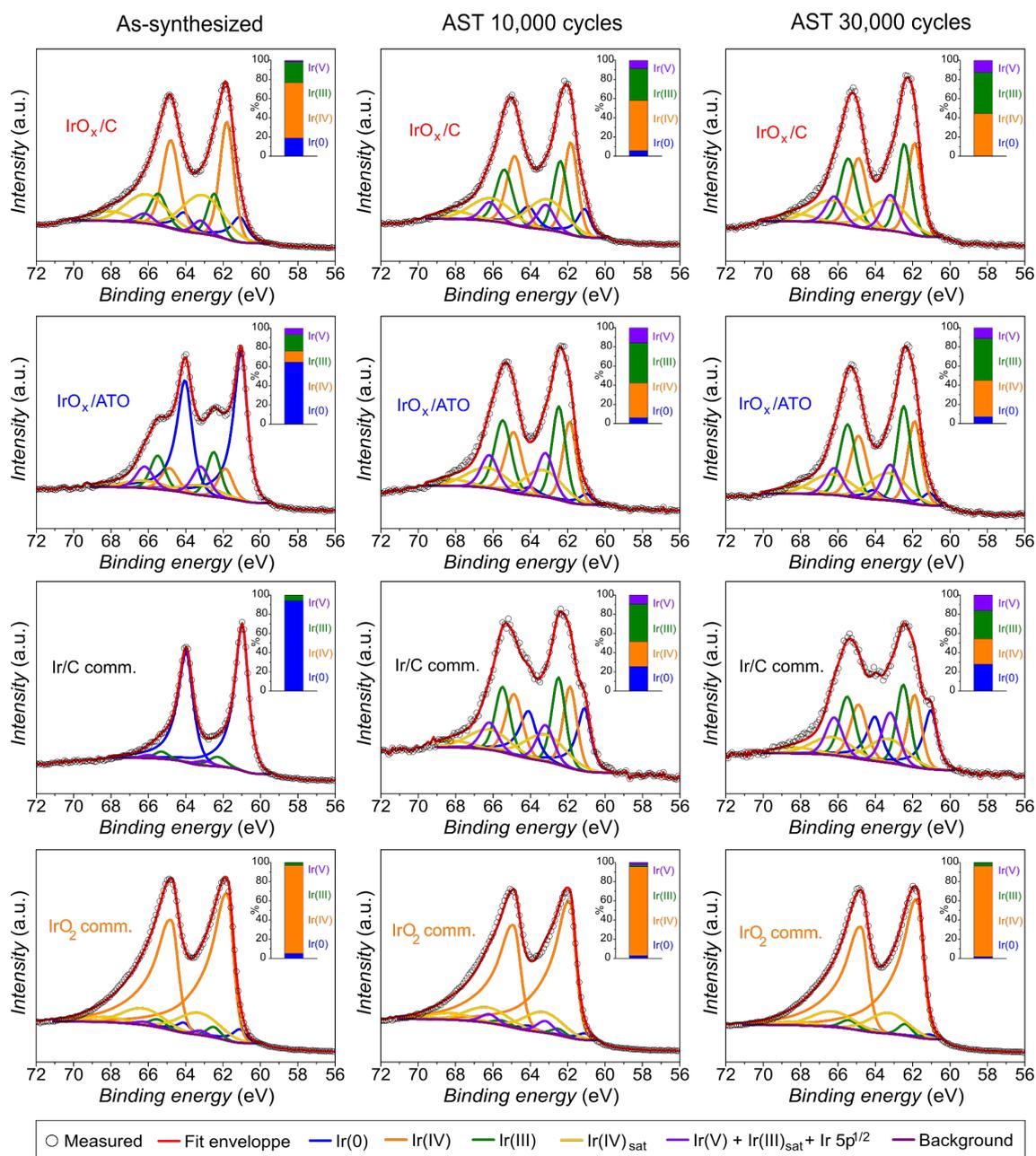


**Figure III.14.** Comparaison des distributions de taille de particules obtenues sur a)  $\text{IrO}_x/\text{ATO}$  par (b, d) comptage automatisé et (c, e) comptage « à l'œil ».

On observe que les plus petites particules ont tendance à disparaître lors de l'étape d'activation, ce phénomène étant accompagné d'une légère augmentation de la taille moyenne des particules pour  $\text{IrO}_x/\text{C}$ . Ces résultats suggèrent qu'un phénomène de maturation d'Ostwald (dissolution des plus petites particules et redépôt sur les plus grosses) a lieu pendant l'étape d'activation électrochimique. Pendant l'AST, les phénomènes de migration/agglomération/coalescence sont visibles, accompagnés du détachement des plus grosses particules. Ces résultats sont en accord avec les analyses ICP-MS de Cherevko *et al.*<sup>56, 71, 85, 265</sup> montrant la dissolution des atomes d'iridium à des potentiels comparables d'une part, et d'autre part avec la thermodynamique<sup>70</sup> car les ions  $\text{Ir}^{3+}$  produits par dissolution ne peuvent se redéposer sous forme métallique qu'à des potentiels inférieurs à 1,16 V vs. RHE, c'est-à-dire pendant l'étape d'activation.

### III.2.3 Évolution de la composition des électrocatalyseurs

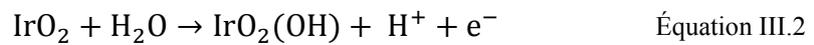
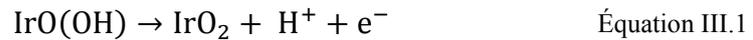
L'évolution de la composition chimique d' $\text{IrO}_x/\text{C}$ ,  $\text{IrO}_x/\text{ATO}$ ,  $\text{Ir}/\text{C}$  comm. et  $\text{IrO}_2$  comm. a été suivie à différentes étapes de l'AST par XPS (**Figure III.15**).



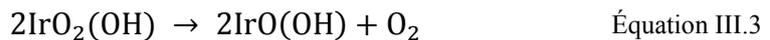
**Figure III.15.** Spectres XPS du niveau Ir 4f obtenus sur  $\text{IrO}_x/\text{C}$ ,  $\text{IrO}_x/\text{ATO}$ ,  $\text{Ir}/\text{C comm.}$  et  $\text{IrO}_2 \text{ comm.}$ , à l'état initial et après 10 k et 30 k cycles d'AST (marches en potentiel entre 1,20 et 1,6 V vs. RHE à 25 °C). Les encarts montrent le pourcentage d'Ir(0), Ir(IV), Ir(III) et Ir(V). La proportion d'Ir(V) a été calculée en soustrayant 15 % de l'aire du pic attribué à Ir(III) et 2,67 % de l'aire totale du niveau Ir 4f (afin de tenir compte de la contribution des satellites Ir(III) et de la bande Ir  $5p_{1/2}$ , respectivement) des aires des pics situés à 63,1 et 66,1 eV.

On observe une augmentation de l'état d'oxydation moyen pour tous les électrocatalyseurs supportés, en bon accord avec les résultats de Kötz *et al.* obtenus sur des films d'oxydes d'iridium formés électrochimiquement<sup>84</sup>. De manière similaire, Li *et al.* ont polarisé un film d'Ir de 100 nm d'épaisseur à  $1 \text{ mA cm}^{-2}_{\text{geo}}$  pendant 4, 69, et

120 h<sup>257</sup>. À partir de mesures XPS, les auteurs ont postulé la formation d'espèces Ir-O métastables se transformant progressivement en IrO<sub>2</sub> dans les conditions de l'OER. Les résultats présentés en **Figure III.15** confirment ces observations et indiquent de plus que les espèces Ir(III), Ir(IV) et Ir(V) coexistent dans les électrocatalyseurs supportés après OER, en accord avec les résultats NAP-XPS de Sanchez-Casalongue *et al.*<sup>95</sup> et les mesures XANES de Minguzzi *et al.*<sup>76, 96</sup>. Nous émettons ainsi l'hypothèse que les transitions entre les différentes valences de l'iridium observées après AST peuvent s'effectuer selon des mécanismes red-ox proposés par Cherevko *et al.*<sup>71</sup> :

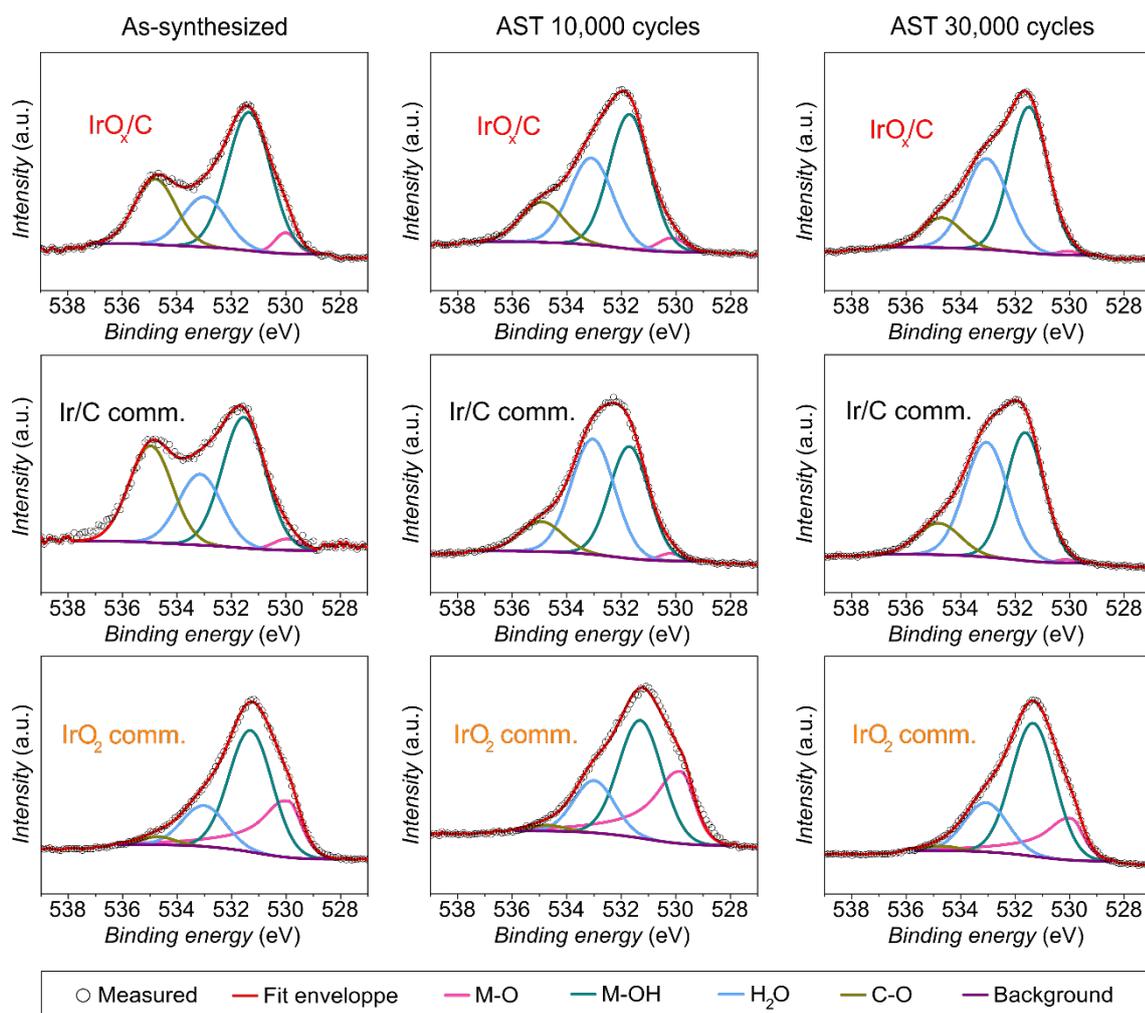
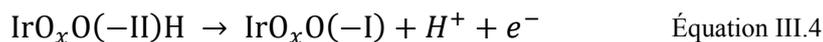


L'espèce IrO<sub>2</sub>(OH) peut éventuellement se décomposer chimiquement selon la réaction suivante<sup>71</sup> :



Alternativement, sur la base d'observations NAP-XPS et XAS *operando*, Pfeifer *et al.*<sup>98-100</sup> et Saveleva *et al.*<sup>102</sup> ont proposé que les atomes d'oxygène, plutôt que le centre cationique Ir, étaient au cœur du mécanisme de l'OER. Les auteurs proposent que les anions O(-I) formés par oxydation des espèces O(-II) composant les groupements hydroxyles adsorbés sur l'iridium sont sujets à une attaque nucléophile des molécules d'eau à cause de leur structure électronique déficiente, ce qui favorise la formation de liaisons O-O par une étape chimique<sup>40, 45</sup>. Sur la base de nos résultats, nous associons l'Équation III.1 à la transition Ir(III)/Ir(IV) observée à environ 0,95 V *vs.* RHE et l'Équation III.2 à la transition Ir(IV)/Ir(V) observée à environ 1,4-1,45 V *vs.* RHE<sup>71-72, 84-85</sup>. Comme montré par Kasian *et al.*<sup>97</sup> par analyse DEMS, le devenir des espèces Ir(III) et Ir(V) dépend du potentiel appliqué : pour  $E < 1,6$  V *vs.* RHE, Ir(V) se décompose chimiquement en dioxygène et Ir(III), cette dernière espèce pouvant se dissoudre en Ir<sup>3+</sup>, et pour  $E > 1,6$  V *vs.* RHE, Ir(V) est oxydé en IrO<sub>3</sub> gazeux. Parallèlement à l'augmentation de l'état d'oxydation moyen de l'iridium, les spectres XPS du niveau O 1s (**Figure III.16**) et les rapports des aires des niveaux O 1s/Ir 4f (**Tableau III.3**) mettent en évidence l'augmentation de la fraction des groupements hydroxyles et de molécules d'eau adsorbées sur IrO<sub>x</sub>/C et Ir/C comm. durant l'AST. Au contraire, aucun changement de couverture de la surface par des groupements hydroxyles ou des molécules d'eau n'a été

observé sur IrO<sub>2</sub> comm. Ces résultats sont cohérents avec les observations d'Abbott *et al.* après un AST composé de 250 cycles de marches en potentiel entre 1,00 et 1,60 V *vs.* RHE. En combinant les résultats XPS sur le niveau O 1s avec les changements observés sur les CVs pendant l'AST (**Figure III.9**), nous attribuons le pic observé à environ 1,20 V *vs.* RHE pendant AST à l'oxydation des espèces O(-II) et O(-I) selon la réaction proposée par Pfeifer *et al.*<sup>98</sup> :



**Figure III.16.** Spectres XPS du niveau O 1s obtenus sur IrO<sub>x</sub>/C, Ir/C comm. et IrO<sub>2</sub> comm. à l'état initial et après 10 k et 30 k cycles d'AST (marches en potentiel entre 1,20 et 1,6 V *vs.* RHE à 25 °C). Les paramètres utilisés pour l'ajustement des spectres XPS du niveau O 1s sont donnés dans le **Tableau III.4**. Le niveau O 1s sur IrO<sub>x</sub>/ATO n'est pas représenté pour cause de recouvrement avec le niveau Sb 3d<sub>5/2</sub>. La décomposition des spectres montre une contribution majeure des groupements hydroxyles et des molécules d'eau adsorbées après 10 k et 30 k cycles d'AST. L'intensité importante de ce signal peut être expliquée par le fait que les espèces hydroxyles présentes dans les groupements OOH sont mieux détectés dans le niveau O 1s que dans le niveau Ir 4f.

**Tableau III.3.** Rapports des aires des niveaux O 1s/Ir 4f pour IrO<sub>x</sub>/C, Ir/C comm. et IrO<sub>2</sub> comm. à l'état initial et après 10 k et 30 k cycles d'AST (marches en potentiel entre 1,20 et 1,6 V vs. RHE à 25 °C). Les rapports sont calculés à partir des **Figures III.15 et III.16** en considérant les facteurs de sensibilité appropriés <sup>266</sup>. Les résultats indiquent que la quantité d'espèces oxygénées augmente beaucoup après 10 k cycles et 30 k cycles d'AST pour IrO<sub>x</sub>/C et Ir/C comm., ce qui suggère la possible contribution d'un oxyde très hydraté ou la formation d'espèces O(-I) <sup>98</sup>, tandis qu'elle reste stable dans le cas d'IrO<sub>2</sub> comm.

O1s/Ir4f	IrO <sub>x</sub> /C	Ir/C comm.	IrO <sub>2</sub> comm.
État initial	3,0	2,4	1,8
Après 10 k cycles d'AST	5,1	10,7	2,5
Après 30 k cycles d'AST	8,2	13,6	2,0

**Tableau III.4.** Paramètres utilisés pour l'ajustement des spectres XPS (niveau O 1s). Les paramètres spécifiques utilisés pour ajuster les spectres obtenus sur IrO<sub>2</sub> comm. sont écrits entre parenthèses.

Pic	Énergie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Ratio (Lorentzien /Gaussien) (%)	Ratio la de queue (%)	Hauteur de la queue (%)	Exposant de la queue (%)
O	530,0 ± 0,2	1,0 ± 0,2	10 (55)	100 (0)	0	0 (0,0653)
Groupements OH	531,5 ± 0,2	1,7 ± 0,2	10	100	0	0
H <sub>2</sub> O adsorbée (+ oxyde très hydraté)	533,1 ± 0,2	1,7 ± 0,2	10	100	0	0
Groupements CO	534,9 ± 0,2	1,7 ± 0,2	10	100	0	0

Nous reprecisons que les mesures XPS ayant été effectuées *ex situ*, les compositions déterminées évolueront dans la région de l'OER, avec notamment une diminution de la proportion d'Ir(III) au profit de la proportion d'Ir(IV) <sup>102</sup>. Cependant, ces résultats XPS *ex situ* peuvent nous permettre de déterminer la nature des oxydes d'iridium pouvant prédire l'activité en OER, ce qui est l'objet de la partie qui suit.

### III.3 Unification des résultats : vers la détermination de la nature des oxydes d'iridium intrinsèquement actifs en OER

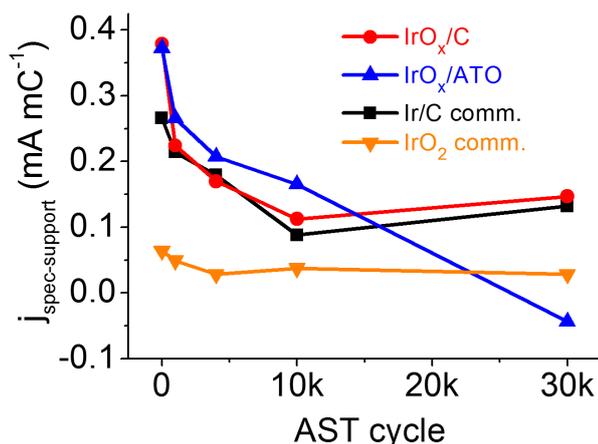
#### III.3.1 Hypothèses considérées et limitations du modèle

Afin de déconvoluer les effets liés aux changements de composition chimique de l'iridium des effets liés à la dégradation morphologique des électrocatalyseurs pendant l'OER sur l'activité électrocatalytique, nous combinons les informations obtenues à partir des mesures électrochimiques, des images IL-TEM et des analyses XPS. Nous formulons ainsi l'hypothèse que l'activité électrocatalytique en OER des NPs d'IrO<sub>x</sub> après 10 k cycles d'AST peut s'exprimer suivant l'équation :

$$\frac{100 j_{meas}}{(1 - \%_{lost})} = j(\text{Ir}(0)) \times \%(\text{Ir}(0)) + j(\text{Ir}(\text{IV})) \times \%(\text{Ir}(\text{IV})) + j(\text{Ir}(\text{III}/\text{V})) \times \%(\text{Ir}(\text{III}) + \text{Ir}(\text{V})) \quad \text{Équation III.5}$$

avec  $j_{meas}$  l'activité spécifique en OER corrigée de la contribution capacitive du support et corrigée à 80 % de la chute ohmique après 10 k cycles d'AST, extraite de la **Figure III.17**,  $\%_{lost}$  le pourcentage de perte de surface électrochimiquement active entre l'étape d'activation et après 10 k cycles d'AST estimé à partir des images IL-TEM (section II.2.1),  $j(\text{Ir}(A))$  l'activité spécifique en OER intrinsèque de l'iridium au degré d'oxydation A, et  $\%(\text{Ir}(A))$  la fraction d'iridium dans l'état d'oxydation A déterminée à partir des ajustements des spectres XPS. Comme les états d'oxydation +III et +V sont liés par l'Équation III.3, leurs contributions ont été considérées comme étant interdépendantes pour le calcul des activités intrinsèques en OER.

Il convient de noter que le modèle proposé via l'Équation III.5 possède des limitations. En effet, les résultats obtenus par application de cette équation sont dépendants des zones analysées en IL-TEM et en XPS. Pour que les résultats soient les plus représentatifs possible, plusieurs zones ont été analysées. Par ailleurs, chaque technique de mesure utilisée (électrochimie, IL-TEM et XPS) présente des incertitudes expérimentales ainsi que des incertitudes instrumentales. Enfin, le modèle ne tient pas compte de la conductivité électronique des électrocatalyseurs ni du degré d'agglomération des NPs d'IrO<sub>x</sub> dans le cas des électrocatalyseurs supportés du fait que seules les particules isolées ont été considérées afin de proposer des distributions de tailles de particules fiables. En conclusion, il convient de considérer les valeurs numériques obtenues par la combinaison des résultats de ces différentes techniques de manière semi-quantitative.



**Figure III.17.** Évolution des activités en OER mesurées à 1,51 V vs. RHE en fonction du nombre de cycles d'AST (marches en potentiel entre 1,20 et 1,6 V vs. RHE à 25 °C) pour IrO<sub>x</sub>/C, IrO<sub>x</sub>/ATO, Ir/C comm. et IrO<sub>2</sub> comm. Les courants ont été normalisés par la charge anodique des voltampérogrammes entre 0,40 et 1,40 V vs. RHE après soustraction de la contribution capacitive des matériaux supports ( $j_{\text{spec-support}}$ ). Les activités spécifiques à 30 k cycles d'AST ne suivent pas la tendance observée durant les 10 k premiers cycles d'AST pour les trois électrocatalyseurs supportés, montrant des différences de vitesse de dégradation entre ceux-ci et les matériaux supports seuls.

### III.3.2 Calcul des activités intrinsèques des oxydes d'iridium

En appliquant l'Équation III.5 à IrO<sub>x</sub>/C, IrO<sub>x</sub>/ATO et Ir/C comm., on obtient un système de trois équations à trois inconnues pouvant être résolu et permettant de calculer les activités OER intrinsèques des espèces Ir(0), Ir(III/V) et Ir(IV). On note que comme IrO<sub>2</sub> comm. est un matériau non-supporté, il n'a pas été considéré dans ce calcul du fait de l'impossibilité de déterminer des distributions de tailles de particules fiables. Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau III.5**.

**Tableau III.5.** Calcul des activités spécifiques pour l'OER à 1,51 V vs. RHE des degrés d'oxydation Ir(0), Ir(III/V) et Ir(IV).

	$j$ (mA mC <sup>-1</sup> )	Contribution à l'activité pour l'OER (%)
$j_{\text{calc}}(\text{Ir}(0))$	0,054	16,3
$j_{\text{calc}}(\text{Ir}(\text{III}/\text{V}))$	0,237	71,5
$j_{\text{calc}}(\text{Ir}(\text{IV}))$	0,041	12,2

La vérification de ces résultats a été effectuée en comparant les valeurs d'activité spécifique en OER mesurées ( $j_{meas}$ ) et calculées ( $j_{calc}$ ) après l'étape d'activation (**Tableau III.6**). Les valeurs utilisées pour les calculs ainsi que pour la vérification sont données en **Tableau III.7 et III.8**.

**Tableau III.6.** Vérification du modèle en utilisant les activités spécifiques en OER mesurées ( $j_{meas}$ ) et calculées ( $j_{calc}$ ) après l'étape d'activation.

	IrO <sub>x</sub> /C	IrO <sub>x</sub> /ATO	Ir/C comm.	IrO <sub>2</sub> comm.
$j_{meas}$ (mA mC <sup>-1</sup> )	0,379	0,373	0,266	0,032
$j_{calc}$ (mA mC <sup>-1</sup> )	0,112	0,170	0,156	0,049
Erreur (%)	70,5	54,4	41,2	35,8

**Tableau III.7.** Valeurs utilisées pour le calcul des activités spécifiques en OER intrinsèques pour Ir(0), Ir(III/V) et Ir(IV). Les données ont été déterminées pour les électrocatalyseurs supportés après 10 k cycles d'AST.

	IrO <sub>x</sub> /C	IrO <sub>x</sub> /ATO	Ir/C comm.
%(Ir(0)) (at. %)	5,6	6,1	25,4
%(Ir(III/V)) (at. %)	41,9	57,7	48,4
%(Ir(IV)) (at. %)	52,5	36,2	26,2
$j_{meas}$ (mA mC <sup>-1</sup> )	0,113	0,165	0,088
% <sub>lost</sub> (%)	9,1	-6,7	36,7

**Tableau III.8.** Valeurs utilisées pour la vérification du calcul des activités spécifiques en OER intrinsèques pour Ir(0), Ir(III/V) et Ir(IV). Les données ont été déterminées pour les électrocatalyseurs supportés après l'étape d'activation.

	IrO <sub>x</sub> /C	IrO <sub>x</sub> /ATO	Ir/C comm.
%(Ir(0)) (at. %)	22,9	10,8	20,6
%(Ir(III/V)) (at. %)	34,7	65,1	57,4
%(Ir(IV)) (at. %)	42,4	24,1	22,0
$j_{meas}$ (mA mC <sup>-1</sup> )	0,379	0,373	0,266

Malgré les erreurs importantes observées dans le **Tableau III.6**, probablement dues aux limitations du modèle précédemment abordées, des résultats intéressants sont rapportés dans le **Tableau III.5**. Les espèces Ir(III)/Ir(V) semblent beaucoup plus actives pour l'OER que Ir(0) ou Ir(IV), ce qui confirme l'activité pour l'OER supérieure des oxyhydroxydes d'iridium décrite dans la littérature <sup>72, 84, 267</sup>. Cette observation est en accord avec les deux principaux mécanismes l'OER actuellement considérés, car Ir(III) joue un rôle clé dans le mécanisme considérant le centre cationique Ir comme actif pour l'OER (transition Ir(III)-Ir(IV)-Ir(V) <sup>76, 84, 95-97</sup>) tout comme dans le mécanisme mettant en jeu le centre anionique O (la formation des espèces O(-I) étant favorisée sur Ir(III) <sup>98</sup>). Les résultats de notre étude indiquent que la perte d'activité pour l'OER est due à l'action combinée de la décroissance du nombre de NPs d'IrO<sub>x</sub> isolées (due à la dissolution, la migration, l'agglomération, la coalescence et au détachement des particules) et à l'augmentation progressive de la proportion d'Ir(IV) dans les électrocatalyseurs pendant l'OER.

### III.3.3 Comparaison à des systèmes modèles : les monocristaux

Comme le modèle présenté en section III.3.1 présente des limitations dans le cas de l'étude d'électrocatalyseurs supportés, nous avons voulu vérifier si les conclusions tirées en section III.3.2 seraient les mêmes dans le cas de l'étude d'un système modèle comme les monocristaux. En effet, les monocristaux étant des surfaces planes selon un plan atomique défini, l'étude d'un tel système permet de s'affranchir des limites évoquées lors de l'utilisation d'électrocatalyseurs supportés, telles que la perte de conductivité du matériau support, l'agglomération des particules ou encore les incertitudes sur les mesures de taille de particules. En reprenant l'Équation III.5 et en l'appliquant à plusieurs types de surfaces modèles monocristallines, Scohy *et al.* <sup>268</sup> ont calculé les activités géométriques en OER intrinsèques pour Ir(0), Ir(III) et Ir(IV). Les résultats sont présentés dans le **Tableau III.9** et la vérification des résultats est présentée dans le **Tableau III.10**. L'espèce Ir(III) est la plus active pour l'OER en considérant des surfaces modèles pour le calcul, ce qui confirme les conclusions tirées dans le cas des électrocatalyseurs supportés. De plus, on note la nette diminution des erreurs lors de la vérification du modèle par rapport à celles observées en **Tableau III.6**, ce qui conforte l'hypothèse selon laquelle ces erreurs étaient dues en grande partie aux incertitudes de mesure dans le cas des électrocatalyseurs supportés.

**Tableau III.9.** Activités géométriques intrinsèques pour l'OER des degrés d'oxydation Ir(0), Ir(III) et Ir(IV), calculées sur Ir(210) oxydé après étape d'activation et après 2 h à 1,6 et 1,7 V vs. RHE, selon l'étude de Scohy *et al.*<sup>268</sup>.

	$j$ (mA cm <sup>-2</sup> <sub>geo</sub> )	Contribution à l'activité pour l'OER (%)
$j_{\text{calc}}(\text{Ir}(0))$	0,104	10,3
$j_{\text{calc}}(\text{Ir}(\text{III}))$	0,582	57,7
$j_{\text{calc}}(\text{Ir}(\text{IV}))$	0,323	32,0

**Tableau III.10.** Vérification du modèle en utilisant les activités spécifiques pour l'OER OER mesurées ( $j_{\text{meas}}$ ) et calculées ( $j_{\text{calc}}$ ) sur Ir(111) oxydé après activation et après 2 h à 1,6 et 1,7 V vs. RHE, selon l'étude de Scohy *et al.*<sup>268</sup>.

	Après activation	Après 2 h à 1,6 V vs. RHE	Après 2 h à 1,7 V vs. RHE
$j_{\text{meas}}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	0,154	0,104	0,092
$j_{\text{calc}}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	0,158	0,147	0,138
Erreur (%)	2,93	29,46	33,27

### III.4 Conclusions

En conclusion, en combinant des tests de vieillissement accélérés à des mesures IL-TEM et XPS, nous avons décrit les phénomènes expliquant la perte d'activité électrocatalytique pour l'OER en conditions d'électrolyse. Les images IL-TEM ont montré que les NPs d'IrO<sub>x</sub> se dissolvaient pendant l'étape d'activation et des phénomènes de migration, d'agglomération, de coalescence et de détachement ont été observés en conditions OER, indépendamment du support utilisé (Vulcan XC-72 et ATO). Les analyses XPS ont révélé que les changements morphologiques étaient accompagnés d'une oxydation graduelle d'Ir(0) et Ir(III) en Ir(IV) et Ir(V), et d'une augmentation de la concentration en groupements hydroxyles et en molécules d'eau adsorbées en surface dans le cas des électrocatalyseurs supportés. Au contraire, aucun changement du degré d'oxydation et de la concentration en espèces hydroxyles et en molécules d'eau adsorbées en surface n'a été observé dans le cas d'IrO<sub>2</sub> comm. Les résultats de cette étude indiquent que les valences Ir(III)/Ir(V) sont intrinsèquement plus actives pour l'OER et que l'augmentation progressive de la fraction atomique en Ir(IV) ainsi que la diminution du nombre de NPs isolées sont à l'origine de la perte d'activité.

# **Chapitre IV : Stabilité des électrocatalyseurs - Analyse comparative**



Dans ce chapitre, nous nous intéressons en particulier à la stabilité des électrocatalyseurs en OER. Nous avons ainsi testé une librairie de matériaux et comparé leurs performances suivant un critère combinant activité pour l'OER et stabilité afin de tirer des tendances sur les matériaux prometteurs. Nous avons de plus déterminé la nature des oxydes d'iridium stables en OER en combinant les résultats obtenus en XPS (Chapitre III) avec les résultats obtenus en ICP-MS. Finalement, nous avons effectué une étude de cas plus détaillée sur des matériaux non-supportés : les électrocatalyseurs IrO<sub>2</sub>-hollow.

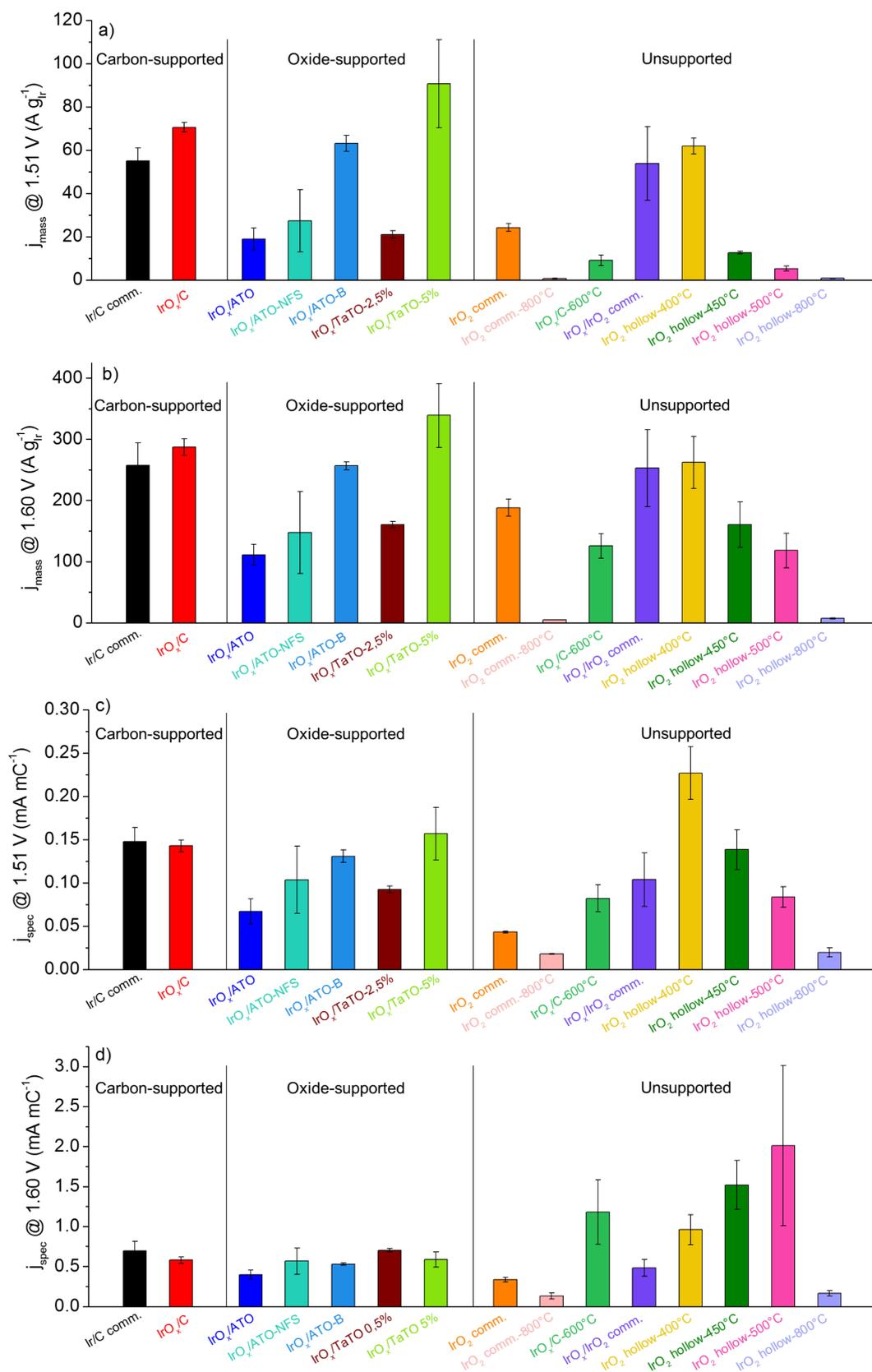
Nous remercions Jennifer Peron et Marco Faustini pour la synthèse des électrocatalyseurs IrO<sub>2</sub>-hollow, Sofyane Abbou pour avoir effectué les mesures ICP-MS et Vincent Martin pour l'acquisition des spectres XPS.

## IV.1 Caractérisations initiales des électrocatalyseurs étudiés

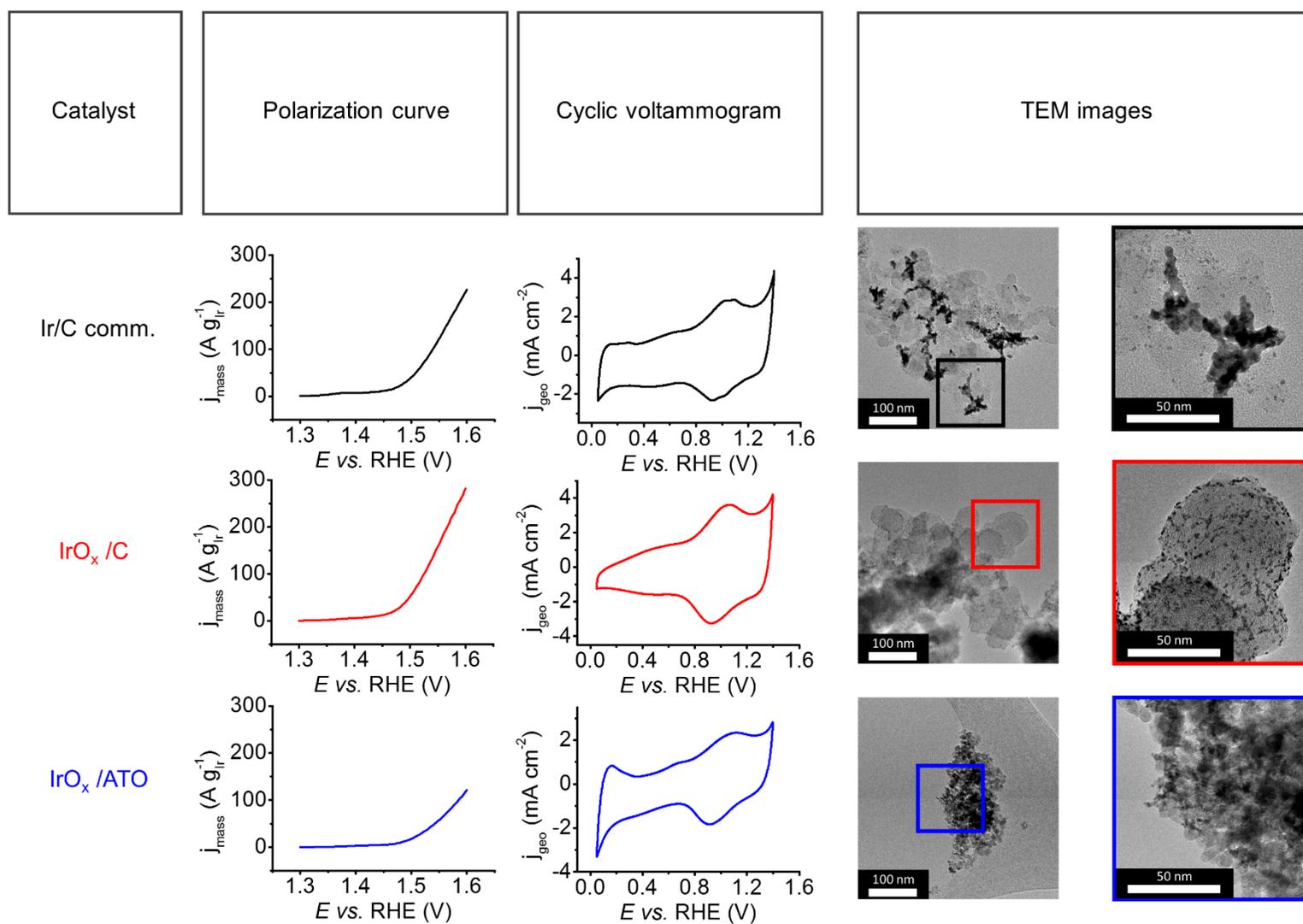
Les électrocatalyseurs considérés dans ce chapitre (décrits en section II.1) ont été classés en trois catégories :

- Les électrocatalyseurs supportés sur carbone : Ir/C comm. et IrO<sub>x</sub>/C.
- Les électrocatalyseurs supportés sur oxydes métalliques : IrO<sub>x</sub>/ATO, IrO<sub>x</sub>/ATO-NFS, IrO<sub>x</sub>/ATO-B, IrO<sub>x</sub>/TaTO-2,5% et IrO<sub>x</sub>/TaTO-5%.
- Les électrocatalyseurs non-supportés : IrO<sub>2</sub> comm., IrO<sub>2</sub> comm.-800°C, IrO<sub>x</sub>/C-600°C, IrO<sub>x</sub>/IrO<sub>2</sub> comm., IrO<sub>2</sub> hollow-400°C, IrO<sub>2</sub> hollow-450°C, IrO<sub>2</sub> hollow-500°C et IrO<sub>2</sub> hollow-800°C.

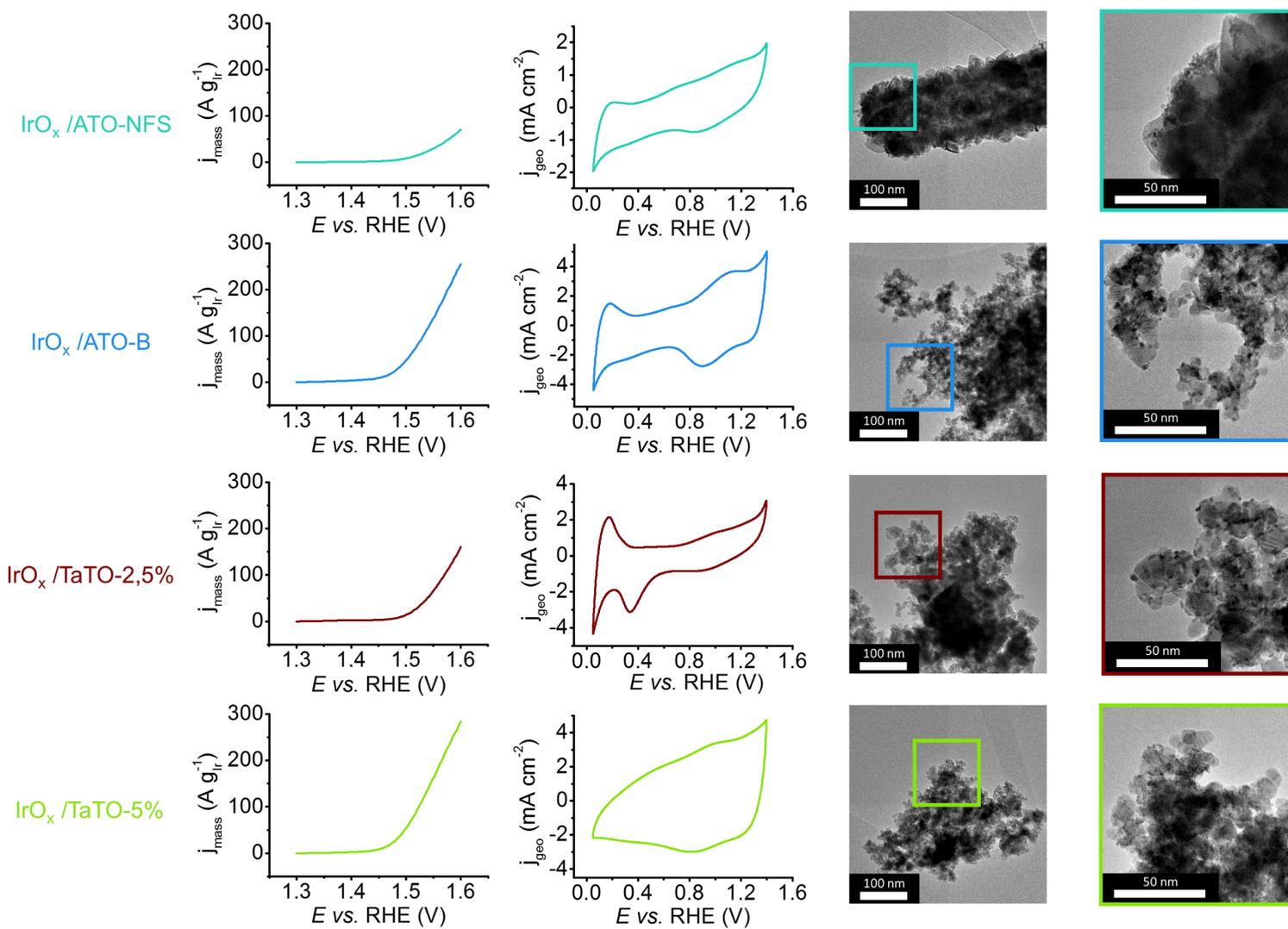
**Figure IV.1** présente les activités massiques et spécifiques initiales déterminées à 1,51 V vs. RHE et 1,60 V vs. RHE suivant le protocole décrit à la section II.3.4 avec un chargement identique de 100 μg<sub>Ir</sub> cm<sup>-2</sup><sub>geo</sub> pour tous les électrocatalyseurs, classés selon leur catégorie. On remarque ainsi que les activités massiques des trois électrocatalyseurs supportés Ir/C comm., IrO<sub>x</sub>/C et IrO<sub>x</sub>/ATO (**Figure IV.1 a, b**) sont plus faibles que dans le cas du chapitre précédent, dans lequel un chargement de 20 μg<sub>Ir</sub> cm<sup>-2</sup><sub>geo</sub> avait été utilisé. Ces résultats sont en accord avec Alia *et al.*, ayant observé une diminution de la surface active et de l'activité massique due à une plus faible utilisation de l'iridium dans le cas de l'augmentation du chargement <sup>243</sup>. Nous pensons ainsi que toutes les NPs d'IrO<sub>x</sub> présentes dans l'épaisseur de la couche catalytique ne sont pas accessibles aux molécules d'eau et donc électrochimiquement actives dans le cas d'un chargement de 100 μg<sub>Ir</sub>cm<sup>-2</sup><sub>geo</sub>, ce qui laisse envisager des problèmes pour les électrocatalyseurs supportés sur oxyde métallique lorsqu'ils seront assemblés dans un MEA. IrO<sub>x</sub>/ATO-B et IrO<sub>x</sub>/TaTO-5% semblent être les deux électrocatalyseurs supportés sur oxyde métallique les plus actifs pour l'OER. Contrairement aux résultats d'Ohno *et al.*, qui avaient mesuré des activités similaires entre IrO<sub>x</sub>/Sb-SnO<sub>2</sub> et IrO<sub>x</sub>/Ta-SnO<sub>2</sub> en configuration RDE <sup>269</sup>, IrO<sub>x</sub>/TaTO-5% présente une activité pour l'OER environ 3,5 fois supérieure à celle d'IrO<sub>x</sub>/ATO. Les électrocatalyseurs non-supportés IrO<sub>x</sub>/IrO<sub>2</sub> comm., IrO<sub>2</sub> hollow-400°C et IrO<sub>2</sub> hollow-450°C apparaissent de même prometteurs. On note que les matériaux non-supportés ont une activité spécifique en moyenne plus importante que les matériaux supportés dans le régime de l'OER (**Figure IV.1 d**). La **Figure IV.2** synthétise les caractérisations effectuées en présentant une courbe de polarisation, un voltampérogramme ainsi que des images TEM pour chaque électrocatalyseur à l'état initial.



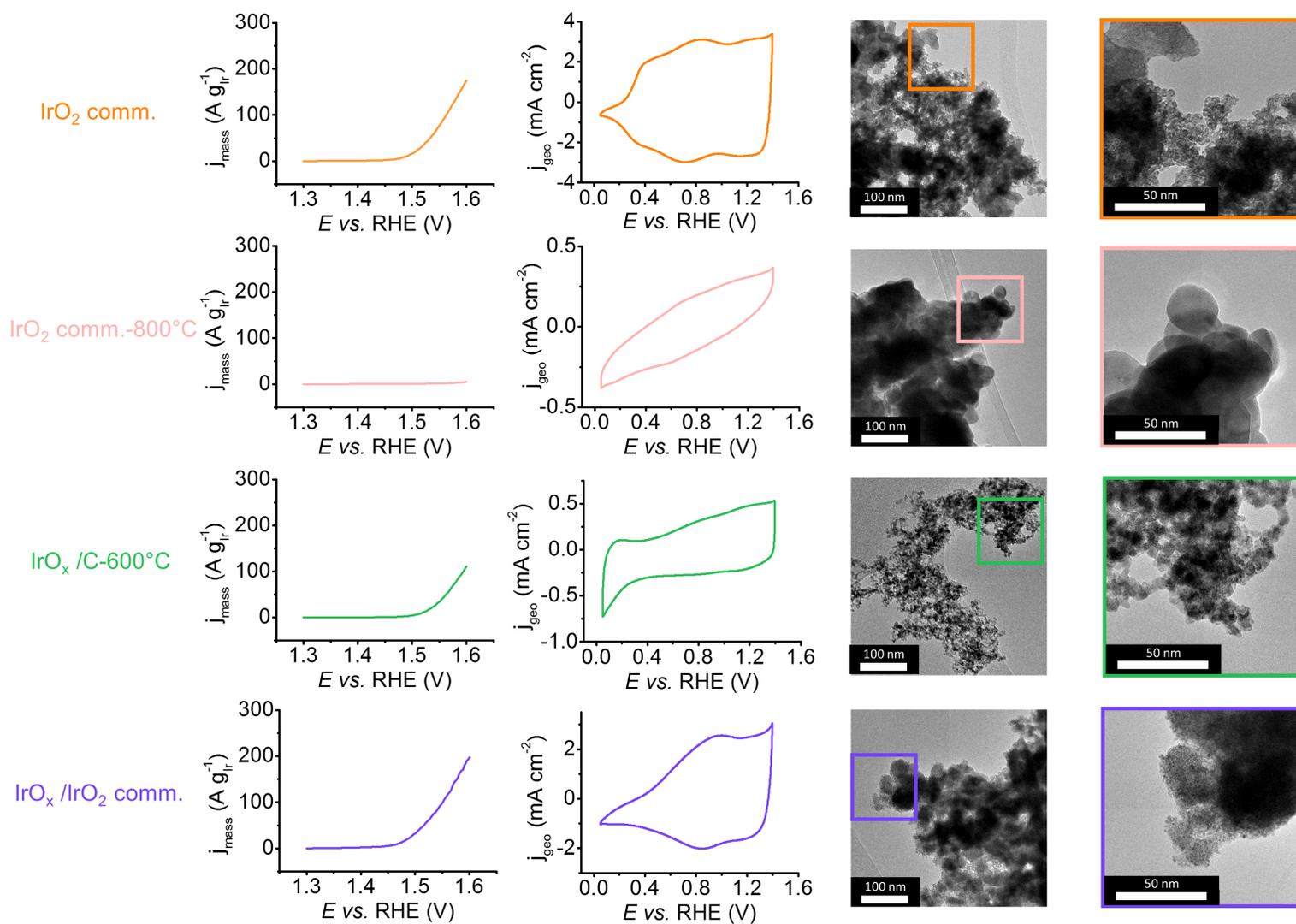
**Figure IV.1.** Activité massique initiale a) à 1,51 V vs. RHE et b) à 1,60 V vs. RHE, et activité spécifique initiale c) à 1,51 V vs. RHE et d) à 1,60 V vs. RHE des différents électrocatalyseurs ( $5 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  saturé en argon). Les mesures ont été répétées trois fois et les barres d'erreur présentent l'écart-type obtenu.



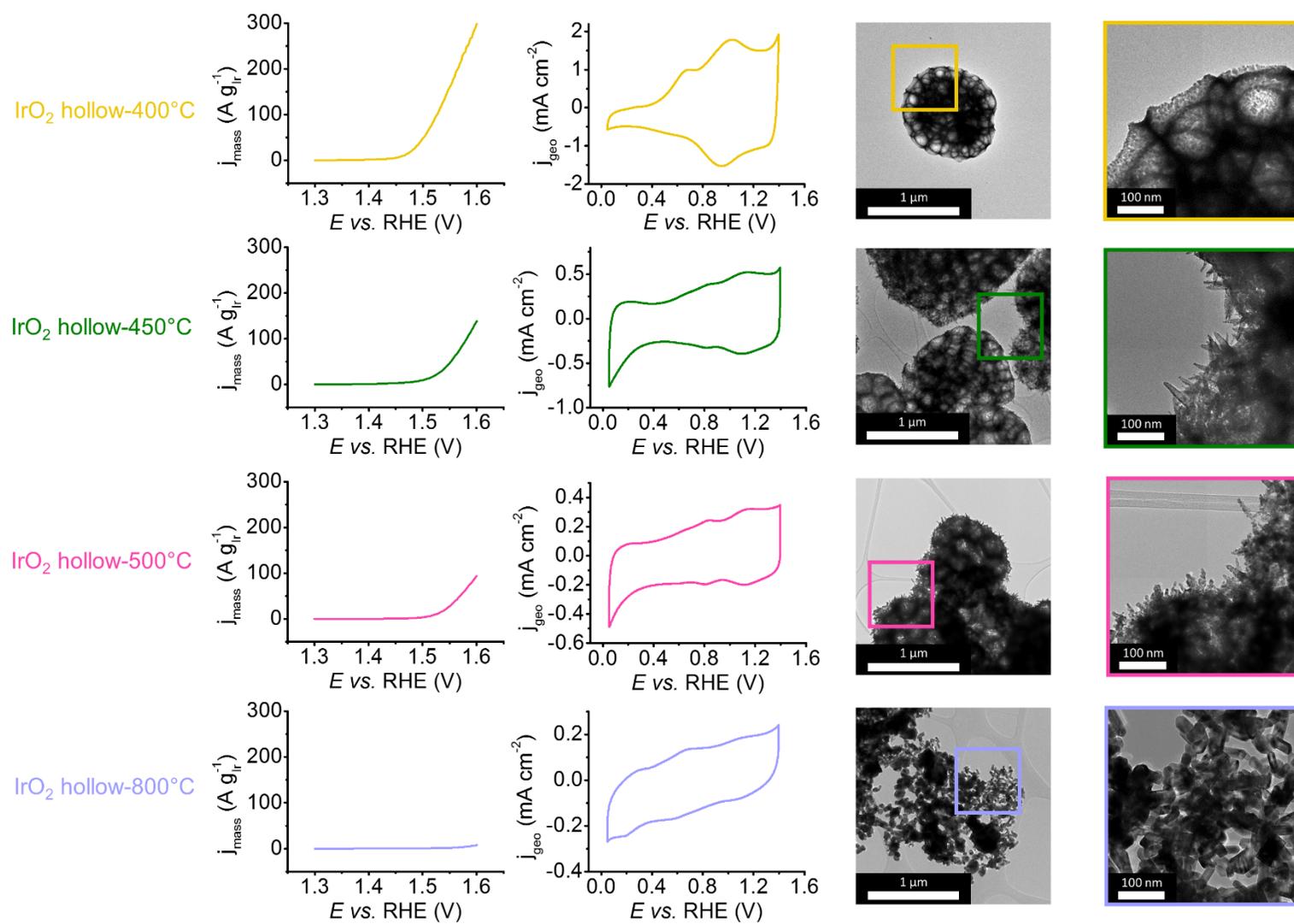
**Figure IV.2 (1/4).** Courbes de polarisation, voltampérogrammes cycliques et images TEM des différents électrocatalyseurs.



**Figure IV.2 (2/4).** Courbes de polarisation, voltampérogrammes cycliques et images TEM des différents électrocatalyseurs.



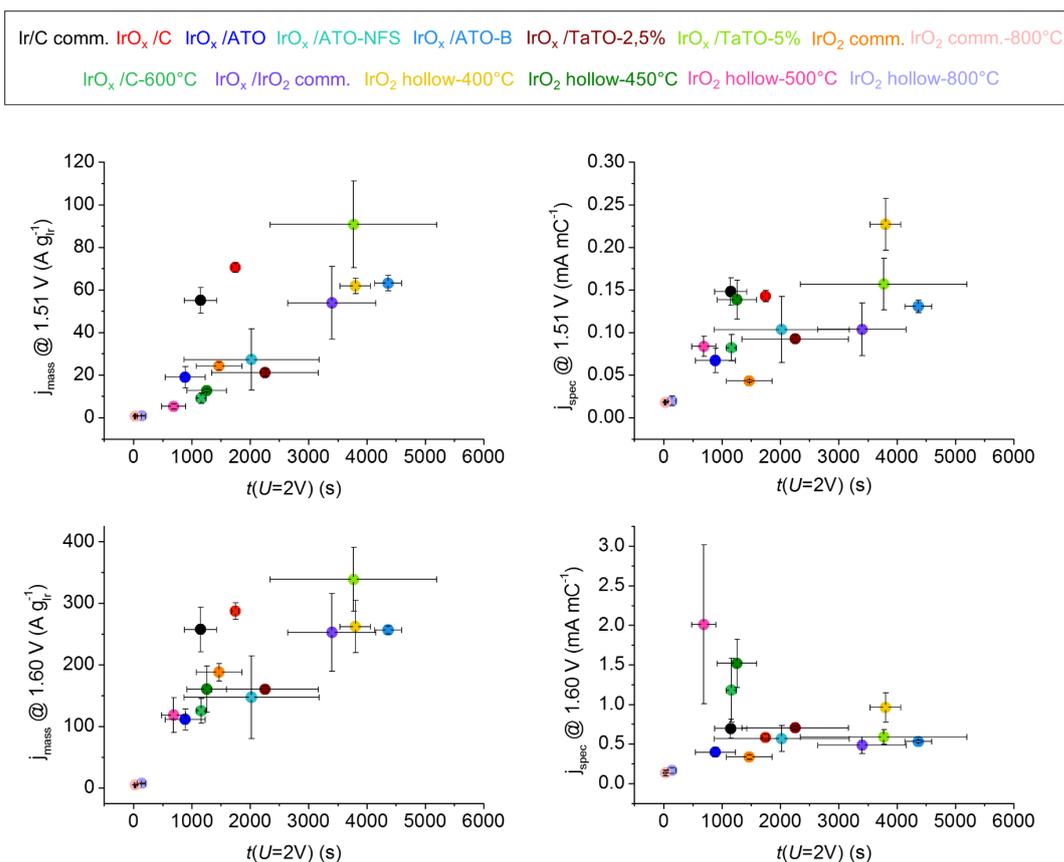
**Figure IV.2 (3/4).** Courbes de polarisation, voltampérogrammes cycliques et images TEM des différents électrocatalyseurs.



**Figure IV.2 (4/4).** Courbes de polarisation, voltampérogrammes cycliques et images TEM des différents électrocatalyseurs.

## IV.2 Comparaison des performances par la mise en place d'un marqueur d'activité et de stabilité

Après avoir mesuré l'activité initiale en OER des électrocatalyseurs, nous proposons d'intégrer un critère de stabilité afin de les comparer. Nous avons ainsi effectué un AST galvanostatique comme décrit en section II.3.5 ( $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}_{\text{geo}}$ ,  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $U_{\text{coupure}} = 2 \text{ V vs. RHE}$ ) afin de déterminer leur stabilité. La **Figure IV.3** présente des images TEM des électrocatalyseurs avant et après AST galvanostatique. Les phénomènes de dissolution des NPs d' $\text{IrO}_x$  sont particulièrement visibles sur les électrocatalyseurs supportés sur carbone (Ir/C comm. et  $\text{IrO}_x/\text{C}$ ) tandis que cette observation est plus difficile sur les électrocatalyseurs supportés sur oxydes métalliques. Aucun changement morphologique évident n'a été observé pour les électrocatalyseurs non-supportés. La **Figure IV.4** représente les activités initiales en OER des électrocatalyseurs en fonction de la durée de l'AST, c'est-à-dire le temps avant d'atteindre la tension de coupure.

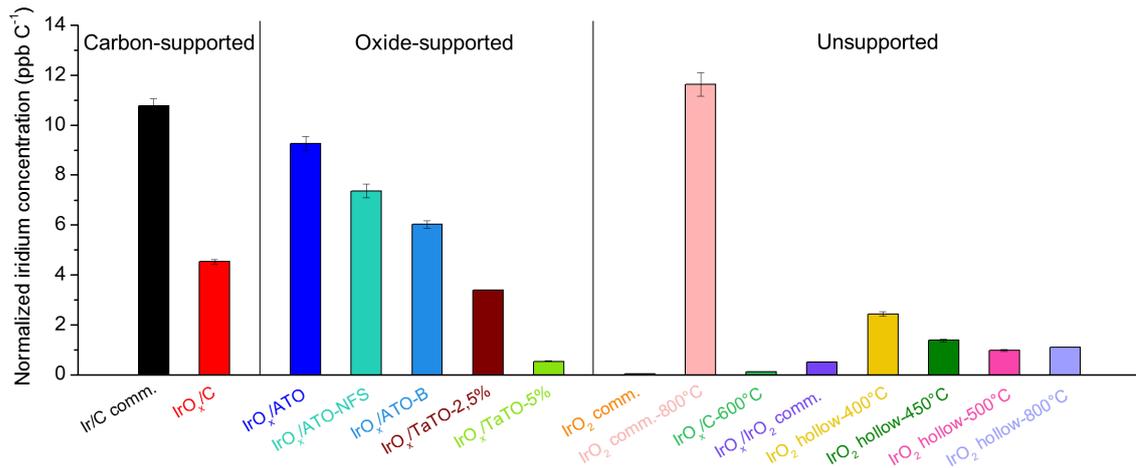


**Figure IV.4.** Activité massique initiale a) à 1,51 V vs. RHE et c) à 1,60 V vs. RHE, et activité spécifique initiale b) à 1,51 V vs. RHE et d) à 1,60 V vs. RHE des électrocatalyseurs étudiés ( $5 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  saturé en argon) en fonction de la durée d'un AST galvanostatique ( $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}_{\text{geo}}$ ,  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $U_{\text{coupure}} = 2 \text{ V vs. RHE}$ ).



On remarque une certaine linéarité entre l'activité initiale et la durée de l'AST galvanostatique. En effet, plus l'électrocatalyseur est performant, moins la surtension nécessaire à l'obtention de la densité de courant imposée sera importante. De ce fait, les électrocatalyseurs les plus performants auront tendance à aussi être les plus « stables » si l'on considère la durée de l'AST galvanostatique comme critère de stabilité. De plus, Geiger *et al.* ont montré que la durée d'un test galvanostatique ne pouvait pas être utilisée comme seul critère de stabilité<sup>270</sup>. En effet, en système RDE, le matériau de l'électrode sur lequel est déposé l'encre catalytique impacte la durée des tests de stabilité galvanostatiques. Un embout en carbone vitreux aura ainsi tendance à se corroder et se délaminer pendant le test, provoquant la perte de contact électrique entre l'électrocatalyseur et l'embout. Pour ces différentes raisons, nous n'avons pas choisi la durée des AST galvanostatiques comme critère de stabilité.

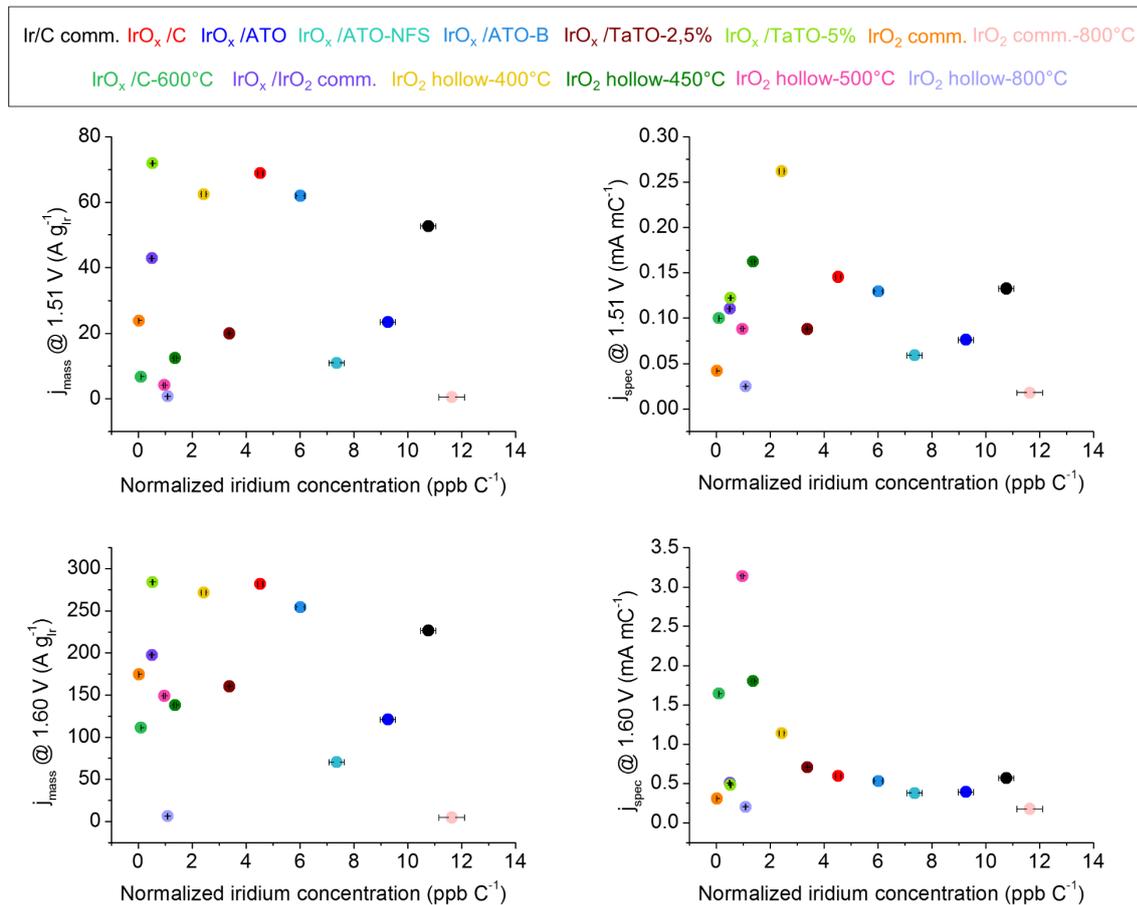
La quantité d'atomes d'iridium dissouts dans l'électrolyte pendant l'OER est de plus en plus mise en avant dans les travaux récents<sup>71, 85, 97, 104, 121, 124, 132-135</sup>. La dissolution étant l'un des phénomènes majeurs de perte irréversible de l'iridium lors de tests à courant constant en configuration RDE<sup>243</sup>, plus la quantité d'iridium après un AST sera faible, plus l'électrocatalyseur sera considéré comme stable<sup>234</sup>. Dans le cas ci-présent, la durée des AST galvanostatiques étant variable suivant les électrocatalyseurs, nous ne pouvons pas considérer uniquement la quantité d'iridium totale dissoute pendant AST comme critère de stabilité. Cependant, la vitesse de dissolution des atomes d'iridium pendant un test galvanostatique étant quasi-constante en fonction du temps<sup>270</sup>, nous pouvons normaliser la quantité d'iridium dissoute pendant un AST par sa durée afin d'obtenir ce que nous appelons par la suite la « concentration normalisée en iridium », en ppb C<sup>-1</sup>. Cette concentration normalisée en iridium sera considéré dans ce qui suit comme le critère de stabilité de cette étude. La **Figure IV.5** présente la concentration normalisée en iridium mesurée pour les électrocatalyseurs considérés, classés selon leur type (supportés sur carbone, sur oxyde métallique ou non-supportés).



**Figure IV.5.** Concentration normalisée en iridium mesurée pour les électrocatalyseurs considérés après un AST galvanostatique (0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturé en argon,  $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}_{\text{geo}}$ ,  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $U_{\text{coupure}} = 2 \text{ V vs. RHE}$ ). Les électrocatalyseurs sont classés selon leur type : supportés sur carbone, sur oxyde métallique ou non-supportés.

On remarque que les électrocatalyseurs non-supportés sont plus stables que les électrocatalyseurs supportés sur Vulcan XC-72 ou sur ATO. Notons que l'importante concentration normalisée en iridium mesurée pour IrO<sub>2</sub> comm.-800°C est très probablement due à la très faible activité pour l'OER de cet électrocatalyseur : l'AST n'ayant duré que quelques secondes, l'erreur concernant la stabilité de ce matériau est importante. La dissolution des atomes d'iridium est relativement élevée dans le cas des électrocatalyseurs supportés sur ATO. Par des mesures ICP-MS en ligne, Geiger *et al.* ont mesuré la dissolution des atomes d'étain et d'antimoine contenus dans l'ATO lors d'un balayage en potentiel en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M <sup>231</sup>. Les auteurs ont ainsi montré que la dissolution de l'étain était surtout observée à des potentiels inférieurs à -0,29 V vs. RHE et supérieurs à 1,45 V vs. RHE et que la dissolution de l'antimoine avait surtout lieu à des potentiels inférieurs à 0,36 V vs. RHE et supérieurs à 1,1 V vs. RHE. De plus, Cognard *et al.* ont observé l'appauvrissement des atomes d'antimoine à la surface des particules d'ATO pendant un AST potentiodynamique entre 1,0 et 1,5 V vs. RHE <sup>227</sup>. Dans notre cas, lors des AST galvanostatiques, le potentiel initial variait entre 1,51 V vs. RHE et 1,75 V vs. RHE suivant les électrocatalyseurs, c'est-à-dire en dehors du domaine de stabilité de l'ATO. Nous pensons donc que la dissolution des atomes d'antimoine lors de l'OER favorise le détachement des NPs d'IrO<sub>x</sub>, ce qui explique les valeurs importantes de dissolution des atomes d'iridium observées dans le cas d'électrocatalyseurs supportés sur ATO, cela confirmant les résultats obtenus en section III.2.2. On remarque par contre

que les électrocatalyseurs supportés sur TaTO sont plus stables que ceux supportés sur ATO, en particulier  $\text{IrO}_x/\text{TaTO-5\%}$ . En effet, une bonne stabilité aux potentiels de l'OER a été observée pour des matériaux tels que  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ <sup>271-272</sup>. La **Figure IV.6** présente l'activité initiale des électrocatalyseurs étudiés en fonction de la concentration normalisée en iridium.



**Figure IV.6.** Activité massique initiale a) à 1,51 V vs. RHE et c) à 1,60 V vs. RHE, et activité spécifique initiale b) à 1,51 V vs. RHE et d) à 1,60 V vs. RHE des électrocatalyseurs étudiés ( $5 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $25 \text{ °C}$ ,  $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  saturé en argon) en fonction de la durée de l'AST galvanostatique ( $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}_{\text{geo}}$ ,  $T = 80 \text{ °C}$ ,  $U_{\text{coupure}} = 2 \text{ V vs. RHE}$ ).

Contrairement à la **Figure IV.4**, le critère de stabilité choisi ne semble pas ici évoluer proportionnellement avec l'activité initiale. Afin de comparer plus facilement les électrocatalyseurs en tenant compte à la fois de leur activité électrocatalytique et de leur stabilité en OER, nous proposons la considération d'un critère unique, de manière analogue à ce qui a récemment été proposé dans les travaux de Kim *et al.*<sup>146</sup> et Geiger *et al.*<sup>104</sup>. Pour ce faire, nous avons calculé le courant de dissolution  $i_{\text{dissol}}$  à partir des

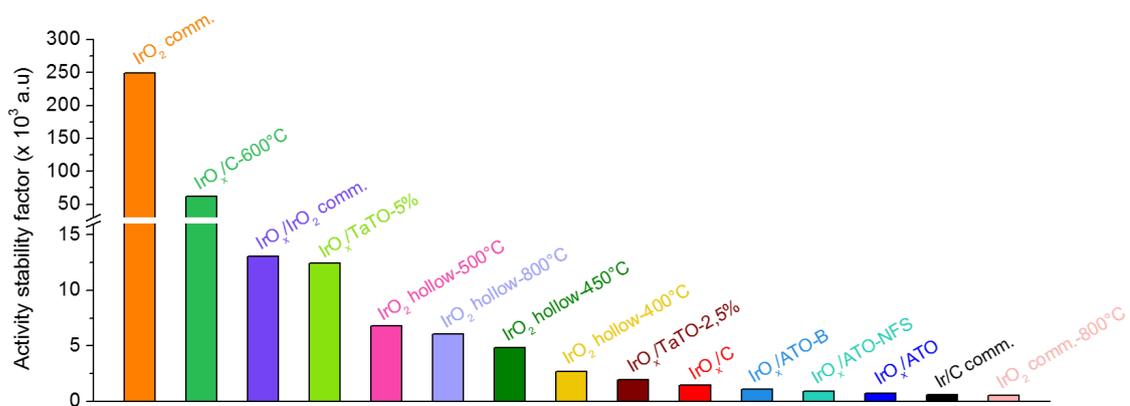
concentrations en iridium mesurées à la fin du test galvanostatique grâce à l'équation de Faraday :

$$i_{\text{dissol}} = \frac{m F n}{t M} \quad \text{Équation IV.1}$$

Avec  $m$  la masse d'iridium dissoute déduite de la concentration en iridium déterminée par ICP-MS,  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ,  $n = 3$ ,  $t$  le temps du test galvanostatique et  $M = 192,217 \text{ g mol}^{-1}$ . Le courant effectif de l'OER  $i_{\text{OER}}$  est calculé en retranchant le courant de dissolution au courant total  $i_{\text{tot}}$  imposé pendant le test galvanostatique ( $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}_{\text{geo}}$ ). En nous basant sur les travaux de Kim *et al.*<sup>146</sup>, nous calculons un facteur d'activité et de stabilité (ASF) selon la relation suivante :

$$\text{ASF} = \frac{i_{\text{OER}}}{i_{\text{dissol}}} = \frac{i_{\text{tot}} - i_{\text{dissol}}}{i_{\text{dissol}}} \quad \text{Équation IV.2}$$

Nous représentons les ASF pour tous les électrocatalyseurs en **Figure IV.7**.



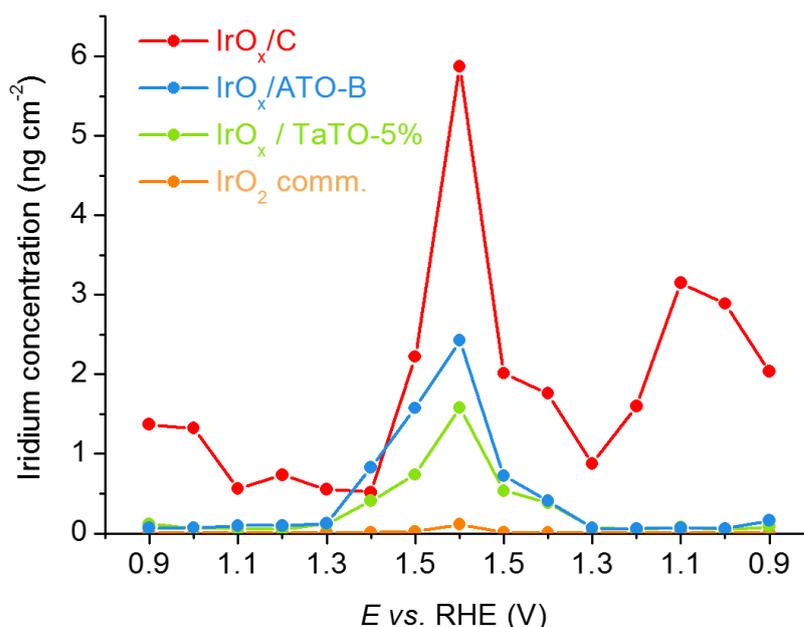
**Figure IV.7.** Facteur d'activité et de stabilité calculé pour tous les électrocatalyseurs déterminé à partir d'un AST galvanostatique (0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturé en argon,  $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}_{\text{geo}}$ ,  $T = 80 \text{ °C}$ ,  $U_{\text{coupure}} = 2 \text{ V vs. RHE}$ ).

Selon ce critère d'activité et de stabilité, l'électrocatalyseur offrant le meilleur compromis entre activité et stabilité est IrO<sub>2</sub> comm. On remarque également que les meilleurs électrocatalyseurs classés selon ce critère sont des matériaux non-supportés, exception faite de IrO<sub>x</sub>/TaTO 5 %. Ces résultats sont cohérents avec le fait que les électrocatalyseurs actuellement utilisés en électrolyse PEM sont des matériaux non-supportés (IrO<sub>2</sub>)<sup>8</sup>, ceci résultant de leur meilleure durabilité en électrolyse que celle de la plupart des matériaux

supportés, comme vu au **Chapitre III**. Il est donc nécessaire de développer des électrocatalyseurs non-supportés en jouant sur des paramètres tels que la morphologie ou encore la composition chimique pour augmenter l'activité électrocatalytique tout en maintenant une stabilité élevée. Cela dit, au vu des bonnes performances de l'électrocatalyseur IrO<sub>x</sub>/TaTO-5%, une alternative serait de développer ce type de support notamment en vue d'une intégration en système électrolyseur PEM afin de vérifier si l'activité pour l'OER et la stabilité de cet électrocatalyseur se confirment. En effet, Ohno *et al.* ont observé que la conductivité électronique des matériaux utilisés influençait grandement les performances en électrolyseur PEM<sup>269</sup>. Les auteurs ont ainsi montré que de meilleures performances en OER étaient obtenues avec un électrocatalyseur IrO<sub>x</sub>/Sb-SnO<sub>2</sub> en système électrolyseur PEM comparé à un électrocatalyseur IrO<sub>x</sub>/Ta-SnO<sub>2</sub>, ceci résultant de la meilleure conductivité électronique de l'ATO ( $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ) vis-à-vis du TaTO ( $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ).

On note que le critère d'activité et de stabilité utilisé ici diffère de celui défini par Kim *et al.*<sup>146</sup>, qui ont mesuré simultanément l'activité pour l'OER et les courants de dissolution des atomes d'iridium par ICP-MS en ligne pendant un balayage en potentiel dans la région de l'OER. Dans ce cas de figure, la valeur de l'ASF dépend de la surtension choisie pour la mesure du courant de l'OER et du courant de dissolution. Dans notre cas, nous avons déterminé un courant de dissolution moyen sur toute la durée du test galvanostatique, ce qui nous a permis de calculer un courant effectif de l'OER sans avoir à choisir une surtension donnée pour le calcul de l'ASF. Bien que les valeurs que nous avons calculées ne soient donc pas directement comparables avec celles de Kim *et al.*, elles sont du même ordre de grandeur. Afin de se placer dans les mêmes conditions, il est nécessaire de mesurer le courant de dissolution des atomes d'iridium par ICP-MS en ligne et non de manière *ex situ*. La mise en place d'un tel système est en cours par Sofyane Abbou (*post-doctorant*), et des premiers résultats prometteurs ont été obtenus. La **Figure IV.8** présente l'évolution de la dissolution des atomes d'iridium en fonction du potentiel appliqué pour trois électrocatalyseurs (supporté sur carbone, sur oxyde métallique et non-supporté). On remarque que la dissolution des atomes d'iridium est plus importante lors du balayage cathodique que lors du balayage anodique dans le cas de l'utilisation d'un support carboné. Cela indique la présence de phénomènes de dégradation irréversibles du carbone aux potentiels de l'OER, qui favorisent le détachement des particules d'oxyde d'iridium. De plus, la dissolution des atomes d'iridium est la plus importante pour IrO<sub>x</sub>/ATO-B aux

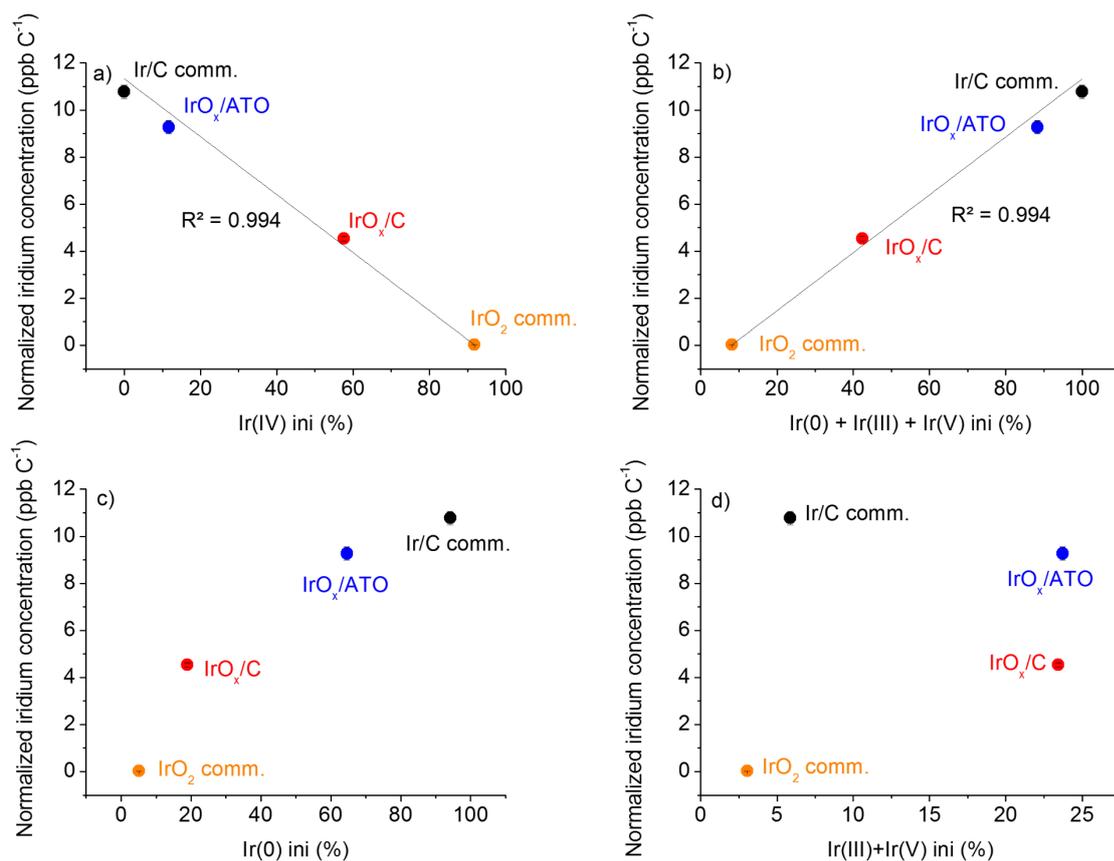
alentours de 1,40 V vs. RHE. Cela peut être expliqué par la dissolution des atomes d'antimoine au-delà de 1,1 V vs. RHE <sup>231</sup> pouvant favoriser le détachement des NPs d'IrO<sub>x</sub>. Dans le cas d'un support TaTO, le profil de dissolution est plus symétrique, indiquant une plus faible dégradation du matériau support. Comme précédemment, IrO<sub>2</sub> comm. reste l'électrocatalyseur le plus stable.



**Figure IV.8.** Concentration en iridium mesurée *in situ* lors d'un balayage en potentiel dans la région de l'OER (5 mV s<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M, 25°C) pour les électrocatalyseurs IrO<sub>x</sub>/C, IrO<sub>x</sub>/TaTO-5% et IrO<sub>2</sub> comm. (100 μg<sub>Ir</sub> cm<sup>-2</sup><sub>geo</sub>).

### IV.3 Dissolution des électrocatalyseurs : détermination des oxydes d'iridium stables en OER

Dans le **Chapitre III**, nous avons proposé un modèle permettant de déterminer les oxydes d'iridium intrinsèquement les plus actifs pour l'OER. Ce chapitre s'intéressant à la stabilité des électrocatalyseurs, nous avons voulu déterminer la nature des oxydes d'iridium stables en conditions OER. Pour cela, nous avons combiné les résultats des analyses XPS obtenus pour les électrocatalyseurs Ir/C comm., IrO<sub>x</sub>/C, IrO<sub>x</sub>/ATO et IrO<sub>2</sub> comm. (sections III.1.2 et III.2.3) avec les résultats des analyses ICP-MS effectuées après AST galvanostatique (section IV.2). Nous avons ainsi tracé la concentration normalisée en iridium obtenue pour ces électrocatalyseurs en fonction de leur composition initiale (**Figure IV.9**).



**Figure IV.9.** Concentration normalisée en iridium mesurée après un AST galvanostatique ( $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  saturé en argon,  $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}_{\text{geo}}$ ,  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $U_{\text{coupure}} = 2 \text{ V vs. RHE}$ ) pour Ir/C comm., IrO<sub>x</sub>/C, IrO<sub>x</sub>/ATO et IrO<sub>2</sub> comm. en fonction de la proportion a) d'Ir(IV), b) d'Ir(0) + Ir(III) + Ir(V), c) d'Ir(0) et d) d'Ir(III)+Ir(V) à l'état initial, déterminée par XPS.

Il convient de noter que les résultats présentés en **Figure IV.9** ne doivent être considérés que de manière semi-quantitative ; en effet, nous avons vu précédemment que la dissolution des atomes d'iridium observée en ICP-MS pouvait être en partie due à la dégradation des matériaux support. Néanmoins, nous observons que la dissolution des atomes d'iridium diminue quand la proportion d'Ir(IV) augmente (**Figure IV.9 a**), ce qui confirme sa stabilité en conditions OER <sup>77</sup>. De façon complémentaire, on trouve logiquement que la quantité d'iridium dissoute augmente avec la proportion des trois autres valences de l'iridium, c'est-à-dire Ir(0), Ir(III) et Ir(V) (**Figure IV.9 b**). Plus précisément, la dissolution des atomes d'iridium semble être liée à la présence d'iridium métallique Ir(0) <sup>85</sup> (**Figure IV.9 c**) tandis qu'aucune tendance ne se dégage en considérant uniquement Ir(III) et Ir(V). Ce dernier résultat est très intéressant : en effet, pris comme tel, il semble indiquer que les valences d'Ir les plus actives pour l'OER (c'est-à-dire Ir(III)

et Ir(V), selon les résultats présentés dans le **Chapitre III**) ne sont pas nécessairement les plus instables. Notons toutefois, que comme nous l'avons souligné précédemment, les espèces Ir(0) n'existent pas en conditions OER puisqu'elles sont immédiatement oxydées en Ir(III), Ir(IV) et Ir(V).

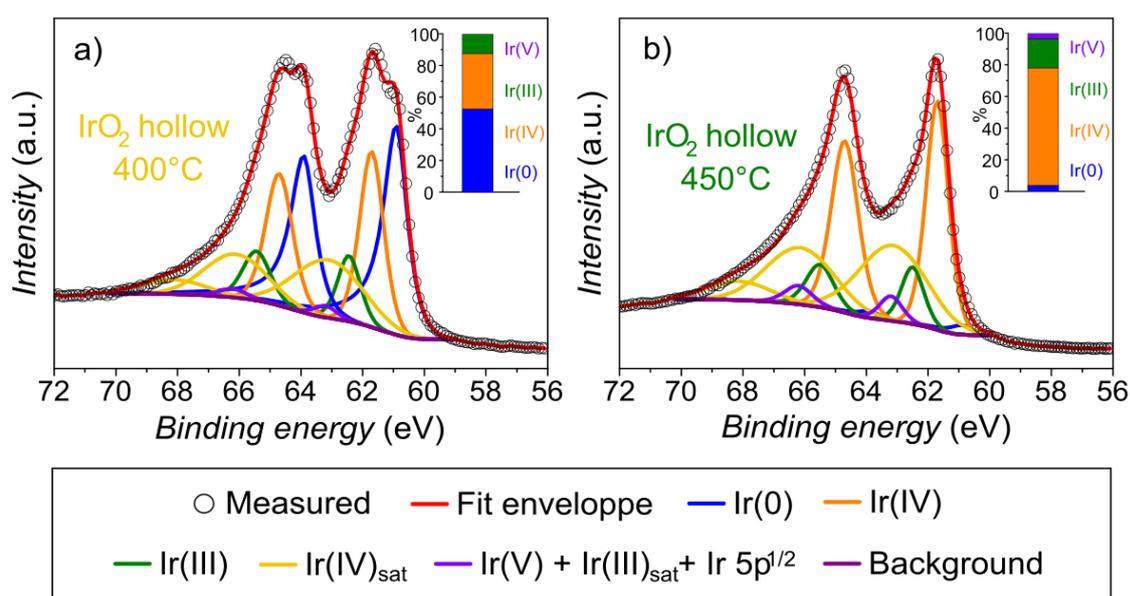
Les résultats de cette étude permettent de proposer une réponse à la question de l'influence de l'état d'oxydation et de la cristallinité sur l'activité et la stabilité des électrocatalyseurs à base d'iridium pour l'OER. En effet, il est généralement admis que l'augmentation de la température de traitement thermique d'un électrocatalyseur à base d'iridium entraîne simultanément l'augmentation de la proportion d'Ir(IV) et de la cristallinité de l'échantillon, ce qui conduit à la diminution de l'activité pour l'OER et à l'augmentation de la stabilité d'un matériau donné. En considérant des films d'IrO<sub>2</sub> traités thermiquement, il a été montré que l'augmentation de la cristallinité tendait à la diminution des performances pour l'OER <sup>267</sup> et que la stabilité variait non linéairement avec la cristallinité <sup>265</sup>. En complément, dans le **Chapitre III**, nous avons considéré des électrocatalyseurs de compositions différentes en fixant le paramètre de cristallinité (l'iridium contenu dans les électrocatalyseurs de cette étude étant amorphe) et avons montré que l'état d'oxydation Ir(IV) était le moins actif pour l'OER. Finalement, les résultats de cette section montrent que la stabilité augmente avec la proportion d'Ir(IV), toujours à cristallinité fixée. Nous synthétisons ces résultats dans le **Tableau IV.1** :

**Tableau IV.1.** Synthèse des observations concernant l'influence de la proportion d'Ir(IV) et de la cristallinité des électrocatalyseurs à base d'iridium sur leur activité et leur stabilité en OER.

	Activité	Stabilité
<b>Augmentation de la température de traitement thermique → augmentation simultanée de la fraction d'Ir(IV) et de la cristallinité</b>	Diminue	Augmente
<b>Composition fixée (IrO<sub>2</sub>) et augmentation de la cristallinité</b>	Diminue <sup>255, 267</sup>	Varie non linéairement : stable à partir de 450°C <sup>265</sup>
<b>Cristallinité fixée (matériaux amorphes) et variation du degré d'oxydation</b>	Diminue avec augmentation d'Ir(IV)	Augmente avec la fraction d'Ir(IV)
<b>Conclusion</b>	Diminue indépendamment avec la fraction d'Ir(IV) ou la cristallinité	Augmente avec la fraction d'Ir(IV) mais varie non linéairement avec la cristallinité

#### IV.4 Stabilité des électrocatalyseurs IrO<sub>2</sub>-hollow : étude de cas

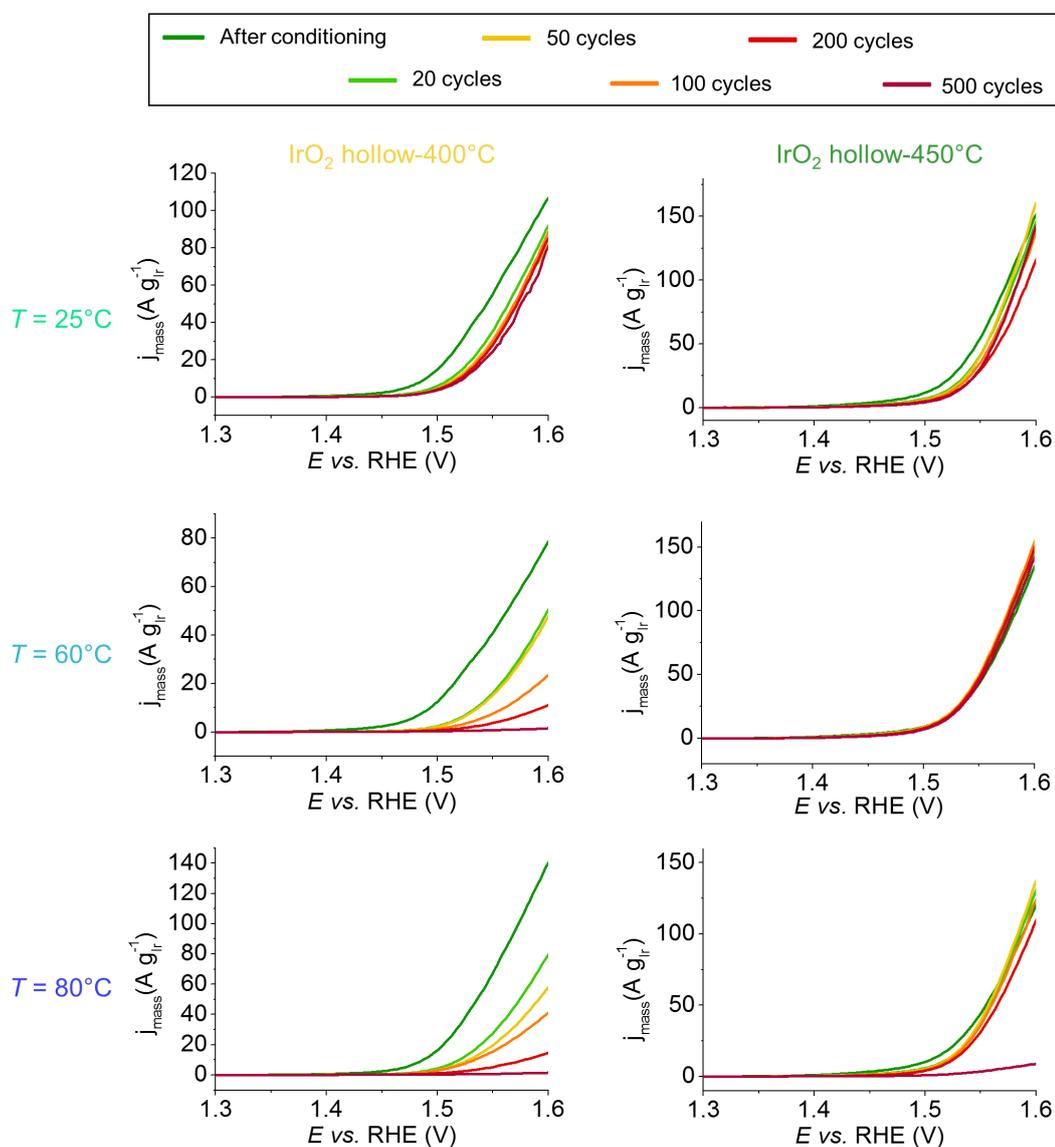
La classe des électrocatalyseurs non-supportés apparaissant comme prometteuse (section IV.2), nous avons effectué une étude plus approfondie sur deux matériaux non-supportés : IrO<sub>2</sub> hollow-400°C et IrO<sub>2</sub> hollow-450°C. En effet, les températures de traitement thermique situées entre 400 et 500 °C ont été identifiées comme permettant d'atteindre un bon compromis entre activité pour l'OER et stabilité pour des électrocatalyseurs à base d'iridium <sup>141</sup>, ce qui rejoint les résultats obtenus en section IV.2. La composition de ces électrocatalyseurs a été déterminée par XPS (**Figure IV.10**).



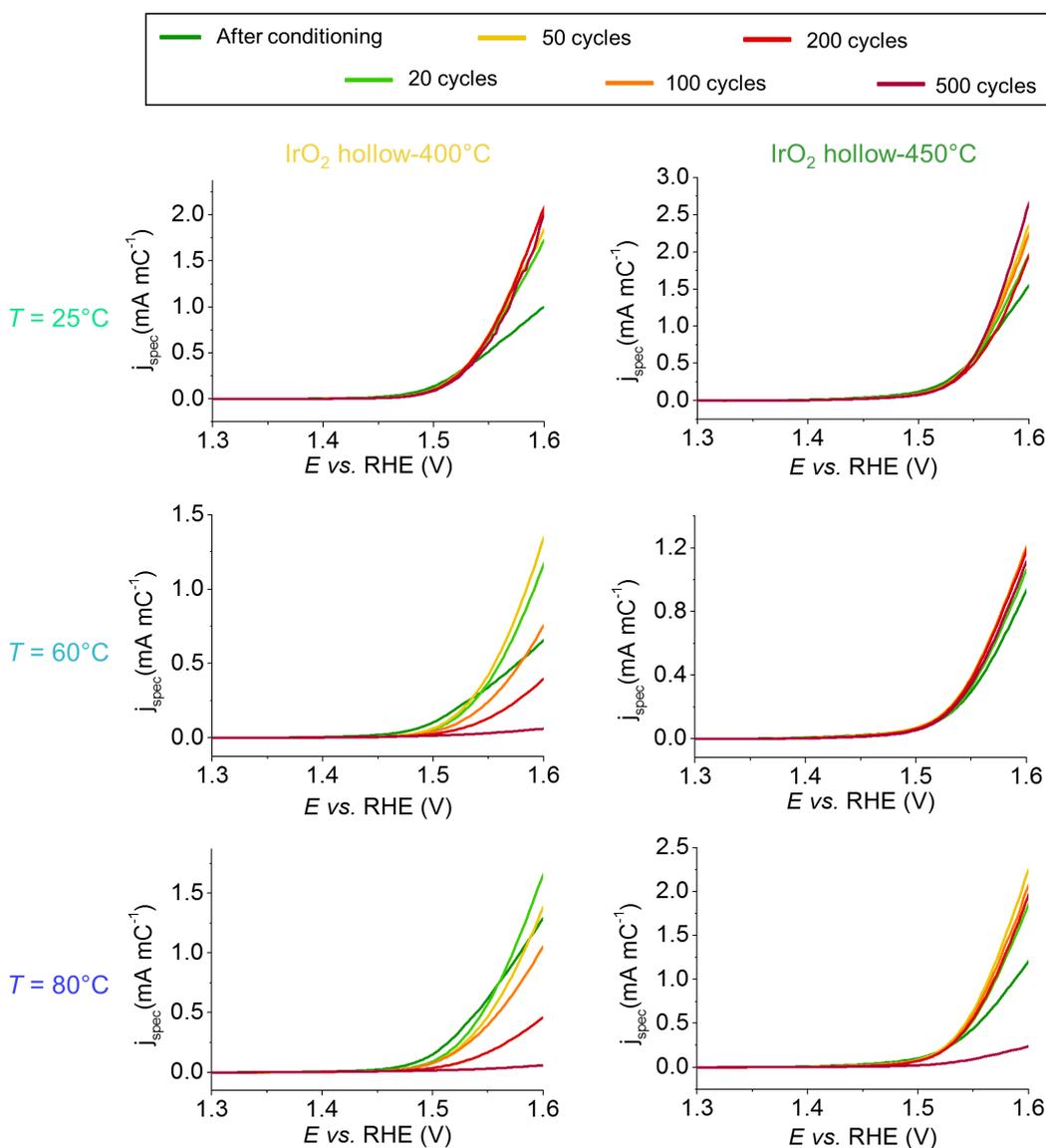
**Figure IV.10.** Spectres XPS (niveau Ir 4f) obtenus sur a) IrO<sub>2</sub> hollow-400°C et b) IrO<sub>2</sub> hollow-450°C.

On observe qu' IrO<sub>2</sub> hollow-400°C est composé d'un mélange d'Ir(0), Ir(III) et Ir(IV) avec une composante majoritaire d'iridium métallique tandis qu' IrO<sub>2</sub> hollow-450°C est majoritairement composé d'Ir(IV). Les résultats obtenus sont similaires à ceux de Geiger *et al.* <sup>141</sup> dans le cas de films d'iridium métalliques déposés par voie physique et traités à différentes températures. Les auteurs ont en effet identifié une composante Ir métal et une composante IrO<sub>2</sub> pour une température de traitement thermique de 400 °C, et une composante majoritaire IrO<sub>2</sub> sans présence d'Ir métallique pour une température de 500 °C.

Un AST potentiodynamique (marches en potentiel entre 1,20 et 1,6 V vs. RHE) a été effectué à 25 °C, 60 °C et 80 °C sur ces deux électrocatalyseurs afin d'observer l'influence de la température sur l'évolution de l'activité massique (**Figure IV.11**) et spécifique (**Figure IV.12**) en OER (toutes les courbes de polarisation ont été mesurées à 25 °C).



**Figure IV.11.** Évolution de l'activité massique pour l'OER des catalyseurs IrO<sub>2</sub> hollow-400°C et IrO<sub>2</sub> hollow-450°C lors d'un AST potentiodynamique (1,20-1,60 V vs. RHE) à 25 °C, 60 °C et 80 °C (5 mV s<sup>-1</sup>, 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturé en argon). Toutes les courbes de polarisation ont été mesurées à 25 °C.

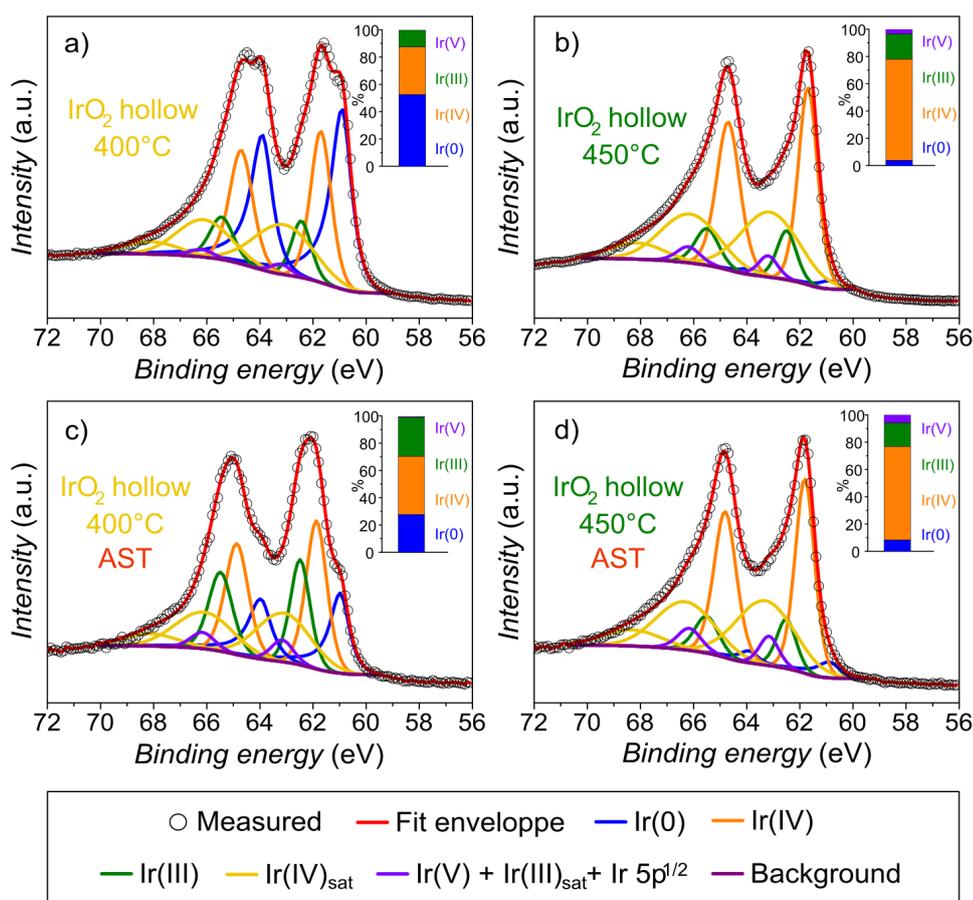


**Figure IV.12.** Évolution de l'activité spécifique en OER pour IrO<sub>2</sub> hollow-400°C et IrO<sub>2</sub> hollow-450°C lors d'un AST potentiodynamique (1,20-1,60 V vs. RHE) à 25 °C, 60°C et 80 °C (5 mV s<sup>-1</sup>, 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturé en argon). Toutes les courbes de polarisation ont été déterminées à 25 °C.

La perte d'activité massique est exacerbée avec l'augmentation de la température pour IrO<sub>2</sub> hollow-400°C (**Figure IV.11**) tandis qu'IrO<sub>2</sub> hollow-450°C reste stable pour les trois températures considérées (sauf après 500 cycles à 80 °C). La plus grande stabilité d'IrO<sub>2</sub> hollow-450°C peut être expliquée par la présence majoritaire d'Ir(IV) dans cet électrocatalyseur, ce qui rejoint les conclusions de la section IV.3. Entre l'étape d'activation électrochimique et les 50 premiers cycles d'AST, on remarque que l'activité spécifique a augmenté aux hautes surtensions pour les deux électrocatalyseurs, en particulier pour IrO<sub>2</sub> hollow-400°C quelle que soit la température à laquelle est effectué

l'AST (**Figure IV.12**). Cela indique un changement de composition, très probablement la formation d'espèces actives pour l'OER, notamment Ir(III), durant les premiers cycles d'AST. Après les 50 premiers cycles et ce jusqu'à la fin de l'AST (500 cycles), presque aucun changement n'est observé au niveau de l'activité spécifique d'IrO<sub>2</sub> hollow-450°C aux trois températures et d'IrO<sub>2</sub> hollow-400°C à 25 °C. Ceci nous indique que les éventuelles pertes d'activité massique pendant l'AST sont dues à une perte de surface électrochimiquement active plutôt qu'à un changement de composition, par exemple par dissolution et/ou détachement de particules. Au contraire, on observe une diminution de l'activité spécifique pour IrO<sub>2</sub> hollow-400°C à 60 et 80 °C entre les 50 premiers cycles et la fin de l'AST, qui semble indiquer un changement de composition chimique, probablement l'oxydation d'espèces Ir(III) en espèces Ir(IV) moins actives pour l'OER, en plus des phénomènes de dissolution/détachement précédemment évoqués.

Afin de vérifier ces hypothèses, nous avons effectué des mesures XPS après 200 cycles d'AST à 60 °C sur ces deux electrocatalyseurs (**Figure IV.13**).

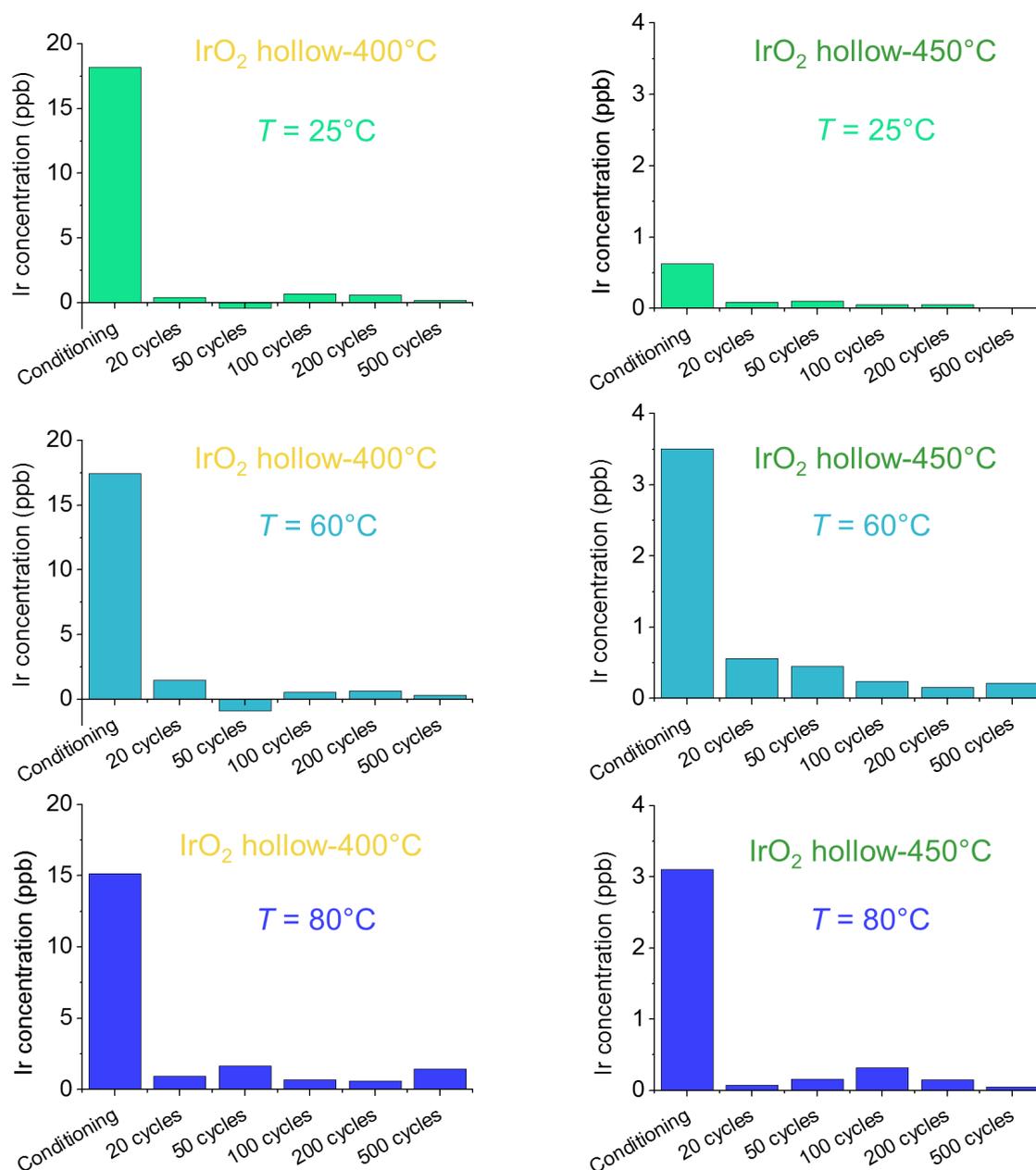


**Figure IV.13.** Spectres XPS (niveau Ir 4f) obtenus sur IrO<sub>2</sub> hollow-400°C et IrO<sub>2</sub> hollow-450°C (a, b) avant et (c, d) après 200 cycles d'AST potentiodynamique (1,20-1,60 V vs. RHE) à 60°C.

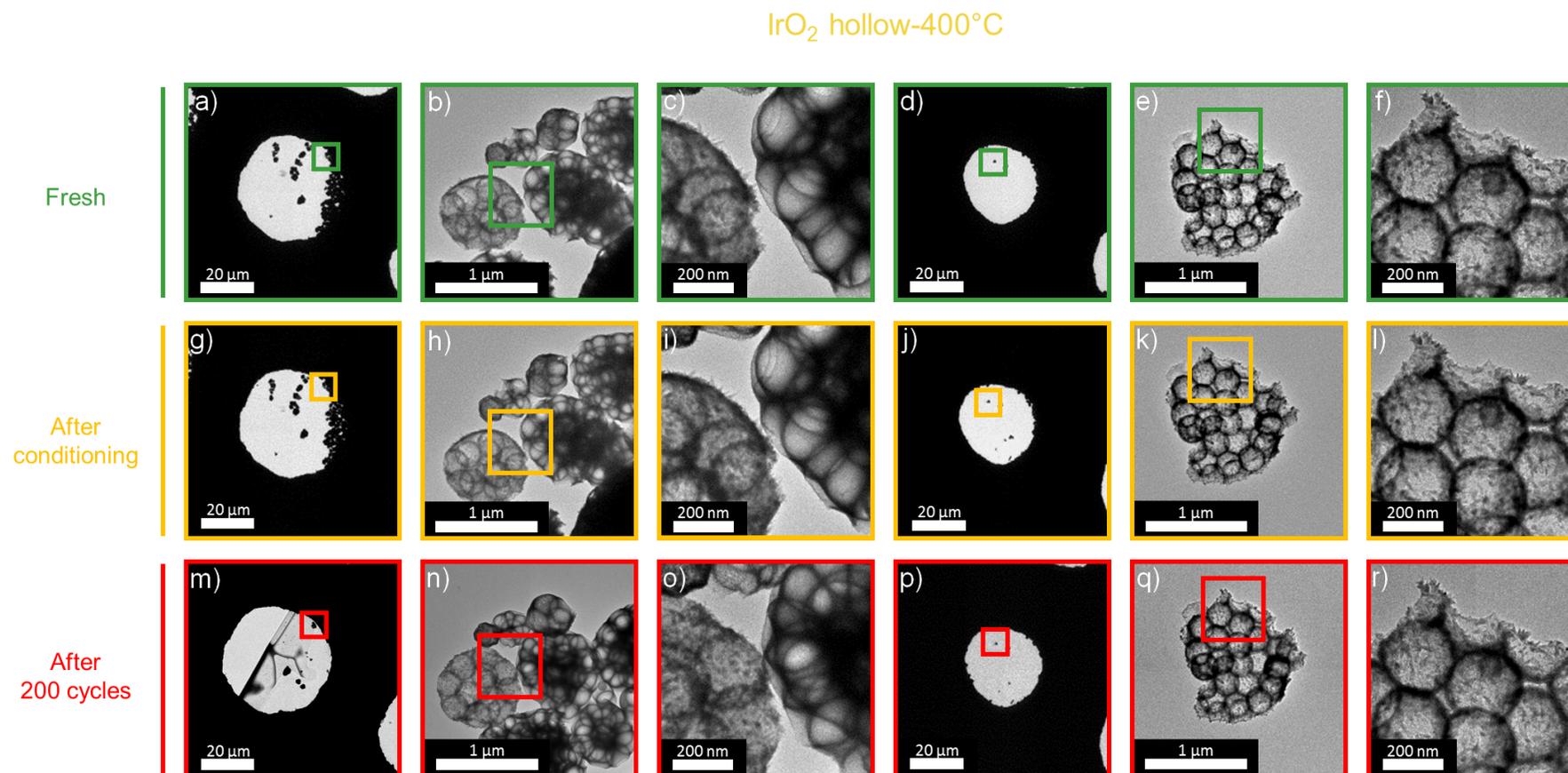
On remarque que la composition d'IrO<sub>2</sub> hollow-450°C est restée constante au cours de l'AST (composition majoritaire d'Ir(IV)), comme le laissent supposer les résultats électrochimiques. La fraction d'Ir(0) contenue dans IrO<sub>2</sub> hollow-400°C a diminué au profit d'Ir(III) et Ir(IV), en accord avec les résultats de la section III.2.3 et les hypothèses formulées au paragraphe précédent. La diminution des performances en OER au cours de l'AST dans le cas d'IrO<sub>2</sub> hollow-400°C à 60 et 80 °C semble donc bien en partie due à l'augmentation de la fraction d'Ir(IV) dans cet électrocatalyseur. On note cependant une augmentation de la fraction d'Ir(III) due à l'oxydation de l'iridium métallique initialement présent, qui devrait entraîner une augmentation de l'activité pour l'OER. Comme l'ont fait remarquer Abbott *et al.*<sup>262</sup>, cette augmentation d'activité doit être contrebalancée par la dégradation de l'électrocatalyseur, dans notre cas notamment par dissolution et/ou détachement.

Afin de quantifier cette dégradation, nous avons prélevé l'électrolyte à différentes étapes de l'AST afin d'effectuer des mesures de la concentration en iridium par ICP-MS (**Figure IV.14**). 10 ml d'électrolyte ont été prélevés à chaque étape et 10 ml d'électrolyte neuf ont été ajoutés après prélèvement dans la cellule électrochimique afin de conserver un volume constant de 100 ml. Ces prélèvements induisant des dilutions successives de l'iridium dissout au cours de l'AST, les concentrations en iridium réelles non cumulées ont été recalculées pour chaque étape de l'AST. Pour les deux électrocatalyseurs et aux trois températures considérées, on note que la dissolution et/ou le détachement des particules d'iridium sont plus marqués lors de l'étape d'activation électrochimique, la température semblant avoir une influence négligeable sur la vitesse de ces processus. Nous mesurons environ cinq fois plus d'iridium dans l'électrolyte pour IrO<sub>2</sub> hollow-400°C que pour IrO<sub>2</sub> hollow-450°C à 60 et 80 °C, ce qui est cohérent avec les analyses XPS (fraction d'Ir(IV) plus importante pour IrO<sub>2</sub> hollow-450°C) et les résultats obtenus en électrochimie (activité pour l'OER plus stable au cours de l'AST pour IrO<sub>2</sub> hollow-450°C que pour IrO<sub>2</sub> hollow-400°C). On note cependant la présence de valeurs négatives à 50 cycles pour IrO<sub>2</sub> hollow-400°C à 25 et 60 °C que nous expliquons par le possible redépôt de l'iridium dissout à la contre-électrode pendant l'AST, engendrant une concentration en iridium plus faible que la valeur minimale attendue et donc une valeur négative après avoir tenu compte des dilutions successives dues aux étapes de prélèvement. Les mesures ICP-MS *ex situ* ne nous permettant pas de dissocier les phénomènes de dissolution du détachement des particules, nous avons effectué une

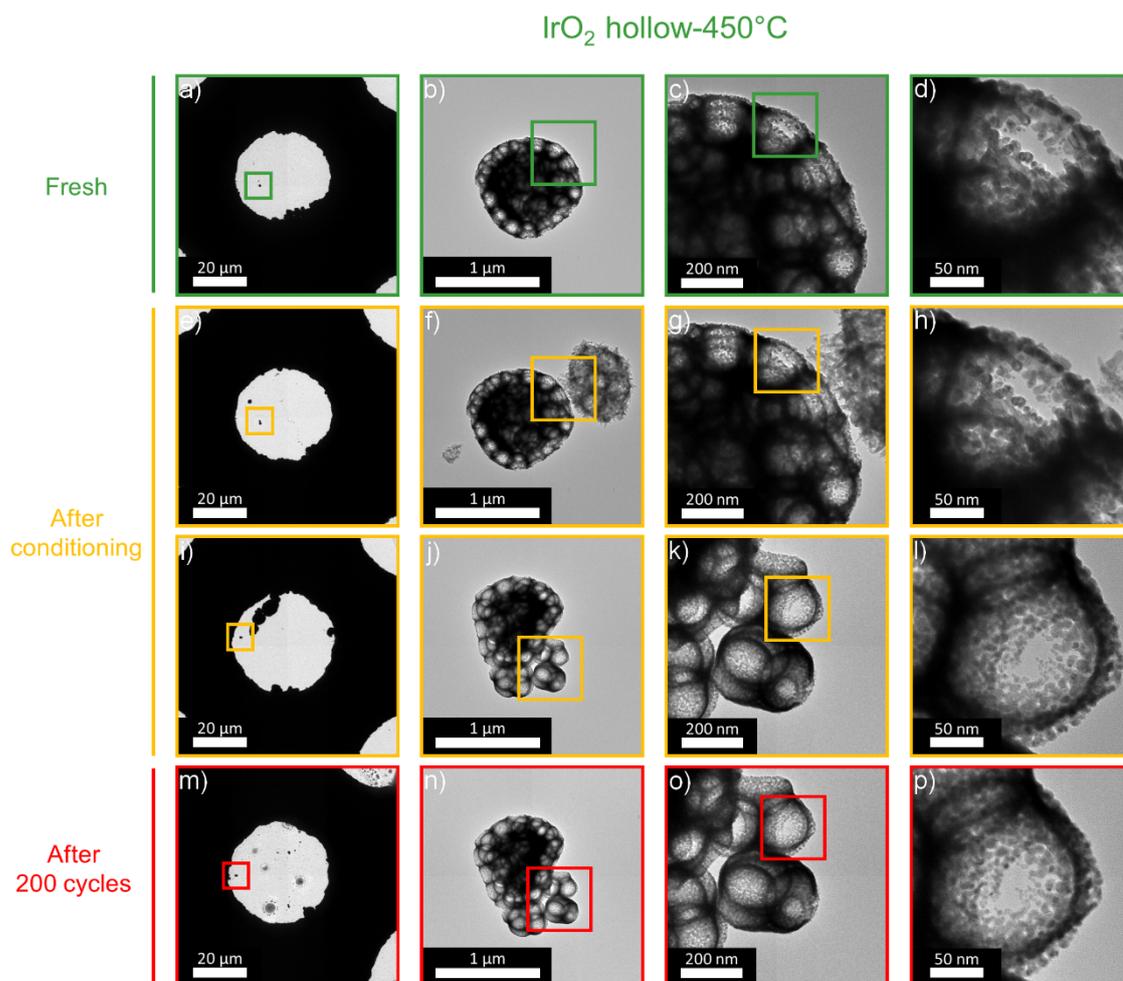
analyse IL-TEM sur IrO<sub>2</sub> hollow-400°C (**Figure IV.15**) et IrO<sub>2</sub> hollow-450°C (**Figure IV.16**) à l'état initial, après étape d'activation et après 200 cycles d'AST à 60 °C.



**Figure IV.14.** Concentrations en iridium mesurées par ICP-MS à différentes étapes d'un AST potentiodynamique (1,20-1,60 V vs. RHE) pour IrO<sub>2</sub> hollow-400°C et IrO<sub>2</sub> hollow-450°C à 25 °C, 60°C et 80 °C dans 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturé en argon. À chaque étape, 10 ml d'électrolyte ont été prélevés et 10 ml d'électrolyte neuf ont été ajoutés dans la cellule électrochimique afin de conserver un volume constant de 100 ml. Les concentrations présentées dans cette figure ont été recalculées en tenant compte des dilutions successives ainsi engendrées. Les valeurs négatives observées après 50 cycles pour IrO<sub>2</sub> hollow-400°C à 25 et 60 °C sont attribuées au redépôt de l'iridium dissout à la contre-électrode pendant l'AST.



**Figure IV.15.** Images IL-TEM acquises sur  $\text{IrO}_2$  hollow-400°C à l'état initial, après étape d'activation et après 200 cycles d'AST potentiodynamique (1,20-1,60 V vs. RHE) à 60 °C.



**Figure IV.16.** Images IL-TEM acquises sur IrO<sub>2</sub> hollow-450°C à l'état initial, après étape d'activation et après 200 cycles d'AST potentiodynamique (1,20-1,60 V vs. RHE) à 60 °C.

Pour les deux électrocatalyseurs, nous n'observons pas de changements morphologiques à fort grossissement. Cela écarte la possibilité d'un phénomène de dissolution (sauf si l'on considère une dissolution homogène ne pouvant être détectée en IL-TEM) et semble contredire les résultats obtenus en ICP-MS notamment dans le cas d'IrO<sub>2</sub> hollow-400°C. On observe cependant à faible grossissement un déplacement important des particules, accompagné de phénomènes de détachement (**Figures IV.15 (a, g, m, d, j, p) et IV.16 (a, e, i, m)**). Cela indique que, dans le cas d'électrocatalyseurs déposés sur une grille TEM, le mécanisme de dégradation majoritaire semble être le détachement plutôt que la dissolution des particules, l'iridium provenant du détachement pouvant tout aussi bien être détecté en ICP-MS que celui provenant de la dissolution.

## IV.5 Conclusions

Pour conclure ce chapitre, nous avons classé une librairie de matériaux supportés sur carbone, supportés sur oxydes métalliques et non-supportés selon un critère tenant compte à la fois de l'activité électrocatalytique en OER et de la stabilité de ces matériaux à travers l'utilisation d'un AST galvanostatique et de mesures ICP-MS. Les résultats de cette étude ont montré que les matériaux non-supportés étaient bien plus stables que les matériaux supportés, exception faite de IrO<sub>x</sub>/TaTO-5%. Ce dernier électrocatalyseur continuera d'être étudié afin de vérifier si les performances obtenues à l'échelle du laboratoire peuvent être reproduits en AME, notamment à travers le projet ANR MOISE. En combinant résultats XPS (**Chapitre III**) et ICP-MS, nous avons proposé que la présence d'oxyde Ir(IV) favorisait la stabilité des électrocatalyseurs tandis que la dissolution semblait majoritairement due à la présence d'iridium métallique Ir(0). Finalement, une étude plus spécifique de deux électrocatalyseurs non-supportés prometteurs (IrO<sub>2</sub> hollow-400°C et IrO<sub>2</sub> hollow-450°C) combinant électrochimie, ICP-MS, XPS et IL-TEM, a permis d'identifier le détachement des particules comme phénomène de dégradation majoritaire ayant lieu lors d'un AST potentiodynamique sur ces matériaux.

# **Chapitre V : Étude de la dégradation d'assemblages membrane-électrode**



Ce chapitre est consacré à l'étude de la dégradation d'assemblages membrane-électrode (AME) ayant subi des tests de vieillissement accéléré à différents régimes en système électrolyseur PEM. L'objectif de cette étude est de déterminer les mécanismes de dégradation ayant lieu, de vérifier si les observations faites à l'échelle laboratoire dans les deux précédents chapitres sont transposables à l'échelle pilote, et d'identifier et expliquer les éventuelles différences observées.

Nous remercions Julian David Parra Restrepo ainsi que Gaël Maranzana pour avoir effectué les tests de vieillissement accéléré en système électrolyseur PEM, Thierry Encinas pour avoir effectué les mesures XRD, Vincent Martin pour l'acquisition des spectres XPS, Sofyane Abbou pour avoir effectué les mesures ICP-MS, Joëlle Calabro et Rachel Martin pour avoir effectué les imageries SEM et Laetitia Dubau pour les explications sur la préparation des échantillons.

## V.1 Électrodes considérées et protocoles de vieillissement accéléré

La cellule d'électrolyse PEM utilisée pour effectuer les tests de vieillissement est une cellule segmentée en deux dimensions ayant été précédemment utilisée dans d'autres études en mode PEMFC afin de mettre en évidence les hétérogénéités de dégradation de l'AME en fonctionnement<sup>273-275</sup>. Le collecteur de courant cathodique de cette cellule est en alliage de laiton et de nickel revêtu d'or, et est divisé en vingt segments, l'eau et le dihydrogène étant introduits par le segment 1 et ressortant par le segment 20. La cathode étant alimentée en dihydrogène, elle sert aussi d'électrode de référence. Le collecteur de courant anodique est en titane, l'eau étant insérée au niveau du segment 1 et ressortant avec le dioxygène produit par électrolyse par le segment 20. La cellule est thermostatée à 80 °C par un circuit d'eau. À l'anode, la PTL (couche de transport poreuse) est un fritté de poudre de titane (taille de pores 50 µm, 1 mm d'épaisseur) et à la cathode, la GDL (couche de diffusion des gaz) est en carbone (Sigracet<sup>®</sup>, GDL 10 BB, 420 µm). Des AME commerciaux (Greenity<sup>®</sup> E300, 150 µm, 30 cm<sup>2</sup>) ont été utilisés pour tous les tests et un AME neuf (noté « AME neuf ») a été considéré à titre de comparaison avec les AME vieillis.

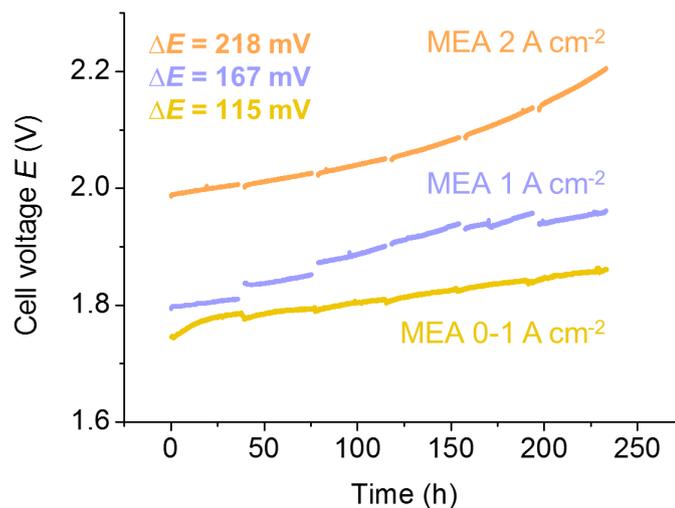
Dans une première partie (section V.3 et V.4), nous avons d'abord comparé deux protocoles de vieillissement accéléré. Le premier simule un fonctionnement dynamique entre 0 et 1 A cm<sup>-2</sup><sub>geo</sub>, les densités de courant étant imposées par cycles de 2 min, tandis que le deuxième test simule un fonctionnement galvanostatique à 1 et 2 A cm<sup>-2</sup><sub>geo</sub>. Les AME vieillis selon ces protocoles sont notés « AME 0-1 A cm<sup>-2</sup> », « AME 1 A cm<sup>-2</sup> » et « AME 2 A cm<sup>-2</sup> », respectivement.

Ensuite, nous avons dans une deuxième partie (section V.5) étudié l'influence de la présence d'un revêtement anticorrosion en or sur les PTL lors d'un test galvanostatique à 1 A cm<sup>-2</sup><sub>geo</sub>. Les AME vieillis avec et sans couche d'or sur les PTL selon ce protocole sont notés « AME 1 A cm<sup>-2</sup> PTL Au press » et « AME 1 A cm<sup>-2</sup> press », respectivement. Une GDL supplémentaire (Sigracet<sup>®</sup>, GDL 34 AA, 280 µm) a été utilisée à la cathode pour ces deux tests afin d'augmenter la pression entre les collecteurs de courant et les CCM (membrane recouverte de catalyseur) et ainsi diminuer les résistances de contact.

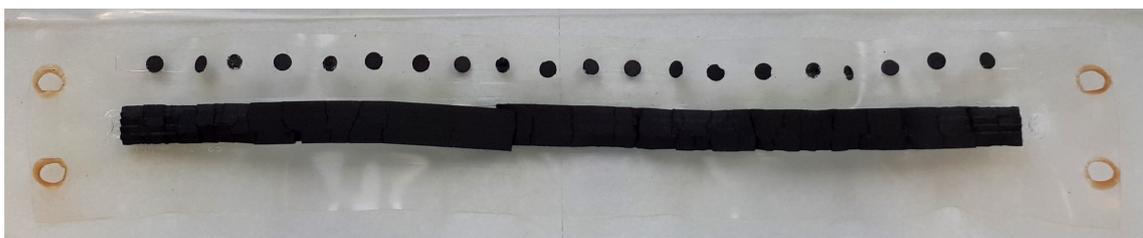
Dans la suite, par souci d'allègement des notations, les électrocatalyseurs anodiques sont définis par le terme « IrO<sub>2</sub> » et les électrocatalyseurs cathodiques par le terme « Pt/C » sur les figures. Chaque test a duré 234 h, avec des interruptions toutes les 36 h afin

d'évaluer l'évolution du vieillissement (sauf pour AME 1 A cm<sup>-2</sup><sub>geo</sub> où le test a duré 258 h). Cette étape d'évaluation est constituée d'une EIS, d'une courbe de polarisation, d'une mesure de perméation gazeuse de la membrane et d'une CV.

La **Figure V.1** présente l'évolution des tensions de cellules en fonction de la durée des tests de vieillissement pour AME 2 A cm<sup>-2</sup> et AME 0-1 A cm<sup>-2</sup>. La dégradation des performances la plus importante est observée pour une densité de courant constante de 2 A cm<sup>-2</sup><sub>geo</sub> avec une différence de tension de cellule entre le début et la fin du test de 218 mV, correspondant à une vitesse de dégradation de 932 μV h<sup>-1</sup>. Cette vitesse de dégradation est près de cinq fois plus importante que celle observée par Rakousky *et al.* après 1000 h d'électrolyse à densité de courant constante de 2 A cm<sup>-2</sup><sub>geo</sub><sup>123</sup>. Les vitesses de dégradation ainsi que les surtensions initiales diminuent quand la densité de courant moyenne imposée diminue pendant les tests. À la fin des tests, les AME ont été récupérés pour analyse *post-mortem* (**Figure V.2**).



**Figure V.1.** Évolution des tensions de cellules en fonction de la durée des tests de vieillissement pour chaque AME.



**Figure V.2.** AME récupéré après vieillissement à 2 A cm<sup>-2</sup><sub>geo</sub> pendant 234 h. Les poinçons en carbone correspondent aux points de mesure de l'électrode de référence sur chaque segment.

## V.2 Préparation des échantillons pour analyse

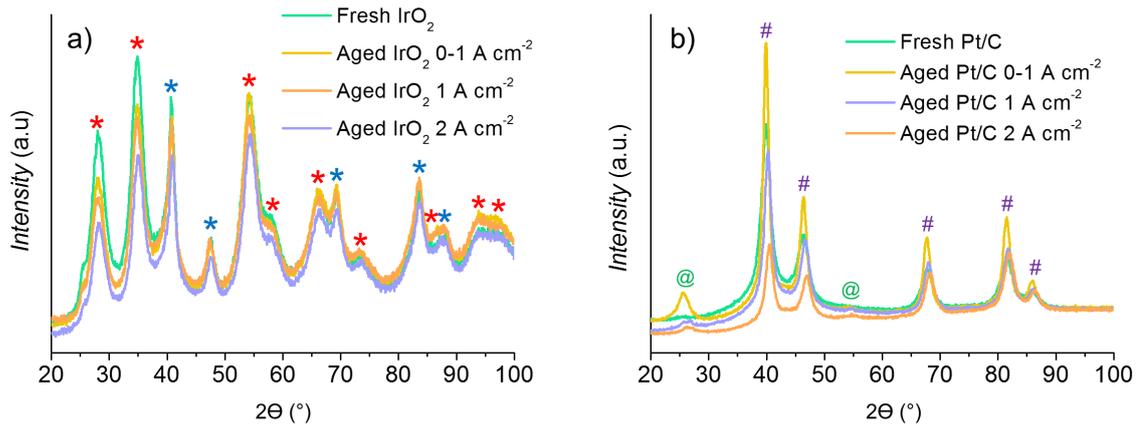
La cellule ayant servi au vieillissement des AME étant segmentée, il a été possible de suivre l'évolution de la surface active et de la performance électrocatalytique de chaque segment. En effet, des hétérogénéités de dégradation ont été observées en fonctionnement PEMFC, les segments les plus exposés à l'oxygène étant les plus affectés par l'oxydation du support carboné<sup>273</sup>. Dans notre cas, l'évolution de la surface active à l'anode a été estimée par la charge des voltampérogrammes de chaque segment. Ainsi, pour chaque AME, on observe évolution de la surface active au cours des tests de manière homogène le long de la cellule, avec une tendance à la stabilisation après environ 200 cycles, en bon accord avec les observations préalables de Rakousky *et al.*<sup>32, 123</sup>. Comme la dégradation semble homogène pour tous les tests, nous avons effectué les prélèvements des échantillons au milieu des AME, aux alentours du segment 10.

Chaque AME a été poinçonné afin d'effectuer une analyse XRD en prenant soin de retirer la couche catalytique du côté cathodique (ou anodique) afin de s'assurer qu'elle ne réponde pas aux rayons X pendant l'analyse de la couche catalytique du côté anodique (ou cathodique). Des échantillons ont de même été découpés pour effectuer des analyses SEM et XPS. Finalement, une partie des couches catalytiques anodiques et cathodiques ont été récupérées afin d'être analysées en TEM et en électrochimie.

## V.3 Caractérisations physico-chimiques

### V.3.1 Évolution de la cristallinité

La **Figure V.3** présente les diffractogrammes X des AME neuf, AME 0-1 A cm<sup>-2</sup><sub>geo</sub>, AME 1 A cm<sup>-2</sup><sub>geo</sub>, et AME 2 A cm<sup>-2</sup><sub>geo</sub>, à l'anode et à la cathode. On remarque que la couche catalytique anodique (**Figure V.3 a**) est composée d'iridium métallique et d'IrO<sub>2</sub> cristallisés. Comme les pics apparaissent aux angles attendus (PDF card 00-006-0598 pour Ir et PFD card 00-015-0870 pour IrO<sub>2</sub>), nous ne sommes pas en présence d'une solution solide mais soit de deux populations de particules différentes, soit de particules ayant une structure cœur-coquille, probablement avec un cœur riche en iridium métallique et une coquille riche en IrO<sub>2</sub>. La couche catalytique cathodique (**Figure V.3 b**) est composée de platine métallique cristallin et de carbone. Les tailles de cristallites déterminées à l'aide de la formule de Scherrer sont données dans le **Tableau V.1**.



**Figure V.3.** Diffractogrammes X mesurés sur a) les anodes et b) les cathodes des AME neuf,  $1 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $0-1 \text{ A cm}^{-2}$  et  $2 \text{ A cm}^{-2}$ . Les étoiles rouges correspondent aux positions théoriques des pics d' $\text{IrO}_2$  tétragonal (PDF card 00-015-0870), les étoiles bleues à Ir cubique face centrées (PDF card 00-006-0598), les dièses violets à Pt cubique face centrées (PDF card 00-004-0802) et les arobases verts au carbone graphite hexagonal (PDF card 00-056-0159).

**Tableau V.1.** Taille des cristallites d'Ir et  $\text{IrO}_2$  observées dans les couches catalytiques anodiques et des cristallites de Pt observées dans les couches catalytiques cathodiques selon les AME (neuf,  $0-1 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $1 \text{ A cm}^{-2}$  et  $2 \text{ A cm}^{-2}$ ). Les tailles moyennes des cristallites ont été calculées en considérant les plans Ir(111), Ir(200),  $\text{IrO}_2$ (110),  $\text{IrO}_2$ (101), Pt (111) et Pt(200).

	$\bar{d}_{\text{XRD}}(\text{Ir}) \text{ (nm)}$	$\bar{d}_{\text{XRD}}(\text{IrO}_2) \text{ (nm)}$	$\bar{d}_{\text{XRD}}(\text{Pt}) \text{ (nm)}$
AME neuf	$6,8 \pm 0,5$	$3,0 \pm 0,4$	$3,4 \pm 0,5$
AME $0-1 \text{ A cm}^{-2}$	$5,5 \pm 0,4$	$3,2 \pm 0,2$	$5,4 \pm 0,4$
AME $1 \text{ A cm}^{-2}$	$5,7 \pm 2,4$	$3,2 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,7$
AME $2 \text{ A cm}^{-2}$	$5,5 \pm 1,5$	$3,0 \pm 0,3$	$4,3 \pm 0,2$

Aucune évolution notable de la taille des cristallites d' $\text{IrO}_2$  contenues dans la couche catalytique anodique n'est observée selon les AME. La taille des cristallites d'Ir métallique semble avoir diminué entre l'AME neuf et les AME vieillis, indiquant une possible dissolution ou une oxydation de ces dernières, probablement en  $\text{IrO}_2$ . Les écarts-types plus importants observés pour AME 1 et  $2 \text{ A cm}^{-2}$  laissent supposer une hétérogénéité au niveau de la taille des cristallites d'Ir. Nous observons une nette augmentation de la taille des cristallites de Pt après vieillissement, en particulier dans le cas d'un fonctionnement dynamique. Ces résultats sont en accord avec ceux de Rakousky

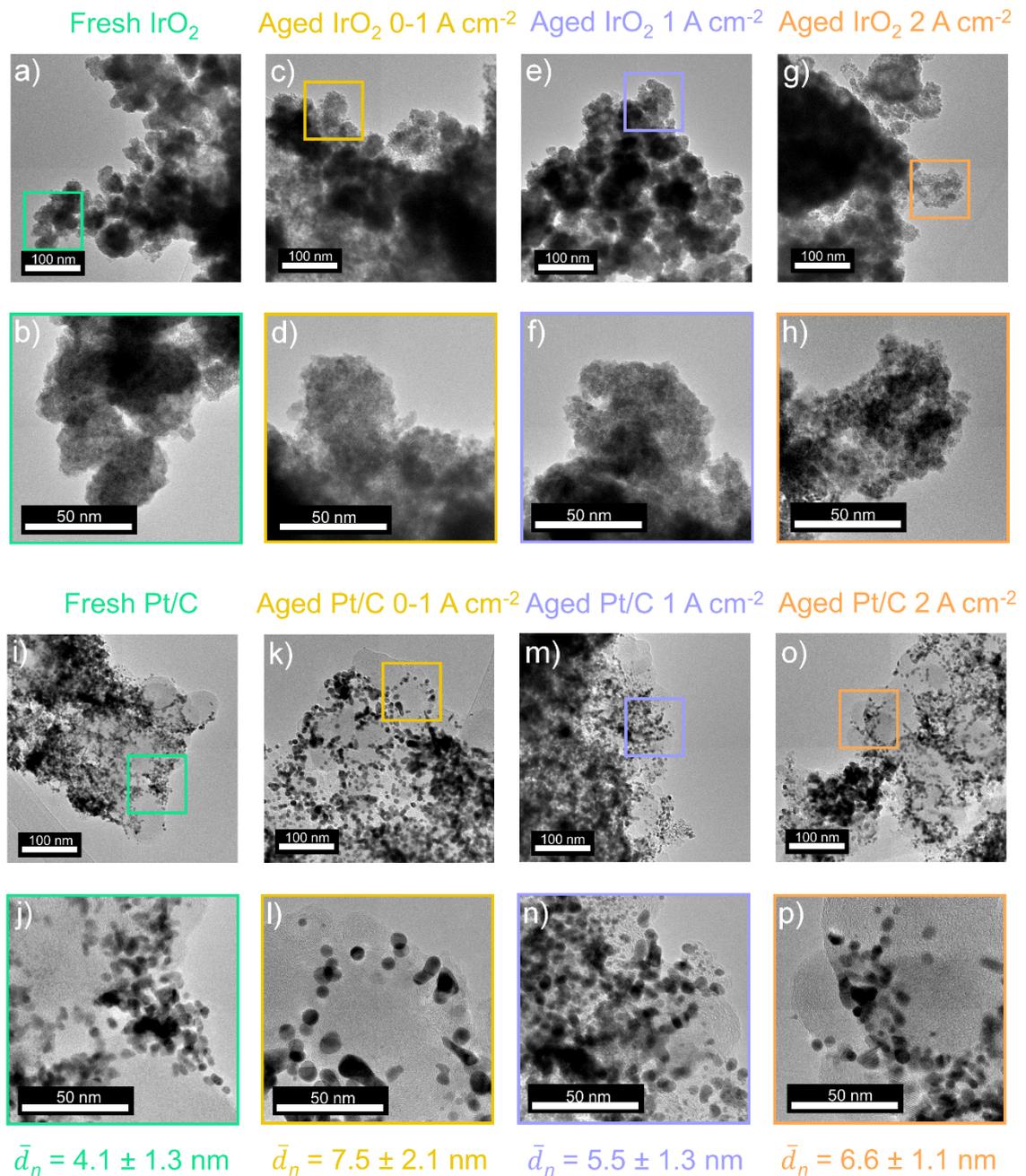
*et al.* qui ont observé une augmentation de la taille des cristallites de Pt à la cathode de 3,5 nm à 7,8 nm après 1150 h de fonctionnement à  $2 \text{ A cm}^{-2}_{\text{geo}}$  en système électrolyseur PEM tandis qu'aucun changement de taille de cristallites n'avait été observé pour l'électrocatalyseur anodique<sup>32</sup>. De plus, dans une autre étude, ces auteurs ont observé une augmentation plus importante de la taille des cristallites de Pt lors d'un fonctionnement dynamique ( $0\text{-}2 \text{ A cm}^{-2}_{\text{geo}}$ ) que dans le cas d'un fonctionnement statique ( $2 \text{ A cm}^{-2}_{\text{geo}}$ )<sup>123</sup>. Ces résultats laissent présupposer la présence de changements morphologiques notables pour l'électrocatalyseur cathodique, qui seront vérifiés dans la section suivante.

### V.3.2 Analyse TEM

Les images TEM obtenues sur les quatre AME sont présentées sur la **Figure V.4**. Une agglomération des particules d' $\text{IrO}_2$  semble visible pour l'AME vieilli à densité de courant constante, ce qui semble cohérent avec l'hétérogénéité de la taille moyenne des cristallites observée en XRD. On remarque une augmentation de la taille moyenne des particules de platine pour l'électrocatalyseur cathodique, indiquant des phénomènes d'agglomération/agrégation et de dissolution/redéposition engendrant une diminution de l'ECSA après vieillissement. Dans le cas d'AME  $0\text{-}1 \text{ A cm}^{-2}$ , le phénomène de maturation d'Ostwald semble de plus avoir lieu : une dissolution cathodique est possible quand la densité de courant imposée est nulle en oxydant particulièrement les plus petites particules, les ions  $\text{Pt}^{z+}$  (avec  $z = 2$  ou  $4$ ) ainsi produits se réduisant sur les plus grosses particules quand l'anode est en conditions OER. En effet, la tension de cellule atteint quasiment  $0,9 \text{ V}$  lorsque l'électrolyseur PEM est arrêté, zone dans laquelle les plus petites cristallites sont susceptibles d'être corrodées.

Une seconde possibilité consiste en un redépôt des espèces  $\text{Ir}^{3+}$  produites lors de l'appel de courant (dissolution anodique d' $\text{IrO}_2$ ) ou lors de l'arrêt de l'électrolyseur (dissolution cathodique d' $\text{IrO}_2$ ), ce qui permettrait d'expliquer pourquoi la taille des cristallites d'Ir diminue au cours du temps (Tableau V.1). Les tailles moyennes de particules de platine sur chaque AME sont légèrement plus grandes que les tailles moyennes de cristallites correspondantes, suggérant que ces particules sont constituées d'une à quelques cristallites. Ces changements morphologiques pourraient donner à penser que la diminution des performances des électrolyseurs en fonctionnement est due au moins en partie à la dégradation de l'électrocatalyseur cathodique. Cependant, Rakousky *et al.* ont déterminé par analyse des courbes de polarisation que la dégradation des performances

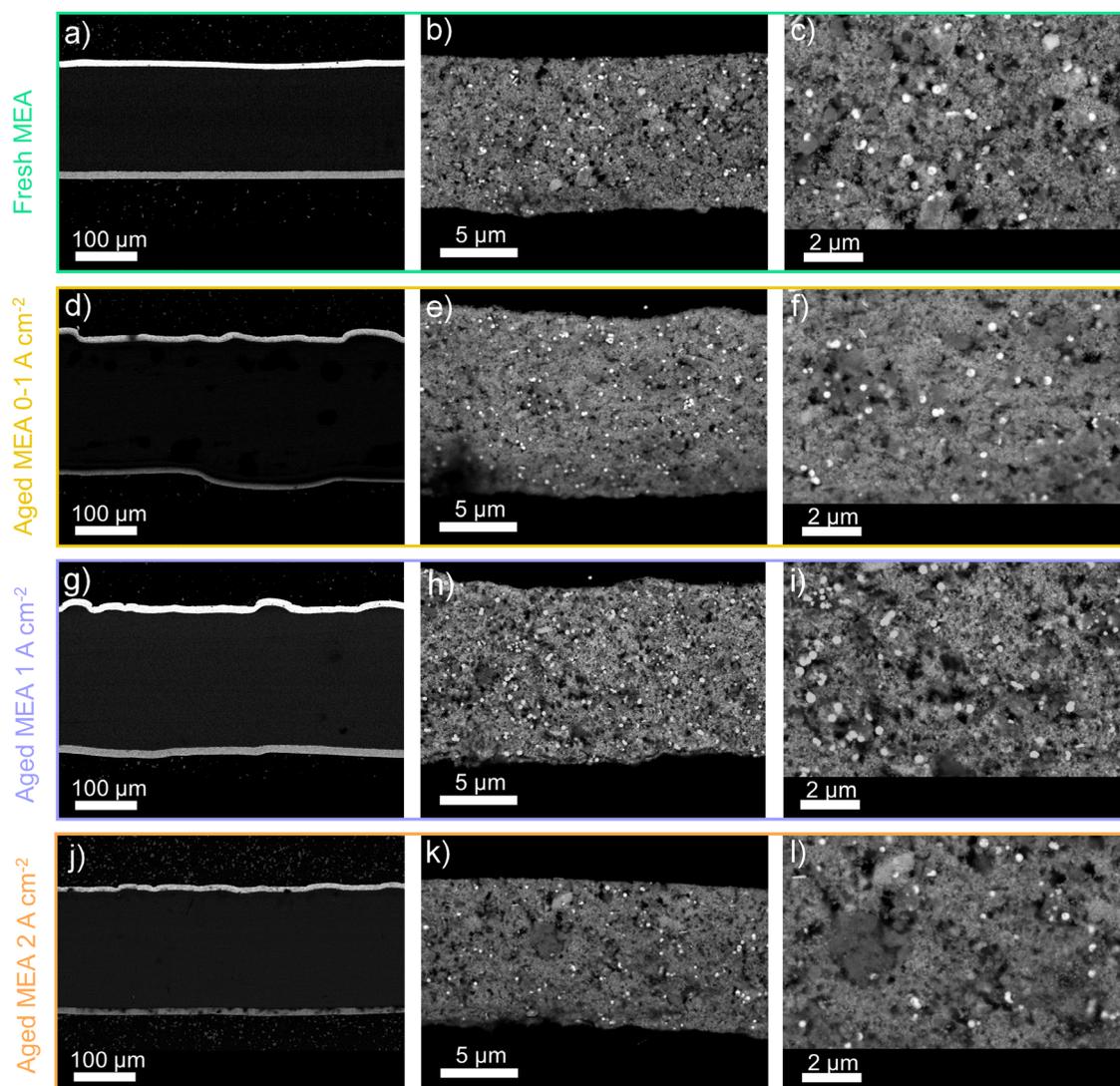
d'un AME ayant fonctionné à  $2 \text{ A cm}^{-2}_{\text{geo}}$  pendant 1150 h est due d'une part à l'augmentation des résistances de contact notamment du côté anodique et d'autre part à la diminution de la densité de courant d'échange anodique<sup>32</sup>. Ceci suggère que bien que des changements morphologiques importants aient été observés sur l'électrocatalyseur cathodique, ceux-ci n'affectent finalement que très peu la dégradation totale des performances de l'électrolyseur en raison des cinétiques rapides de l'HER sur Pt.



**Figure V.4.** Images TEM obtenues sur AME neuf (a, b) à l'anode et (i, j) à la cathode, sur AME 0-1 A cm<sup>-2</sup> (c, d) à l'anode et (k, l) à la cathode, AME 1 A cm<sup>-2</sup> (e, f) à l'anode et (m, n) à la cathode et sur AME 2 A cm<sup>-2</sup> (g, h) à l'anode et (o, p) à la cathode.

## V.3.3 Analyse SEM

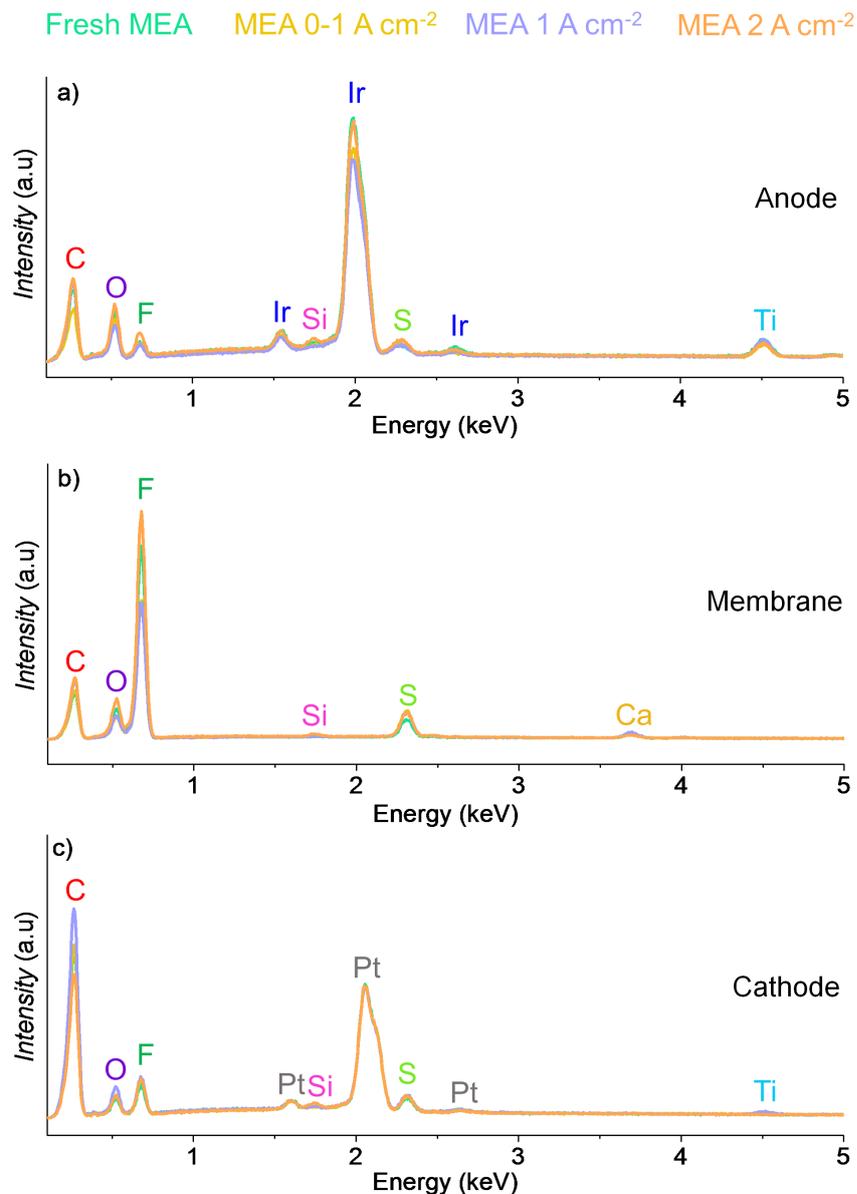
Afin de caractériser la dégradation des couches catalytiques cette fois à l'échelle microscopique, nous avons analysé par SEM des sections en coupe des AME neuf et vieillis (**Figure V.5**).



**Figure V.5.** Images SEM des sections en coupe obtenues par analyse des électrons rétrodiffusés sur (a-c) AME neuf, (d-f) AME 0-1 A cm<sup>-2</sup>, (g-i) AME 1 A cm<sup>-2</sup> et (j-l) AME 2 A cm<sup>-2</sup>. Sur les images au plus faible grandissement (a, d, g, j), la couche catalytique anodique est située en haut et la couche cathodique en bas. Entre les deux se situe la membrane. Les autres images (b, c, e, f, h, i, k, l) ont été obtenues en zoomant sur la couche catalytique anodique.

Les images ayant été obtenues par analyse des électrons rétrodiffusés, les zones claires correspondent à des atomes ayant des numéros atomiques élevés tandis que les zones

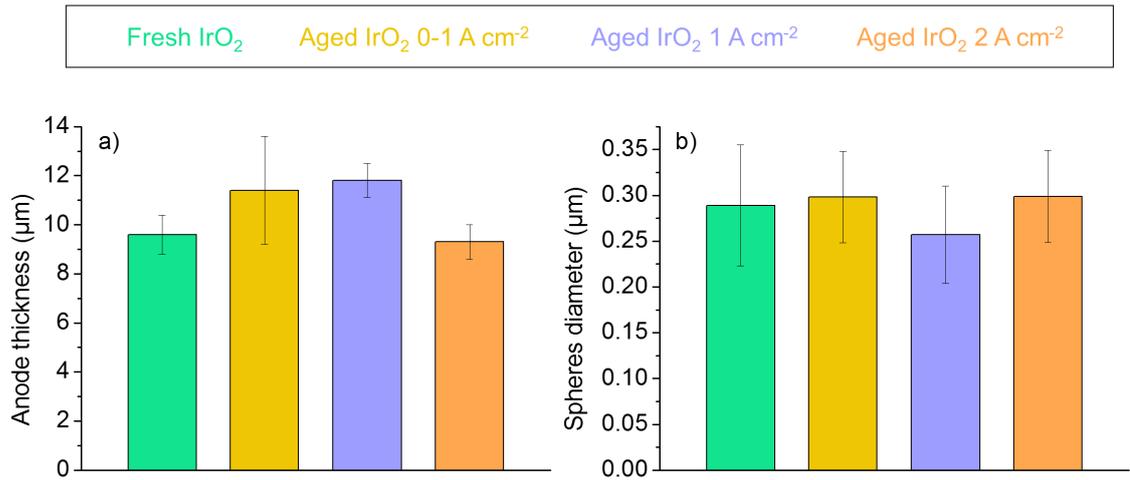
sombres correspondent à des atomes ayant des numéros atomiques plus faibles. On reconnaît ainsi la couche catalytique anodique en gris clair en haut des clichés et la couche catalytique cathodique en gris plus foncé en bas des clichés en **Figure V.5 a, d, g, i**. Des zooms sur la couche catalytique anodique sont représentés pour tous les AME sur la **Figure V.5 b, c, e, f, h, i, k, l**. On remarque la présence de « billes » constituées d'atomes présentant un numéro atomique plus élevé en moyenne que la matrice dans laquelle elles sont dispersées. Afin de déterminer la composition chimique des couches catalytiques anodiques, cathodiques et de la membrane, nous avons effectué des analyses EDS (**Figure V.6**).



**Figure V.6.** Spectres EDS obtenus sur a) les couches catalytiques anodiques, b) la membrane et c) les couches catalytiques cathodiques d'AME neuf (tracé vert), AME 0-1 A cm<sup>-2</sup> (tracé jaune), AME 1 A cm<sup>-2</sup> (tracé bleu) et AME 2 A cm<sup>-2</sup> (tracé orange).

D'après la **Figure V.6 a**, l'élément entrant dans la composition des couches catalytiques anodiques possédant le numéro atomique le plus élevé est l'iridium ; on suppose ainsi que les billes claires observées en **Figure V.5** sont majoritairement des microparticules d'iridium, probablement métalliques, situées plus près du détecteur que les zones plus foncées ou bien partie intégrante de particules cœur-coquille Ir@IrO<sub>2</sub>. Cette dernière hypothèse permettrait d'expliquer la présence des deux populations cristallines (Ir et IrO<sub>2</sub>) observées en XRD dans la section V.3.1. Le carbone, le fluor et le soufre détectés dans les couches catalytiques anodiques proviennent très probablement du Nafion<sup>®</sup> servant de conducteur protonique et de liant. On note également la présence de titane dans la couche catalytique anodique, comme observé par Rakousky *et al.* lors de l'étude d'un AME provenant du même fournisseur<sup>32</sup>. L'AME étant en contact avec les PTL en titane lors du fonctionnement de l'électrolyseur, on peut penser que cet élément a été transféré dans la couche catalytique anodique lors de l'assemblage/désassemblage et/ou du fonctionnement de l'AME. Cependant, l'AME analysé étant neuf, il n'a normalement pas été en contact avec les PTL. De plus, le signal du titane étant relativement intense, il est plutôt probable que celui-ci entre dans la formulation de la couche catalytique anodique. En effet, Rozain *et al.* ont montré que l'ajout de billes de titane métalliques à l'anode permet un meilleur contact électrique entre la couche catalytique et le collecteur de courant, ce qui permet de diminuer d'un facteur dix le chargement en IrO<sub>2</sub> tout en maintenant des performances similaires<sup>69</sup>. Finalement, du silicium est présent sous forme de traces, probablement en raison d'une minéralisation résiduelle de l'eau utilisée pour l'électrolyse ou bien introduite lors du lavage des plots en résine utilisés pour mettre en forme les échantillons et effectuer les analyses SEM/EDS. Pour les mêmes raisons, on note la présence de calcium dans les membranes neuve ou vieilles (**Figure V.6 b**). On souligne le fait que la présence d'impuretés dans la membrane est une cause de défaillance des AME<sup>32, 276</sup>. On observe des traces de titane à la cathode, possiblement dues à des produits d'oxydation d'autres composants comme les plaques bipolaires ou la PTL. Il est aussi possible que le titane présent à l'anode ait migré à travers la membrane vers la cathode, comme suggéré par Rakousky *et al.*<sup>32, 123</sup>.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'évolution de l'épaisseur moyenne de la couche catalytique anodique et au diamètre apparent moyen des billes d'iridium observées sur les images SEM (**Figure V.5**) en fonction des tests de vieillissement afin d'examiner de possibles changements morphologiques (**Figure V.7**).

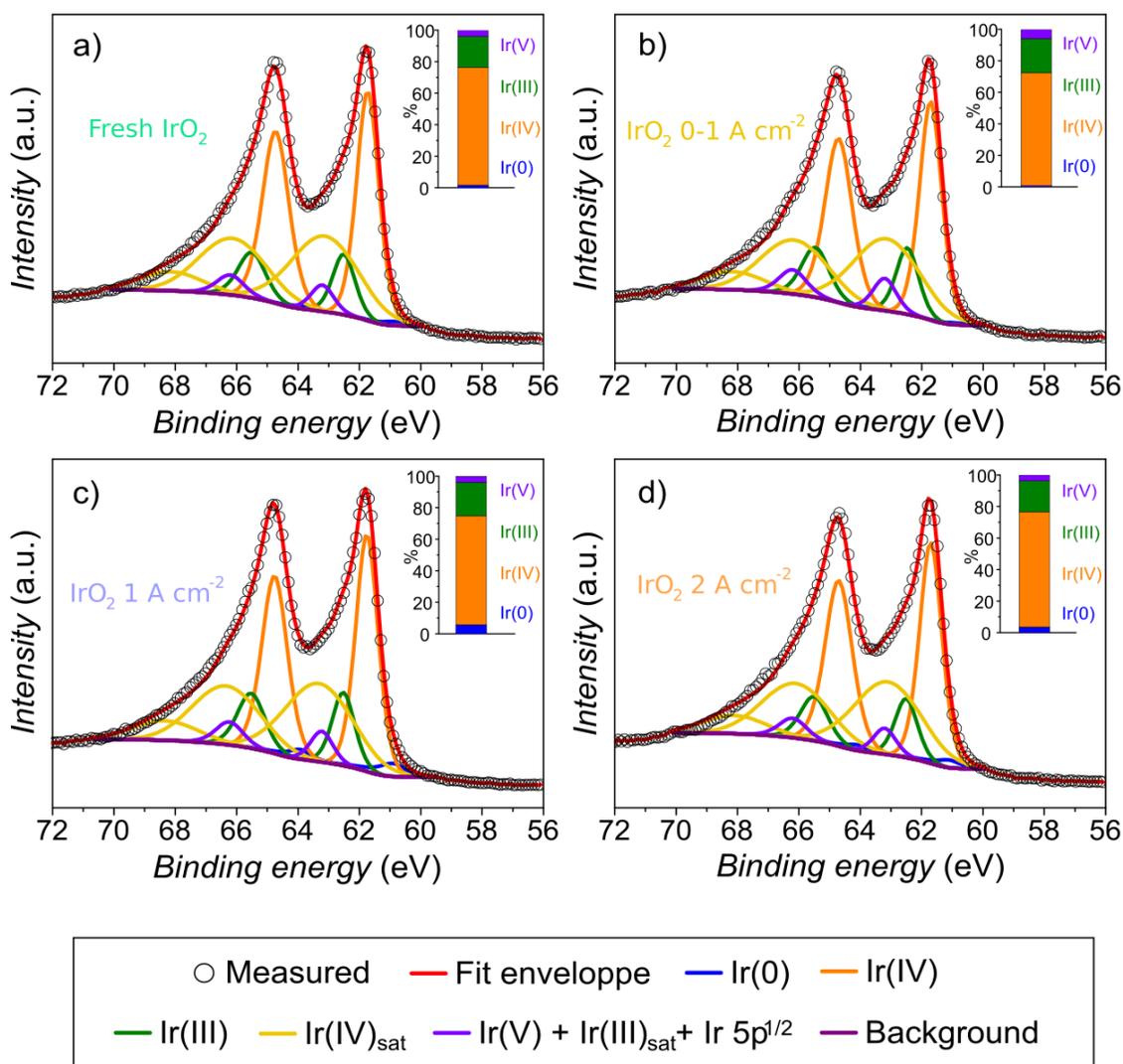


**Figure V.7.** a) Épaisseur moyenne de la couche catalytique anodique et b) évolution du diamètre apparent moyen des billes d'iridium contenues dans ces couches pour AME neuf, AME 0-1 A cm<sup>-2</sup>, AME 1 A cm<sup>-2</sup> et AME 2 A cm<sup>-2</sup>.

Le diamètre apparent moyen des billes est resté constant quel que soit le protocole de vieillissement (**Figure V.7 b**), suggérant qu'aucun phénomène de dissolution majeur n'a eu lieu. On s'aperçoit que l'épaisseur de la couche catalytique anodique a tendance à augmenter légèrement (de 9,6 μm à 11,5 μm en moyenne) entre l'AME neuf et l'AME vieilli à 0-1 A cm<sup>-2</sup><sub>geo</sub> alors qu'aucun changement significatif n'a été observé entre l'AME neuf et l'AME vieilli à 2 A cm<sup>-2</sup><sub>geo</sub> (**Figure V.7 a**). Alia *et al.* ont observé un phénomène de compaction des couches catalytiques anodiques des AME après 31500 cycles d'un test potentiodynamique<sup>277</sup>. Nous n'observons pas ce phénomène, ce qui semble indiquer que les variations mesurées demeurent dans l'écart type des mesures. Il serait intéressant de procéder à des mesures de porosité par exemple par la méthode Brunauer, Emmett et Teller afin de quantifier l'évolution de la porosité des couches catalytiques. On peut aussi émettre l'hypothèse que l'évolution de l'épaisseur de la couche catalytique anodique serait due à un changement du degré d'oxydation de l'iridium, ce que nous examinons dans la partie qui suit.

#### V.3.4 Évolution de la composition de l'iridium à l'anode

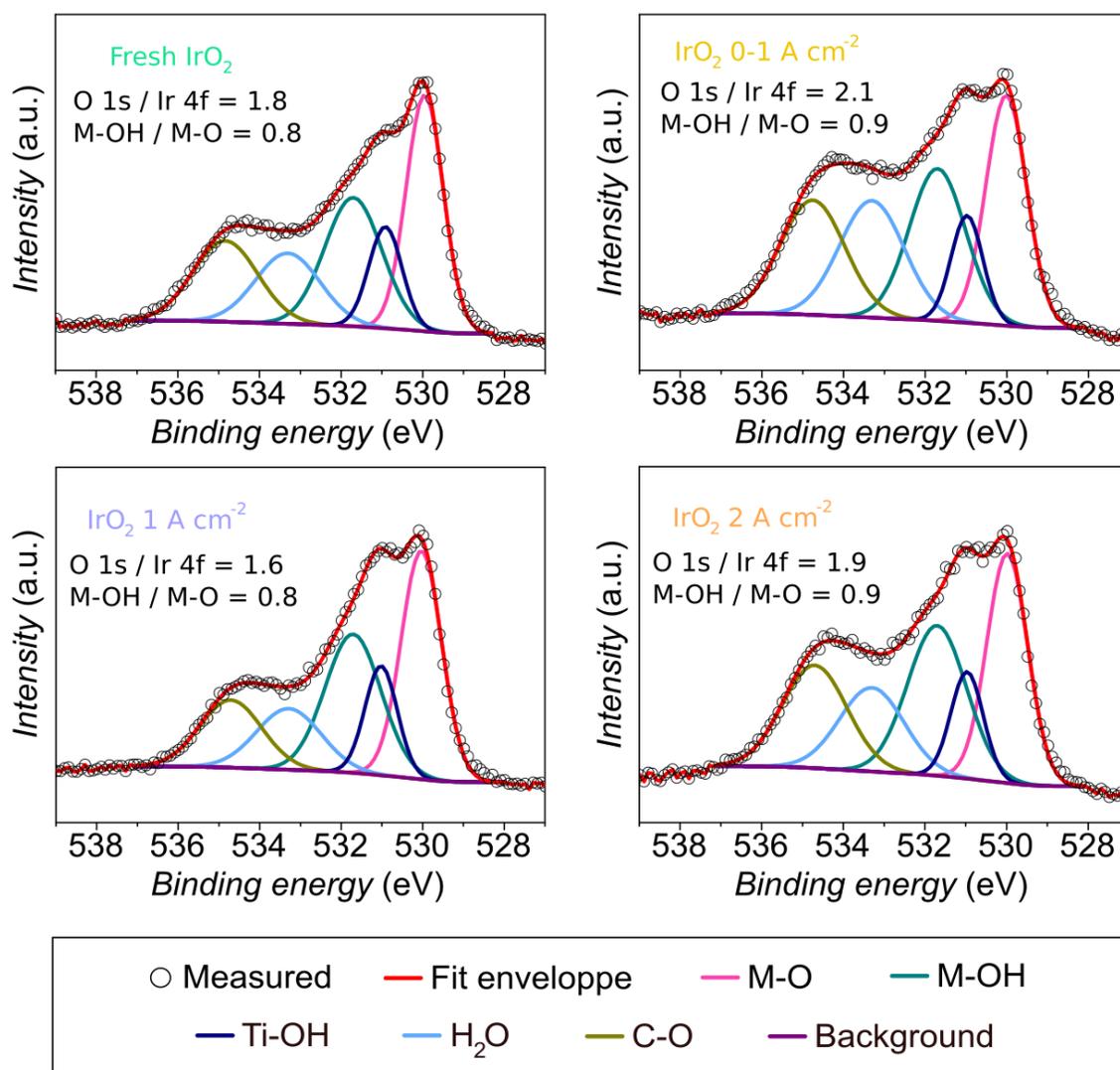
La **Figure V.8** présente les spectres XPS (niveau Ir 4f) obtenus sur AME neuf, 0-1 A cm<sup>-2</sup>, 1 A cm<sup>-2</sup> et 2 A cm<sup>-2</sup>.



**Figure V.8.** Spectres XPS (niveau Ir 4f) obtenus sur a) AME neuf, b) AME 0-1 A cm<sup>-2</sup>, c) AME 1 A cm<sup>-2</sup> et d) AME 2 A cm<sup>-2</sup>.

L'iridium contenu dans la couche catalytique anodique de l'AME neuf est présent majoritairement sous forme d'Ir(IV), correspondant probablement à IrO<sub>2</sub>. Cet oxyde étant le plus stable en conditions OER (sections III.2.3 et IV.3), il est cohérent que nous n'observions pas d'évolution notable de la composition de ces particules durant les tests de dégradation. Notons que nous n'observons presque pas d'iridium métallique en XPS, contrairement aux résultats obtenus en XRD, là encore, un résultat cohérent puisque le libre parcours moyen des rayons X utilisés en XPS n'est que de cinq nanomètres, fournissant donc uniquement des informations sur la composition de surface et de proche surface tandis que les rayons X utilisés en diffraction traversent les échantillons sur une profondeur de l'ordre du micromètre.

Afin de vérifier la présence d'une augmentation de la fraction de groupements hydroxyles pouvant influencer l'activité électrocatalytique en OER, nous avons observé la région O 1s (Figure V.9).



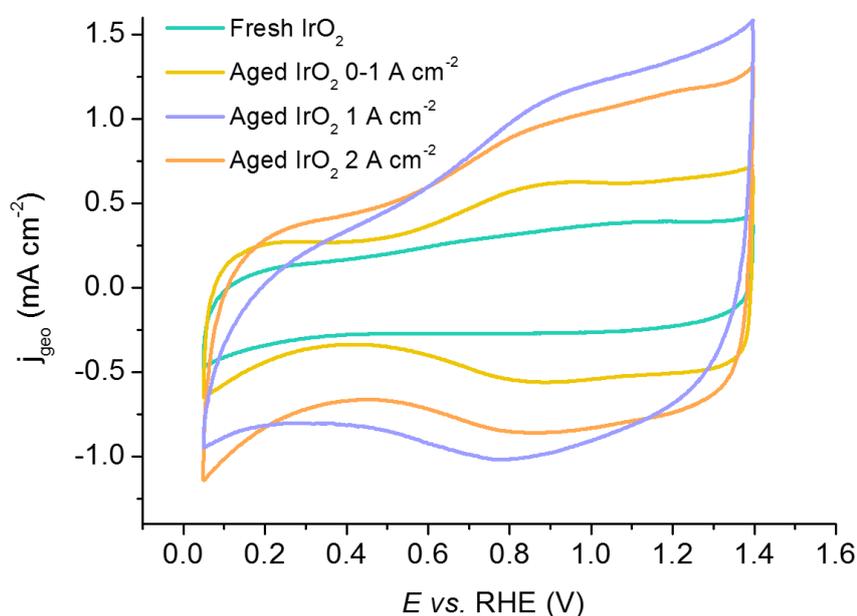
**Figure V.9.** Spectres XPS (région O 1s) obtenus sur a) AME neuf, b) AME 0-1 A cm<sup>-2</sup>, c) AME 1 A cm<sup>-2</sup> et d) AME 2 A cm<sup>-2</sup>.

On note la présence d'une contribution supplémentaire à une énergie de liaison de  $530,9 \pm 0,2$  eV correspondant probablement aux liaisons Ti-O présentes dans TiO<sub>2</sub><sup>278</sup>. Nous n'observons pas de changement significatif du taux de recouvrement en espèces oxygénées à la surface des électrocatalyseurs comme le laissaient supposer les spectres XPS obtenus sur le niveau Ir 4f, bien que qu'une légère augmentation de la fraction des groupements hydroxyles semble visible entre l'AME neuf et les AME vieillis.

Après nous être intéressés à l'évolution morphologique et compositionnelle des AME en fonction des protocoles de vieillissement, nous nous intéressons dans la partie qui suit à leur impact sur l'évolution des performances électrocatalytiques en OER.

#### V.4 Caractérisations électrochimiques

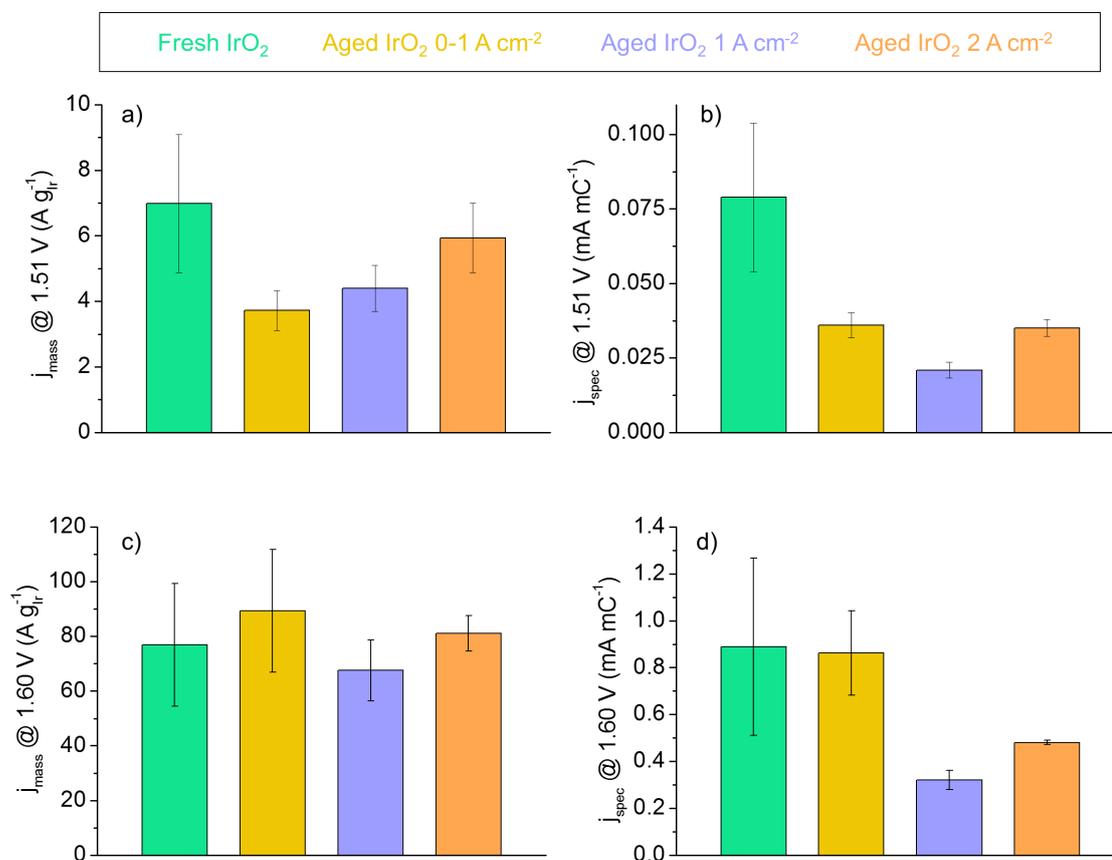
Les couches catalytiques anodiques ont été récupérées sur les AME neufs et vieillis et leurs performances électrocatalytiques pour l'OER déterminées en configuration RDE avec un chargement de  $100 \mu\text{g cm}^{-2}_{\text{geo}}$ . La **Figure V.10** présente les voltampérogrammes cycliques obtenus.



**Figure V.10.** Voltampérogrammes cycliques des couches catalytiques anodiques récupérées à partir d'AME neuf, AME  $0-1 \text{ A cm}^{-2}$ , AME  $1 \text{ A cm}^{-2}$  et AME  $2 \text{ A cm}^{-2}$  ( $50 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  saturé en argon).

On remarque une augmentation de la quantité d'oxyde entre l'AME neuf et les AME vieillis. Ceci peut être dû à une augmentation de la rugosité de surface, comme l'ont proposé Siracusano *et al.*<sup>33</sup>. Il convient de noter que bien que les voltampérogrammes présentés soient représentatifs des tendances obtenues lors de la répétition des expériences, nous avons observé une dispersion des résultats relativement importante. De plus, une évolution mineure de la charge des voltampérogrammes a été observée lors des mesures effectuées durant les tests de vieillissement ; ces résultats sont donc à prendre avec du recul.

Les activités électrocatalytiques en OER sont données en **Figure V.11**.

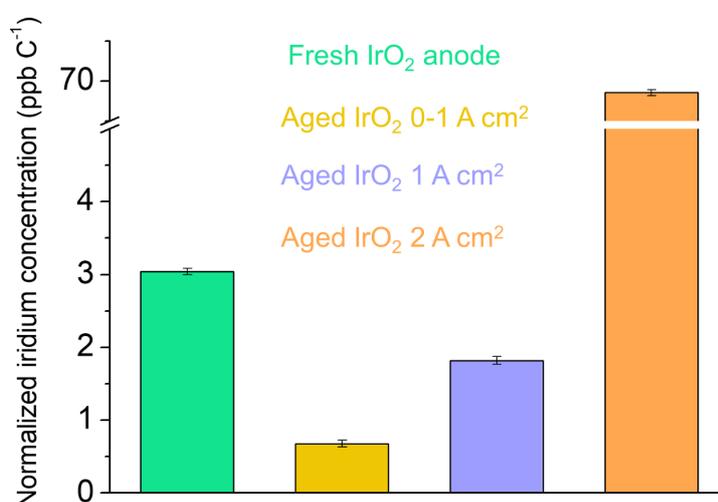


**Figure V.11.** Activités massiques a) à 1,51 V vs. RHE et c) à 1,60 V vs. RHE et activités spécifiques b) à 1,51 V vs. RHE et d) à 1,60 V vs. RHE des couches catalytiques anodiques récupérées à partir d'AME neuf, AME 0-1 A cm<sup>-2</sup>, AME 1 A cm<sup>-2</sup> et AME 2 A cm<sup>-2</sup>, obtenues dans 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturé en argon à 5 mV s<sup>-1</sup> et 25 °C. Les mesures ont été répétées trois fois et les barres d'erreur présentent l'écart-type obtenu.

On remarque qu'aux deux potentiels considérés, l'activité massique de l'électrocatalyseur anodique de l'AME neuf est plus faible d'un facteur trois environ par rapport à l'activité massique de l'électrocatalyseur IrO<sub>2</sub> comm. (déterminée en section IV.1, **Figure IV.1**), tandis que son activité spécifique est environ deux fois plus élevée. Cependant, l'activité spécifique supérieure mesurée témoigne de la meilleure performance de la couche catalytique anodique des AME vis-à-vis de l'électrocatalyseur IrO<sub>2</sub> comm. à surface électrochimiquement active égale, très probablement en raison d'oxydes de valence inférieure dans ce premier. Après vieillissement, les activités massiques et spécifiques à faible surtension sont plus faibles que celles observées pour l'AME neuf

(Figure V.11 a-b). Cette perte d'activité ne semble pas pouvoir s'expliquer par un changement du degré d'oxydation de l'iridium car aucun changement n'a été observé en XPS (Figure V.8 et V.9), ni par une augmentation de la taille des cristallites (Tableau V.1). Comme le chargement utilisé pour les caractérisations électrochimiques est fixé et égal à  $100 \mu\text{g cm}^{-2}_{\text{geo}}$  de couche catalytique anodique pour tous les échantillons, le rapport électrocatalyseur/ionomère diminuera si des phénomènes de dissolution et/ou de détachement des particules ont eu lieu pendant le vieillissement, engendrant une diminution de l'activité massique totale. Il est donc possible que la perte en activité s'explique par des phénomènes de dissolution/détachement des particules d'iridium, ou bien par des phénomènes d'agglomération, visibles en Figure V.4. Cependant, on note que comme les encres catalytiques ont été formulées à partir des couches catalytiques récupérées sur les AME, il est possible que la microstructure des électrocatalyseurs n'ait pas été maintenue.

Les différents électrocatalyseurs ont ensuite été soumis à un AST galvanostatique (protocole identique à la section IV.2) afin de déterminer leur stabilité par l'intermédiaire de la masse d'iridium dissoute dans l'électrolyte (Figure V.12).



**Figure V.12.** Concentration normalisée en iridium mesurée pour les électrocatalyseurs anodiques sur AME neuf, AME  $0-1 \text{ A cm}^{-2}$ , AME  $1 \text{ A cm}^{-2}$  et AME  $2 \text{ A cm}^{-2}$  après un AST galvanostatique ( $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  saturé en argon,  $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}_{\text{geo}}$ ,  $T = 80 \text{ °C}$ ,  $U_{\text{coupure}} = 2 \text{ V vs. RHE}$ ).

La dissolution des atomes d'iridium est moins importante sur l'AME  $0-1 \text{ A cm}^{-2}$  et AME  $1 \text{ A cm}^{-2}$  que sur l'AME neuf. Ceci indique que les atomes les plus sujets à la dissolution

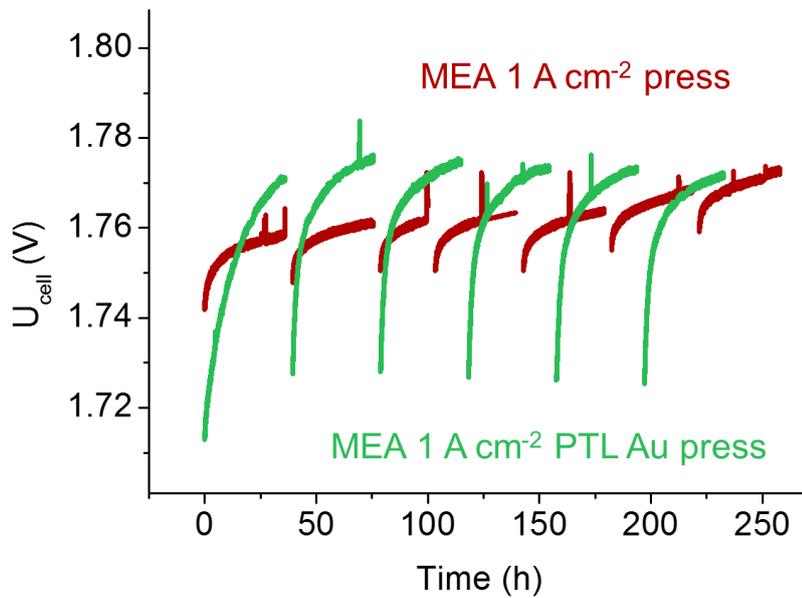
(du fait de leur état d'oxydation ou de la morphologie de la couche catalytique) ont dû être dissouts lors du protocole de vieillissement en cellule d'électrolyse, ceci augmentant la proportion d'espèces plus stables dans les couches anodiques des AME vieillis. Afin de vérifier cette assertion, nous pourrions mesurer la concentration en iridium dans l'eau utilisée lors du vieillissement en système PEM dans de prochaines études.

Nous observons par ailleurs une concentration normalisée en iridium plus de vingt fois plus importante pour la couche catalytique anodique de l'AME 2 A cm<sup>-2</sup> comparé à l'AME neuf. Ce comportement est similaire à celui que nous avons observé le cas d'IrO<sub>2</sub> comm.-800°C en section IV.2, et a été expliqué par la faible durée de l'AST galvanostatique due à la faible activité initiale en OER de ce matériau. En effet, la durée de l'AST galvanostatique est généralement inversement proportionnelle à la surtension initiale observée au lancement du test (exemple en **Figure II.7**, section II.3.5). Cependant, au vu des activités massiques similaires entre AME neuf et AME 2 A cm<sup>-2</sup> (**Figure V.11**), ce résultat est surprenant. En effet, bien que ces deux matériaux présentent effectivement une surtension initiale similaire au lancement de l'AST galvanostatique, le potentiel augmente très rapidement jusqu'à atteindre la tension de coupure dans le cas d'AME 2 A cm<sup>-2</sup>, et une concentration importante d'iridium est détectée dans l'électrolyte (environ trois fois supérieure à celle mesurée pour un AME neuf), ce qui engendre des différences très importantes de concentrations normalisées en iridium. Ceci indique que bien qu'ayant une composition chimique et une activité initiale en OER similaires, ces deux matériaux ne présentent pas la même stabilité. Cette différence de stabilité peut donc s'expliquer par d'autres paramètres, comme des changements de morphologie ou de conductivité électronique du matériau.

## **V.5 Influence de la présence d'un revêtement anticorrosion sur les PTL**

Outre dans les couches catalytiques, des problèmes de conductivité électronique peuvent prendre place en cellule d'électrolyse notamment à cause de phénomènes de passivation du titane présent dans les plaques bipolaires ou les PTL, engendrant une rapide dégradation des performances globales du système. Cependant, l'ajout d'un revêtement anticorrosion en platine<sup>32</sup> ou en or<sup>27</sup> sur ces éléments peut permettre de réduire la vitesse de dégradation des performances d'électrolyse jusqu'à 89 %<sup>32</sup> pour une densité de courant maximale de 2 A cm<sup>-2</sup><sub>geo</sub><sup>31</sup>. Dans cette section, nous étudions l'impact de la présence d'un revêtement anticorrosion en or sur les PTL sur les phénomènes de

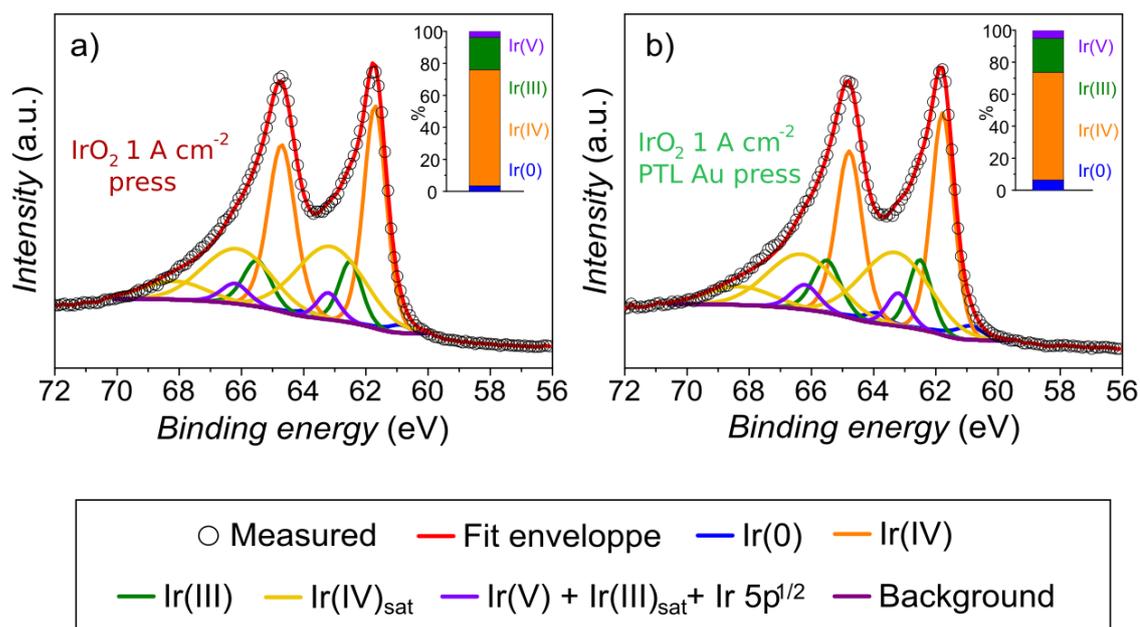
dégradation observés dans les couches catalytiques dans les AME dans le cas d'un vieillissement à densité de courant constante de  $1 \text{ A cm}^{-2}_{\text{geo}}$ . On rappelle que L'AME vieilli en utilisant des PTL avec un revêtement en or est dénommé « AME  $1 \text{ A cm}^{-2}$  PTL Au press» et que l'AME vieilli sans revêtement en or sur les PTL est noté « AME  $1 \text{ A cm}^{-2}$  press». La **Figure V.13** présente l'évolution de la tension de cellule pendant le vieillissement pour AME  $1 \text{ A cm}^{-2}$  press et AME  $1 \text{ A cm}^{-2}$  PTL Au press.



**Figure V.13.** Évolution des tensions de cellules en fonction de la durée des tests de vieillissement pour AME  $1 \text{ A cm}^{-2}$  press et AME  $1 \text{ A cm}^{-2}$  PTL Au press.

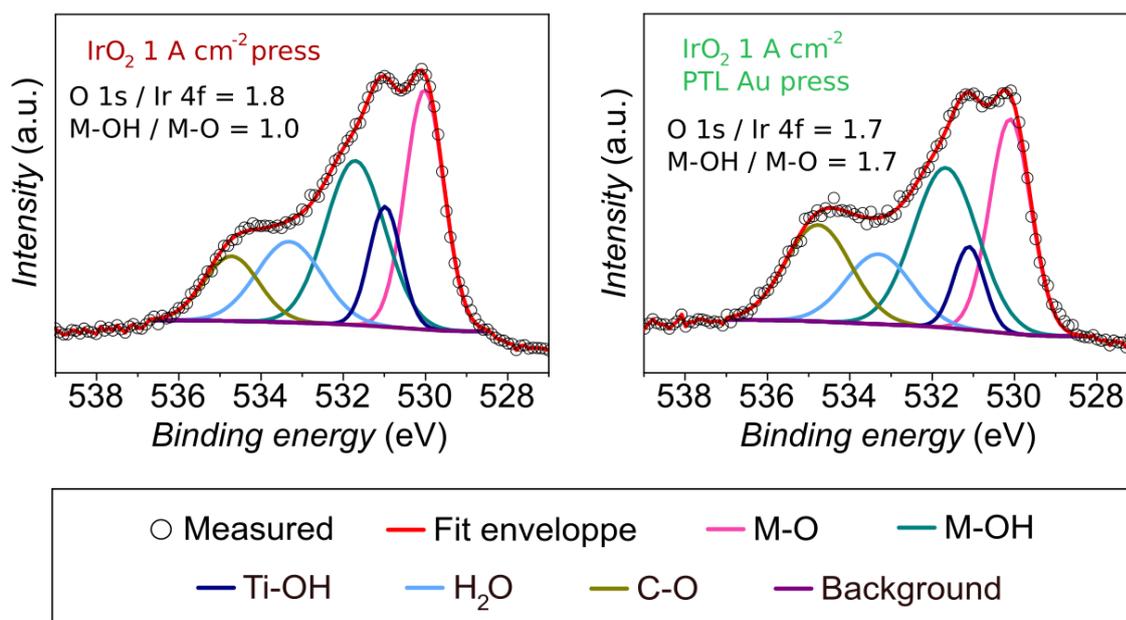
La vitesse moyenne de dégradation est de  $55 \mu\text{V h}^{-1}$  pour AME  $1 \text{ A cm}^{-2}$  press contre moins de  $3 \mu\text{V h}^{-1}$  pour AME  $1 \text{ A cm}^{-2}$  PTL Au press, indiquant une meilleure conductivité électronique et donc l'intérêt du revêtement en or sur les PTL. Cependant, on remarque une augmentation de la tension de cellule plus importante au cours du temps pendant les périodes d'électrolyse pour AME  $1 \text{ A cm}^{-2}$  PTL Au press. Ce résultat nous donne à penser que des mécanismes de dégradation supplémentaires, possiblement la dissolution de l'or présent sur les PTL, ont lieu. Cela dit, après interruption de l'électrolyse pour procéder aux caractérisations intermédiaires, les surtensions initiales et finales de chaque période d'électrolyse diminuent au cours du temps. Cela indique que les mécanismes de dégradation sont majoritairement réversibles <sup>123</sup> et/ou que l'activité pour l'OER augmente pendant l'électrolyse dans le cas d'AME  $1 \text{ A cm}^{-2}$  PTL Au press.

La **Figure V.14** compare les spectres XPS obtenus (niveau Ir 4f) en analysant les couches catalytiques anodiques pour AME 1 A cm<sup>-2</sup> press et AME 1 A cm<sup>-2</sup> PTL Au press. Comme dans la section précédente, nous n'observons pas de changement évident de composition de l'iridium entre ces deux AME. Ce résultat semble indiquer que la limitation des performances en électrolyse par la passivation des PTL n'impacte pas l'éventuelle évolution du changement d'état d'oxydation de l'iridium et que l'oxyde majoritaire reste Ir(IV) dans les cinq premiers nanomètres d'épaisseur des particules.



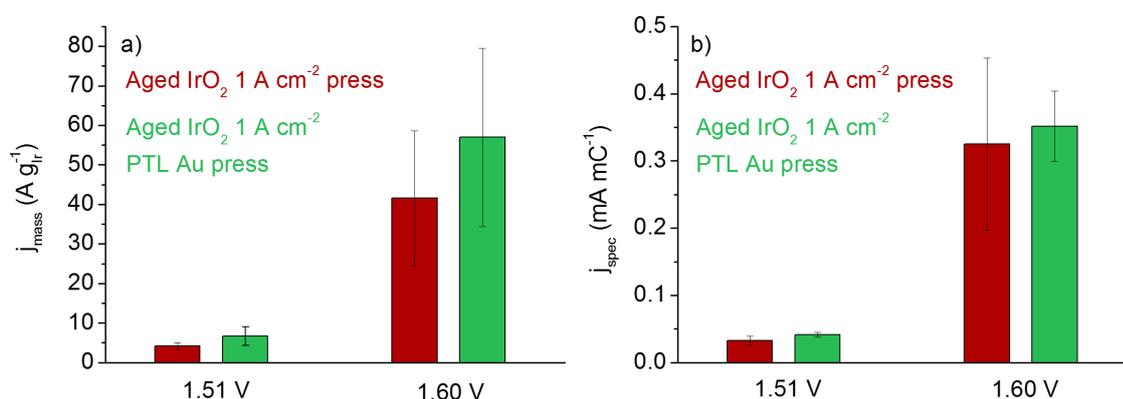
**Figure V.14.** Spectres XPS (niveau Ir 4f) obtenus sur a) AME 1 A cm<sup>-2</sup> press et b) AME 1 A cm<sup>-2</sup> PTL Au press.

En nous intéressant à la région O 1s (**Figure V.15**), on remarque que l'électrocatalyseur anodique ayant fonctionné avec une PTL comprenant un revêtement en or présente une fraction de groupements hydroxyles de surface plus importante qu'en l'absence de revêtement sur la PTL. Ces espèces étant supposées être responsables de l'activité pour l'OER, ces résultats sont cohérents avec l'amélioration des performances d'électrolyse au cours du temps observée pour AME 1 A cm<sup>-2</sup> PTL Au press (**Figure V.13**).



**Figure V.15.** Spectres XPS (région O 1s) obtenus sur a) AME 1 A cm<sup>-2</sup> et b) AME 1 A cm<sup>-2</sup> PTL Au.

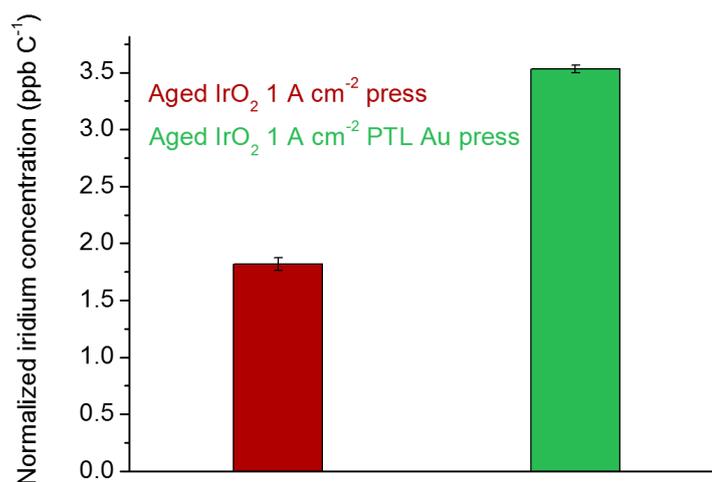
Les activités massiques et spécifiques des couches catalytiques anodiques déterminées en système RDE confirment ces résultats, avec une légère augmentation de l'activité massique dans le cas de l'utilisation de PTL avec un revêtement en or (**Figure V.21 a**) tandis que les activités spécifiques sont similaires avec et sans revêtement (**Figure V.21 b**).



**Figure V.21.** Activités a) massiques et b) spécifiques des couches catalytiques anodiques récupérées à partir d'AME 1 A cm<sup>-2</sup> press et AME 1 A cm<sup>-2</sup> PTL Au press.

On suppose que la dissolution des particules d'IrO<sub>2</sub> a été facilitée dans le cas où le revêtement en or était absent. Le fait que les activités spécifiques soient similaires pour les deux AME confirme que l'activité pour l'OER est proportionnelle à la quantité d'oxyde formée.

La concentration normalisée en iridium mesurée après AST galvanostatique est plus importante dans le cas de l'utilisation d'un revêtement en or sur les PTL que sans revêtement (**Figure V.22**).

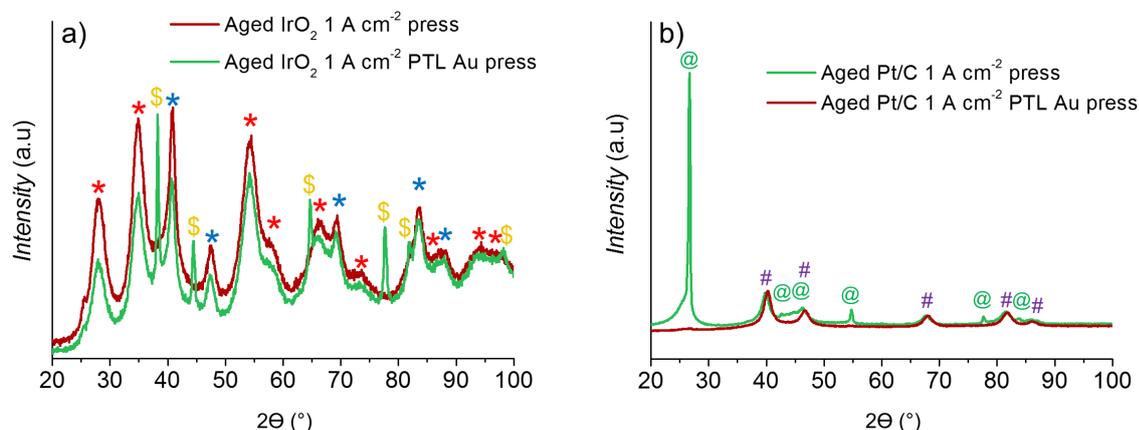


**Figure V.22.** Concentration normalisée en iridium mesurée pour les électrocatalyseurs anodiques d'AME 1 A cm<sup>-2</sup> press et AME 1 A cm<sup>-2</sup> PTL Au press après un AST galvanostatique ( $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}_{\text{geo}}$ ,  $T = 80 \text{ °C}$ ,  $U_{\text{coupure}} = 2 \text{ V vs. RHE}$ ).

Ces résultats peuvent être interprétés de deux façons. En premier lieu, on peut penser que le potentiel moyen plus élevé par l'AME 1 A cm<sup>-2</sup> (Figure V.13) a favorisé la dissolution des parties les plus fragiles d'IrO<sub>2</sub> : il est donc logique de mesurer une moindre vitesse de corrosion sur cet électrocatalyseur dans notre AST. Une seconde possibilité est que le PTL avec revêtement Au ait favorisé le fonctionnement homogène de l'AME et donc l'accessibilité de l'iridium métallique présent au cœur de la couche catalytique/des particules d'oxyde d'iridium, ce dernier pouvant ainsi s'oxyder en Ir(III) et Ir(IV). Dans ce qui suit, nous vérifions si ces changements de composition s'accompagnent de changements morphologiques.

On remarque la présence de pics de diffraction supplémentaires sur les diffractogrammes X obtenus sur AME 1 A cm<sup>-2</sup> PTL Au press, correspondant à l'élément Au (**Figure V.16**), ce qui indique un détachement au moins partiel du revêtement des PTL sur la CCM. De même, on observe des pics de diffraction correspondants au carbone graphitique fins et

intenses sur la couche catalytique cathodique, indiquant la présence de cristallites de grande taille. Ceci est très probablement dû au détachement de la GDL en carbone du côté cathodique sur la CCM.



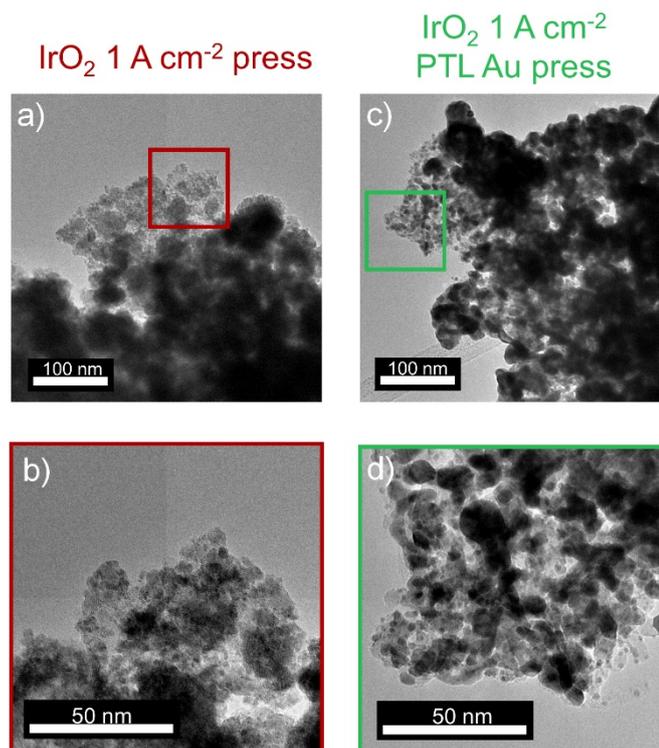
**Figure V.16.** Diffractogrammes X obtenus sur a) les anodes et b) les cathodes des AME 1 A cm<sup>-2</sup> press et 1 A cm<sup>-2</sup> PTL Au press. Les étoiles rouges correspondent à IrO<sub>2</sub> tétragonal (PDF card 00-015-0870), les étoiles bleues à Ir cubique face centrées (PDF card 00-006-0598), les symboles dollar jaunes à Au cubique face centrées (PDF card 00-004-0784), les dièses violets à Pt cubique face centrées (PDF card 00-004-0802) et les arobases verts au carbone graphite hexagonal (PDF card 00-056-0159).

Les tailles de cristallites d'Ir, IrO<sub>2</sub> et Pt sont très similaires entre les deux AME (**Tableau V.2**), indiquant l'absence d'éventuels phénomènes de coalescence.

**Tableau V.2.** Taille mesurée par XRD des cristallites d'Ir, IrO<sub>2</sub> et Au dans les couches catalytiques anodiques, et des cristallites de Pt dans les couches catalytiques cathodiques pour AME 1 A cm<sup>-2</sup> press et AME 1 A cm<sup>-2</sup> PTL Au press.

	$\bar{d}_{XRD}(\text{Ir})$ (nm)	$\bar{d}_{XRD}(\text{IrO}_2)$ (nm)	$\bar{d}_{XRD}(\text{Pt})$ (nm)	$\bar{d}_{XRD}(\text{Au})$ (nm)
AME 1 A cm <sup>-2</sup> press	5,4 ± 1,9	2,9 ± 0,1	4,3 ± 0,5	-
AME 1 A cm <sup>-2</sup> PTL Au press	5,5 ± 2,2	2,7 ± 0,1	4,3 ± 0,7	2,7 ± 0,1

La **Figure V.17** montre les changements morphologiques observés sur les couches catalytiques anodiques pour les deux AME.

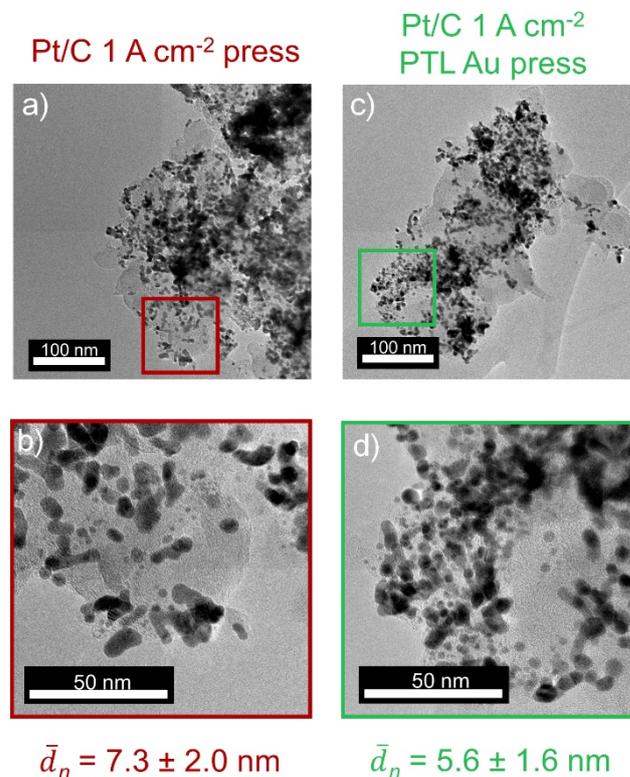


**Figure V.17.** Images TEM obtenues sur les couches catalytiques anodiques sur (a, b) AME 1 A cm<sup>-2</sup> press et (c, d) AME 1 A cm<sup>-2</sup> PTL Au press.

On semble observer un changement morphologique important au niveau de la couche catalytique anodique dans le cas de l'utilisation d'un revêtement en or sur la PTL, avec une augmentation relative de la taille des particules accompagnée de phénomènes d'agglomération et/ou de coalescence (la détermination d'une distribution de taille de particules fiable est délicate dans le cas de matériaux non-supportés, et n'a donc pas été effectuée). Comme les tailles de cristallites pour ces deux AME sont similaires, ce résultat est surprenant. Nous pouvons penser que les agglomérats visibles en **Figure V.17 c-d** sont dus à un dépôt de l'or initialement présent sur la PTL, ce qui serait cohérent avec les analyses XRD. Cependant, une analyse EDS sur ces agglomérats a montré que l'or n'était présent que sous forme de traces (0,5 at. %), le signal majoritaire étant attribué à l'iridium. On suppose ainsi que l'or détecté par XRD n'était probablement présent que sur les bords des CCM et non directement sur les couches catalytiques, comme attesté par la présence de dépôts physiques visibles à l'œil nu. Il n'est pas à exclure que l'oxyde d'iridium se réduise en iridium métallique sous le faisceau d'électrons, comme il avait été observé en section III.1.2, ce qui expliquerait les différences morphologiques observées. De plus, des hétérogénéités de dégradation des couches catalytiques sont susceptible d'exister, en particulier en l'absence de revêtement anticorrosion sur les PTL. Dans ce dernier cas,

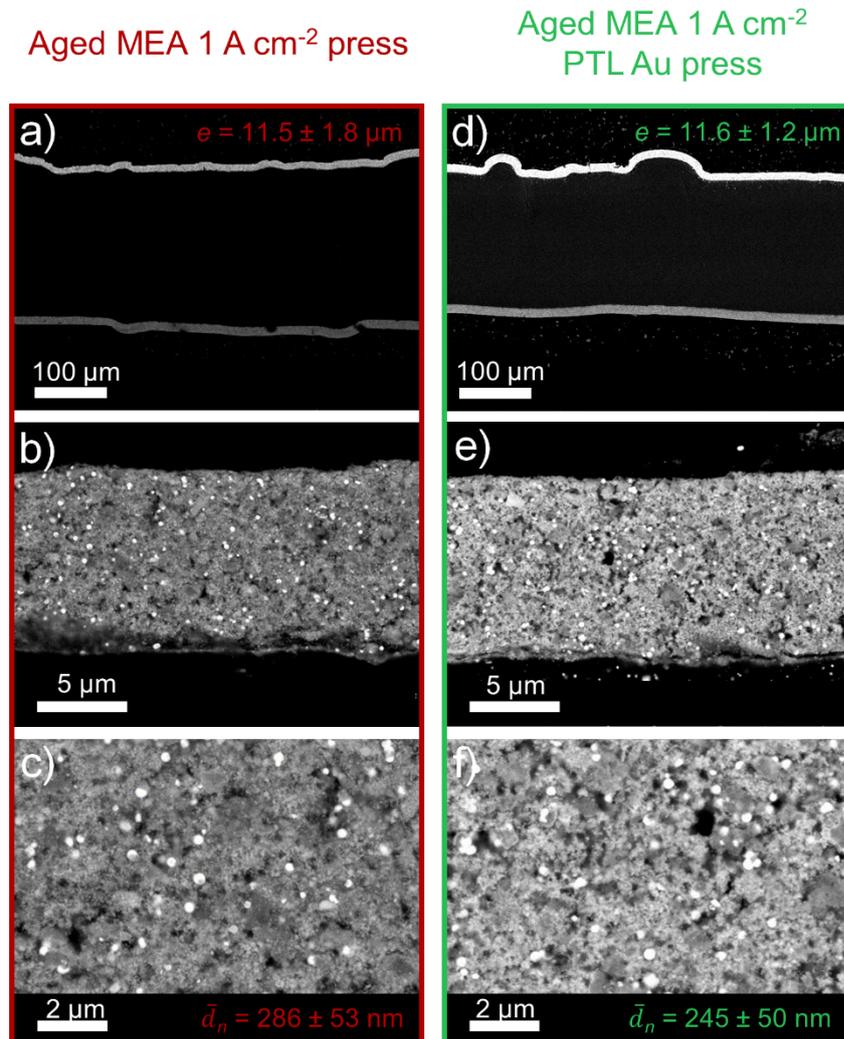
l'augmentation de la tension de cellule avec les temps est attribuée à la formation d'une couche de passivation augmentant les résistances de contact, ce qui implique que le courant ne passera plus ou quasiment plus dans certaines zones mais augmentera dans d'autres, conduisant à des hétérogénéités locales de vieillissement ainsi qu'à une augmentation de la surtension. En revanche, quand la conductivité électronique des PTL n'est plus limitante, le courant est mieux distribué sur les couches catalytiques et la dégradation est plus homogène. Pour ces différentes raisons, il est délicat d'affirmer qu'un réel changement morphologique ait eu lieu entre les deux AME à partir de la simple étude d'images TEM.

Parallèlement, on observe que la taille moyenne des particules de platine à la cathode augmente toujours dans les deux cas par rapport à un AME neuf, mais dans une moindre mesure dans le cas de l'AME vieilli avec un revêtement en or sur les PTL (**Figure V.18**). Ici encore, on peut penser que cela résulte d'un moindre passage des ions  $\text{Ir}^{3+}$  produits à l'anode vers la cathode où ils peuvent se redéposer. Au global, ces résultats nous montrent que l'amélioration de la conductivité électronique du système permet de limiter les dégradations morphologiques à la cathode (même si l'on rappelle que ces dernières n'expliquent pas la dégradation de la performance globale d'électrolyse <sup>32</sup>).



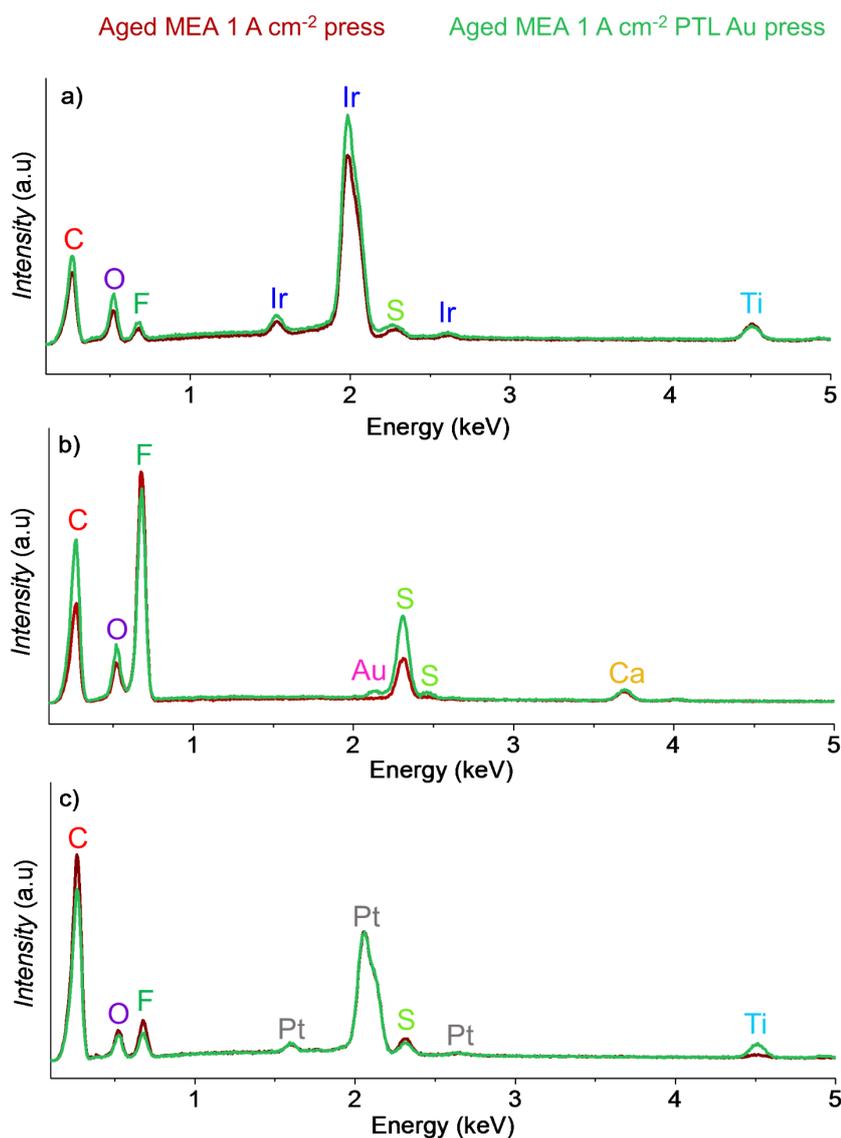
**Figure V.18.** Images TEM obtenues sur les couches catalytiques cathodiques sur (a, b) AME 1 A cm<sup>-2</sup> press et (c, d) AME 1 A cm<sup>-2</sup> PTL Au press.

À l'échelle microscopique, on observe que l'épaisseur de la couche catalytique anodique ne varie pas de manière significative dans le cas de l'utilisation d'un revêtement en or sur la PTL (**Figure V.19**). Le diamètre moyen des billes d'iridium  $\bar{d}_n$  semble avoir légèrement diminué, indiquant une possible dissolution de ces dernières.



**Figure V.19.** Images SEM des sections en coupe obtenues par analyse des électrons rétrodiffusés sur (a-c) AME 1 A cm<sup>-2</sup> press et (d-f) AME 1 A cm<sup>-2</sup> PTL Au press.

On remarque également la présence d'or sous forme de traces dans la membrane (**Figure V.20 a**), celui-ci ayant probablement migré de l'anode vers la cathode sous forme d'ions Au<sup>3+</sup>, comme c'est le cas du titane. On note que l'or n'a pas été indexé en **Figure V.20 a et c** pour cause de recouvrement des pics de l'iridium et du platine, respectivement. Le signal du titane à la cathode est plus intense sur MEA 1 A cm<sup>-2</sup> PTL Au press, indiquant que la migration des ions titane de l'anode vers la cathode est favorisée en améliorant la conductivité électronique des PTL.



**Figure V.20.** Analyses EDS obtenues sur a) les couches catalytiques anodiques, b) la membrane et c) les couches catalytiques cathodiques des AME 1 A cm<sup>-2</sup> press et 1 A cm<sup>-2</sup> PTL Au press.

Pour conclure, les phénomènes de passivation du titane présent dans les PTL et les plaques bipolaires conduisent à l'augmentation de la tension de cellule lors de l'électrolyse pouvant induire des hétérogénéités de dégradation des couches catalytiques. Lors de l'utilisation d'un revêtement anticorrosion sur les PTL, la tension de cellule moyenne est plus faible durant l'électrolyse, indiquant une meilleure distribution des courants sur les couches catalytiques. Bien que des phénomènes de dégradation morphologiques tels l'agglomération et l'agrégation des particules aient été observés sur les électrocatalyseurs anodiques au niveau local, il est difficile de généraliser cette observation à l'AME entier, des hétérogénéités de dégradation pouvant être présentes.

## V.6 Comparaison des mécanismes de dégradation avec les résultats précédents

Dans cette section, nous comparons les mécanismes de dégradation observés dans les chapitres précédents pour certains électrocatalyseurs non-supportés en système RDE avec les observations faites après vieillissement d'AME commerciaux en système électrolyseur PEM. Ceci permettra de déterminer de manière qualitative dans quelle mesure la dégradation des électrocatalyseurs est affectée par le système et les paramètres utilisés pour le vieillissement.

Au niveau de la composition de l'anode, l'iridium contenu dans les AME commerciaux semble se présenter sous forme de particules avec un cœur riche en iridium métallique et une coquille riche en Ir(IV), probablement IrO<sub>2</sub>. Aucun changement notable du degré d'oxydation de l'iridium n'a été observé à la surface des particules après des tests de vieillissement accélérés. De manière similaire, aucun changement du degré d'oxydation n'a été observé après vieillissement en RDE pour les électrocatalyseurs IrO<sub>2</sub> comm. et IrO<sub>2</sub> hollow-450°C présentant une fraction majoritaire d'Ir(IV) à la surface des particules. Dans le cas de l'utilisation d'un revêtement en or sur les PTL pendant le vieillissement, on observe cependant une fraction plus importante d'espèces hydroxyles responsables de l'activité pour l'OER.

Concernant les éventuels phénomènes de dégradation, aucune évolution morphologique notable des particules n'a été observée en système RDE après AST galvanostatique pour les électrocatalyseurs non-supportés (**Figure IV.3**, section IV.2) ainsi qu'après AST potentiodynamique pour IrO<sub>2</sub> hollow-450°C (**Figure IV.15**, section IV.4). Cependant, en système électrolyseur PEM, des phénomènes d'agglomération et d'augmentation de taille des particules semblent être observés après un fonctionnement à densité de courant constante, plus particulièrement lors de l'utilisation d'un revêtement en or sur les PTL. Cette différence résulte très certainement des densités de courant plus importantes utilisées en système PEM par rapport au système RDE, et du plus long temps de vieillissement ( $t = 234 \text{ h}, j = 1 \text{ à } 2 \text{ A cm}^{-2}_{\text{geo}}$  vs.  $t < 1 \text{ h}, j = 10 \text{ mA cm}^{-2}_{\text{geo}}$ ). Cependant, cette observation faite au niveau locale n'est pas forcément représentative de la totalité de l'AME, en particulier si des hétérogénéités de dégradation existent.

Les électrocatalyseurs non-supportés composés majoritairement d'Ir(IV) se sont révélés être les plus stables vis-à-vis de la dissolution des atomes d'iridium en système RDE, en particulier IrO<sub>2</sub> comm. avec une concentration normalisée en iridium inférieure à

0,03 ppb C<sup>-1</sup> (**Figure IV.5**, section IV.2). Bien que la concentration normalisée en iridium soit de même très faible pour les AME (~1-3 ppb C<sup>-1</sup>), celle-ci est plus importante que pour IrO<sub>2</sub> comm. mais du même ordre de grandeur que pour IrO<sub>2</sub> hollow-450°C. On note que des phénomènes de détachement des particules ont été observés en IL-TEM pour ce dernier électrocatalyseur, ce qui peut expliquer la plus grande concentration normalisée en iridium mesurée. Parallèlement, on suppose que les densités de courant plus importantes utilisées en AME favorisent les phénomènes de détachement des particules (dégagement gazeux).

En système RDE, les tests de vieillissement accélérés dynamiques ont été identifiés comme étant les plus dégradants vis-à-vis de la dissolution des atomes d'iridium <sup>71, 127</sup>. Une comparaison de deux AME ayant fonctionné dans la même gamme de potentiel en régime dynamique et statique aurait été nécessaire afin de comparer ces deux régimes de fonctionnement de manière rigoureuse.

## V.7 Conclusions

Pour conclure, les phénomènes de dégradation majoritaires en conditions d'électrolyse observés sur les électrocatalyseurs non-supportés en système RDE ainsi qu'en système électrolyseur PEM sont la dissolution et le détachement des particules. Dans les deux systèmes, aucun changement de degré d'oxydation de l'iridium en surface des particules n'a été observé si l'électrocatalyseur anodique était initialement majoritairement composé d'Ir(IV). La comparaison des deux systèmes est donc envisageable concernant l'évolution de la composition chimique des électrocatalyseurs, tandis que les phénomènes de dégradation observés dans le cas de l'électrolyse en système PEM semblent plus importants, les densités de courant imposées et les temps d'électrolyse étant tous deux plus importants que lors des tests de dégradation accélérés effectués en système RDE. Finalement, il convient de souligner l'importance de la bonne conductivité électronique des collecteurs de courant en électrolyseur PEM, ce critère étant plus crucial pour la durabilité du système que la dégradation des couches catalytiques.

# **Conclusion**



Dans cette thèse, nous avons synthétisé et caractérisé des électrocatalyseurs à base d'iridium pour l'électrolyse de l'eau en électrolyte acide, une voie d'avenir vers le développement du vecteur hydrogène de manière décarbonée. En révélant des descripteurs de l'activité électrocatalytique et de la dégradation des électrocatalyseurs de dégagement d'oxygène, nous avons dégagé des pistes en vue d'une optimisation conjointe de leur activité électrocatalytique et de leur stabilité en fonctionnement.

Afin de diminuer la quantité de métal précieux utilisée, nous nous sommes intéressés au développement de nanoparticules d'oxyde d'iridium supportées sur différents matériaux, notamment le carbone et des oxydes métalliques dopés. Bien que prometteurs au niveau de l'activité électrocatalytique, ces matériaux subissent une dégradation importante en conditions OER. Deux raisons à cela : en premier lieu, les expériences ICP-MS *in situ* réalisés par Sofyane Abbou indiquent que les éléments dopants (Sb, dans une moindre mesure Ta) de l'oxyde métallique utilisé ( $\text{SnO}_2$ ) sont dissous en conditions OER ce qui conduit à une perte progressive de conductivité électronique du support et ainsi conduit à la déconnexion électrique des nanoparticules d' $\text{IrO}_x$ . Ces dernières sont également sujettes à des phénomènes de dissolution et redépôt d'iridium lors d'un conditionnement ou activation électrochimique (balayages en potentiel dans la région  $0,05 \text{ V vs. RHE} < E < 1,40 \text{ V vs. RHE}$ ). En conditions de dégagement de dioxygène ( $E > 1,48 \text{ V vs. RHE}$ ), les mécanismes de dégradation majoritaires des nanoparticules d' $\text{IrO}_x$  sont l'agglomération, la coalescence et le détachement. Ces résultats montrent les limites des électrocatalyseurs supportés d'un point de vue de la stabilité dans l'optique d'une intégration dans un système électrolyseur à membrane échangeuse de protons (PEM).

L'étude de l'évolution du degré d'oxydation de l'iridium lors de l'OER pour différents électrocatalyseurs nous a permis d'observer l'oxydation graduelle de l'iridium métallique en Ir(III), Ir(IV) et Ir(V) tandis que les matériaux initialement sous forme d'Ir(IV) étaient les plus stables vis-à-vis de la composition. Ceci implique que l'implémentation de nanoparticules à base d'Ir dans des anodes d'électrolyseurs PEM ne pourra se faire que si les atomes d'Ir se trouvent à la valence (IV), cette dernière étant la plus stable. En découlent des protocoles post-synthèses, par exemple un traitement thermique sous air, obligatoires pour favoriser cet état d'oxydation tout en limitant l'agglomération et la coalescence des nanoparticules permettant de garder une surface spécifique élevée et de ne pas perdre l'avantage conféré par la taille nanométrique. Nous avons proposé un modèle simplifié permettant de déterminer que les oxydes d'iridium Ir(III)/Ir(V) sont les

plus actifs pour l'OER, la formation de ces espèces s'accompagnant de l'augmentation du taux de recouvrement en groupements hydroxyles à la surface de l'électrocatalyseur.

En s'intéressant en particulier à la stabilité des différentes classes d'électrocatalyseurs pour l'OER (matériaux supportés sur carbone, supportés sur oxydes métalliques dopés et non-supportés), nous avons montré que les matériaux non-supportés présentaient le meilleur compromis entre activité pour l'OER et stabilité. En effet, bien que moins actifs que les électrocatalyseurs supportés, la vitesse de dissolution des atomes d'iridium sur ces matériaux est de deux à quatre cents fois plus faible que sur les premiers. De plus, la corrosion des supports oxydes métalliques et des éléments dopants comme le dioxyde d'étain et l'antimoine aux potentiels de l'OER favorisent la dissolution et le détachement des nanoparticules d'iridium. De plus, indépendamment de la classe d'électrocatalyseur, nous avons déterminé que la dissolution des atomes d'iridium était favorisée pour les matériaux présentant une fraction d'iridium métallique importante et que cette dissolution diminuait avec l'augmentation de la proportion d'oxyde Ir(IV). En effectuant une étude de cas sur des électrocatalyseurs non-supportés, nous avons montré que les phénomènes de dégradation majoritaires étaient la dissolution et le détachement des particules, bien que ceux-ci soient moindres comparé aux matériaux supportés.

Pour finir, nous avons comparé les phénomènes de dégradation observés lors de tests de vieillissement accéléré à l'échelle laboratoire avec ceux ayant lieu après électrolyse dans des conditions simulant un fonctionnement réel en système électrolyseur PEM. Au niveau de la composition de l'électrocatalyseur anodique, nous avons pu vérifier la stabilité de l'oxyde Ir(IV) dans les deux systèmes. En plus des phénomènes de dissolution des atomes d'iridium, nous semblons observer des changements morphologiques suggérant l'agglomération et l'augmentation de la taille des particules d'oxyde d'iridium après une électrolyse à densité de courant constante, phénomènes non-visibles pour des matériaux non-supportés à l'échelle laboratoire. Ces différences peuvent s'expliquer par les conditions plus agressives (densité de courant imposée et temps d'électrolyse plus importants) utilisées en électrolyse PEM. Finalement, des phénomènes de dégradation des collecteurs de courant, composants externes aux couches catalytiques, ont été mis en évidence dans le cas d'un vieillissement en système électrolyseur PEM. En effet, au-delà de la nécessité de rechercher des électrocatalyseurs stables en conditions OER, il faut être conscient que la conductivité électronique des collecteurs de courant et des couches catalytiques jouent un rôle crucial dans le bon fonctionnement de l'électrolyseur.

Plusieurs perspectives s'ouvrent donc afin de poursuivre ce travail.

Dans notre étude, la stabilité des électrocatalyseurs a été déterminée par mesure de la dissolution des atomes d'iridium *ex situ* par ICP-MS après électrolyse à courant constant, le potentiel de l'électrode étant ainsi dépendant des performances électrocatalytiques de l'électrocatalyseur (meilleur il se révélait, moindre était la surtension : activité et stabilité étaient donc liées). La mesure *in-situ* de la vitesse de dissolution des atomes d'iridium est très intéressante car elle permet de déterminer l'évolution de la stabilité des électrocatalyseurs en fonction du potentiel de l'électrode. Cette technique offre également l'avantage de pouvoir déterminer les potentiels les plus dégradants, de dissocier les phénomènes de dissolution et de détachement des particules par visualisation directe des courbes concentration en iridium *vs.* potentiel et de mesurer simultanément la dissolution de plusieurs éléments comme les composants des oxydes métalliques supports et des nanoparticules d'iridium. La mise en place et l'optimisation d'une cellule ICP-MS à flux réalisée par Sofyane Abbou devraient ouvrir de nouvelles perspectives à cette thématique.

La détermination *in-situ* de la quantité d'oxygène produite lors de l'électrolyse par spectrométrie de masse électrochimique différentielle (DEMS) serait une information intéressante car elle permettrait de s'affranchir de la contribution des courants de corrosion des matériaux supports et des nanoparticules d'IrO<sub>x</sub> et ainsi déterminer les rendements faradiques de dégagement de dioxygène. De plus, bien qu'une partie du dioxygène détecté puisse provenir des atomes d'oxygène du réseau cristallin des électrocatalyseurs, cette méthode est sûrement le meilleur descripteur de l'activité pour l'OER. Le couplage d'une cellule ICP-MS à flux avec un DEMS permettrait en une seule mesure de déterminer l'activité pour l'OER et la stabilité des électrocatalyseurs, et ainsi de pouvoir calculer le *S-number* à la manière de Geiger *et al.*<sup>104</sup>. La mise en place de ce système est à l'étude au laboratoire.

Nous avons vu que les matériaux non-supportés étaient les plus prometteurs dans une optique d'optimisation de l'activité pour l'OER et de la stabilité. Il serait donc intéressant de mettre au point de nouveaux matériaux non-supportés proposant une importante surface développée, comme par exemple des aérogels d'iridium ou d'alliages d'iridium avec un métal de transition. Des essais de synthèse de tels matériaux ont été effectués au cours de cette thèse en collaboration avec l'École des Mines ParisTech et seront poursuivis dans l'année qui vient.

L'utilisation d'une électrode à disque tournant (RDE) est pratique pour la détermination rapide des performances d'un électrocatalyseur en laboratoire mais cette technique présente des limitations. En effet, la corrosion importante du matériau composant le support de l'électrode en conditions OER <sup>270</sup> ne permet pas d'atteindre les densités de courant élevées ( $1-2 \text{ A cm}^{-2}_{\text{geo}}$ ) réellement appliquées en système électrolyseur PEM. Afin de proposer une solution à ce problème, Kroschel *et al.* ont développé une électrode à disque tournant modifiée permettant d'effectuer des mesures d'activité pour l'OER et de durabilité à l'échelle laboratoire avec des densités de courant allant jusqu'à  $2 \text{ A cm}^{-2}_{\text{geo}}$  <sup>279</sup>. Il pourrait être intéressant d'utiliser ce système dans de futures études.

L'évacuation rapide des bulles de dioxygène produites lors de l'OER est un paramètre important afin d'assurer le bon fonctionnement de l'électrolyseur <sup>137-138</sup>. En effet, une accumulation des bulles trop importante peut bloquer les sites catalytiques, diminuant l'activité électrocatalytique pour l'OER et entraînant une dégradation plus rapide des sites encore disponibles. Cependant, l'amélioration de l'évacuation des bulles de dioxygène n'a pas été étudiée dans ce travail. Il serait intéressant de développer des morphologies d'électrodes adaptées à cet effet ou encore d'ajouter des additifs, comme des tensioactifs, dans l'électrolyte afin de diminuer la taille critique de détachement des bulles.

Les tests de dégradation accélérés effectués en électrolyseur PEM ont permis de dégager des tendances au niveau des mécanismes de dégradation des électrocatalyseurs, bien que des changements mineurs aient globalement été observés pour l'électrocatalyseur anodique. Afin d'exacerber les phénomènes de dégradation, des tests de vieillissement plus longs (1000 h) ainsi que des densités de courant plus élevées ( $2-3 \text{ A cm}^{-2}_{\text{geo}}$ ) peuvent être utilisés. De plus, afin d'éviter la passivation des PTL ou encore le détachement du revêtement anticorrosion à des densités de courant supérieures à  $2 \text{ A cm}^{-2}_{\text{geo}}$  <sup>31</sup>, il est possible d'utiliser un revêtement en iridium comme l'ont proposé Liu *al.* récemment <sup>35</sup>. Finalement, après avoir sélectionné les matériaux les plus prometteurs, il serait très intéressant de mettre au point des AME avec des électrocatalyseurs synthétisés au laboratoire afin de comparer leurs performances à celles d'AME commerciaux étudiés dans ce travail. Cette réalisation est actuellement en cours dans le cadre du projet ANR MOISE.

# Références

1. IEA Total Final Consumption (TFC) by source. <https://www.iea.org/statistics/?country=WORLD&year=2016&category=Energy%20consumption&indicator=TFCbySource&mode=chart&dataTable=BALANCES> (accessed 09/04/2019).
2. IEA Total Primary Energy Supply (TPES) by source. <https://www.iea.org/statistics/?country=WORLD&year=2016&category=Energy%20supply&indicator=TPESbySource&mode=chart&dataTable=BALANCES> (accessed 28/06/2019).
3. Armaroli, N.; Balzani, V., The future of energy supply: Challenges and opportunities. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46* (1-2), 52-66.
4. Dincer, I., Renewable energy and sustainable development: a crucial review. *Renewable and Sustainable Energy Rev.* **2000**, *4* (2), 157-175.
5. Lund, H., Renewable energy strategies for sustainable development. *Energy* **2007**, *32* (6), 912-919.
6. IEA Electricity generation from renewables by source. <https://www.iea.org/statistics/?country=WORLD&year=2016&category=Renewables&indicator=RenewGenBySource&mode=chart&dataTable=RENEWABLES> (accessed 09/04/2019).
7. Kousksou, T.; Bruel, P.; Jamil, A.; El Rhafiki, T.; Zeraouli, Y., Energy storage: applications and challenges. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *120*, 59-80.
8. Millet, P.; Mbemba, N.; Grigoriev, S. A.; Fateev, V. N.; Aukauloo, A.; Etiévant, C., Electrochemical performances of PEM water electrolysis cells and perspectives. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36* (6), 4134-4142.
9. Carmo, M.; Fritz, D. L.; Mergel, J.; Stolten, D., A comprehensive review on PEM water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38* (12), 4901-4934.
10. Barbir, F., PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. *Solar Energy* **2005**, *78* (5), 661-669.
11. Katsounaros, I.; Cherevko, S.; Zeradjanin, A. R.; Mayrhofer, K. J. J., Oxygen electrochemistry as a cornerstone for sustainable energy conversion. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (1), 102-121.
12. Bruce, P. G.; Scrosati, B.; Tarascon, J. M., Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47* (16), 2930-46.
13. LesEchos Voyage au coeur de la « gigafactory » de Tesla. <https://www.lesechos.fr/industrie-services/automobile/voyage-au-coeur-de-la-gigafactory-de-tesla-471526> (accessed 09/04/2019).
14. Marbán, G.; Valdés-Solís, T., Towards the hydrogen economy? *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32* (12), 1625-1637.
15. Murray, L. J.; Dinca, M.; Long, J. R., Hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (5), 1294-314.

16. ADEME Le vecteur hydrogène. <https://www.ademe.fr/expertises/energies-renouvelables-enr-production-reseaux-stockage/passer-a-laction/vecteur-hydrogene> (accessed 09/04/2019).
17. Penner, S. S., Steps toward the hydrogen economy. *Energy* **2006**, *31* (1), 33-43.
18. Holladay, J. D.; Hu, J.; King, D. L.; Wang, Y., An overview of hydrogen production technologies. *Catal. Today* **2009**, *139* (4), 244-260.
19. Ursua, A.; Gandia, L. M.; Sanchis, P., Hydrogen production from water electrolysis: Current status and future trends. *Proc. IEEE* **2012**, *100* (2), 410-426.
20. Schmidt, O.; Gambhir, A.; Staffell, I.; Hawkes, A.; Nelson, J.; Few, S., Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42* (52), 30470-30492.
21. Ayers, K.; Anderson, E.; Capuano, C., An industrial perspective on challenges and opportunities for low temperature water electrolysis. In *EFCE*, Lucerne, 2019.
22. Vincent, I.; Kruger, A.; Bessarabov, D., Development of efficient membrane electrode assembly for low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42* (16), 10752-10761.
23. Laguna-Bercero, M. A., Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review. *J. Power Sources* **2012**, *203*, 4-16.
24. Zahid, M.; J., S.; A., B., High-temperature water electrolysis using planar solid oxide fuel cell technology: A review. *Hydrogen and Fuel Cells* **2010**, 227-242.
25. Hino, R.; Haga, K.; Aita, H.; Sekita, K., 38. R&D on hydrogen production by high-temperature electrolysis of steam. *Nucl. Eng. Des.* **2004**, *233* (1-3), 363-375.
26. Sigurvinsson, J.; Mansilla, C.; Lovera, P.; Werkoff, F., Can high temperature steam electrolysis function with geothermal heat? *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32* (9), 1174-1182.
27. Jung, H.-Y.; Huang, S.-Y.; Ganesan, P.; Popov, B. N., Performance of gold-coated titanium bipolar plates in unitized regenerative fuel cell operation. *J. Power Sources* **2009**, *194* (2), 972-975.
28. Carmo, M., Degradation aspects of electrocatalysts and materials in PEM water electrolyzers. In *235<sup>th</sup> ECS Meeting*, Dallas, 2019.
29. Lee, C.; Hinebaugh, J.; Banerjee, R.; Chevalier, S.; Abouatallah, R.; Wang, R.; Bazylak, A., Influence of limiting throat and flow regime on oxygen bubble saturation of polymer electrolyte membrane electrolyzer porous transport layers. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42* (5), 2724-2735.
30. Lettenmeier, P.; Kolb, S.; Burggraf, F.; Gago, A. S.; Friedrich, K. A., Towards developing a backing layer for proton exchange membrane electrolyzers. *J. Power Sources* **2016**, *311*, 153-158.
31. Rakousky, C.; Keeley, G. P.; Wippermann, K.; Carmo, M.; Stolten, D., The stability challenge on the pathway to high-current-density polymer electrolyte membrane water electrolyzers. *Electrochim. Acta* **2018**, *278*, 324-331.
32. Rakousky, C.; Reimer, U.; Wippermann, K.; Carmo, M.; Lueke, W.; Stolten, D., An analysis of degradation phenomena in polymer electrolyte membrane water electrolysis. *J. Power Sources* **2016**, *326*, 120-128.

33. Siracusano, S.; Baglio, V.; Grigoriev, S. A.; Merlo, L.; Fateev, V. N.; Aricò, A. S., The influence of iridium chemical oxidation state on the performance and durability of oxygen evolution catalysts in PEM electrolysis. *J. Power Sources* **2017**, *366*, 105-114.
34. Siracusano, S.; Hodnik, N.; Jovanovic, P.; Ruiz-Zepeda, F.; Šala, M.; Baglio, V.; Aricò, A. S., New insights into the stability of a high performance nanostructured catalyst for sustainable water electrolysis. *Nano Energy* **2017**.
35. Liu, C.; Carmo, M.; Bender, G.; Everwand, A.; Lickert, T.; Young, J. L.; Smolinka, T.; Stolten, D.; Lehnert, W., Performance enhancement of PEM electrolyzers through iridium-coated titanium porous transport layers. *Electrochem. Com.* **2018**, *97*, 96-99.
36. Reier, T.; Nong, H. N.; Teschner, D.; Schlögl, R.; Strasser, P., Electrocatalytic oxygen evolution reaction in acidic environments - Reaction mechanisms and catalysts. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7* (1), 1601275.
37. Keenan, H.; Keyes, F. G.; Hill, P. G.; Moore, J. G., *Steam Tables: Thermodynamic Properties of Water Including Vapour, Liquid, and Solid Phases (SI Units)*. Wiley: New York, 1978.
38. Bockris, J. O. M., Kinetics of Activation Controlled Consecutive Electrochemical Reactions: Anodic Evolution of Oxygen. *J. Chem. Phys.* **1956**, *24* (4), 817-827.
39. Damjanovic, A.; Dey, A.; Bockris, J. O. M., Electrode kinetics of oxygen evolution and dissolution on Rh, Ir, and Pt-Rh alloy electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **1966**, *113* (7), 739-746.
40. Rossmeisl, J.; Logadottir, A.; Nørskov, J. K., Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces. *Chem. Phys.* **2005**, *319* (1-3), 178-184.
41. Wohlfahrt-Mehrens, M.; Heitbaum, J., Oxygen evolution on Ru and RuO<sub>2</sub> electrodes studied using isotope labelling and on-line mass spectrometry. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *237* (2), 251-260.
42. Diaz-Morales, O.; Calle-Vallejo, F.; De Munck, C.; Koper, M. T. M., Electrochemical water splitting by gold: Evidence for an oxide decomposition mechanism. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (6), 2334-2343.
43. Fierro, S.; Nagel, T.; Baltruschat, H.; Comminellis, C., Investigation of the oxygen evolution reaction on Ti/IrO<sub>2</sub> electrodes using isotope labelling and on-line mass spectrometry. *Electrochem. Com.* **2007**, *9* (8), 1969-1974.
44. Willsau, J.; Wolter, O.; Heitbaum, J., Does the oxide layer take part in the oxygen evolution reaction on platinum?: A DEMS study. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1985**, *195* (2), 299-306.
45. Rossmeisl, J.; Qu, Z. W.; Zhu, H.; Kroes, G. J.; Nørskov, J. K., Electrolysis of water on oxide surfaces. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *607* (1-2), 83-89.
46. Dau, H.; Limberg, C.; Reier, T.; Risch, M.; Roggan, S.; Strasser, P., The mechanism of water oxidation: From electrolysis via homogeneous to biological catalysis. *ChemCatChem* **2010**, *2* (7), 724-761.
47. Fabbri, E.; Haberer, A.; Waltar, K.; Kötzt, R.; Schmidt, T. J., Developments and perspectives of oxide-based catalysts for the oxygen evolution reaction. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4* (11), 3800-3821.

48. Man, I. C.; Su, H. Y.; Calle-Vallejo, F.; Hansen, H. A.; Martínez, J. I.; Inoglu, N. G.; Kitchin, J.; Jaramillo, T. F.; Nørskov, J. K.; Rossmeisl, J., Universality in oxygen evolution electrocatalysis on oxide surfaces. *ChemCatChem* **2011**, *3* (7), 1159-1165.
49. Trasatti, S., Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine. *Electrochim. Acta* **1984**, *29* (11), 1503-1512.
50. Matsumoto, Y.; Sato, E., Electrocatalytic properties of transition metal oxides for oxygen evolution reaction. *Mater. Chem. Phys.* **1986**, *14* (5), 397-426.
51. Miles, M. H.; Thomason, M. A., Periodic variations of overvoltages for water electrolysis in acid solutions from cyclic voltammetric studies. *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *123* (10), 1459-1461.
52. Miles, M. H.; Klaus, E. A.; Gunn, B. P.; Locker, J. R.; Serafin, W. E.; Srinivasan, S., The oxygen evolution reaction on platinum, iridium, ruthenium and their alloys at 80°C in acid solutions. *Electrochim. Acta* **1978**, *23* (6), 521-526.
53. Kötz, R.; Stucki, S., Stabilization of RuO<sub>2</sub> by IrO<sub>2</sub> for anodic oxygen evolution in acid media. *Electrochim. Acta* **1986**, *31* (10), 1311-1316.
54. Cheng, J. B.; Zhang, H. M.; Chen, G. B.; Zhang, Y. N., Study of Ir<sub>x</sub>Ru<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> oxides as anodic electrocatalysts for solid polymer electrolyte water electrolysis. *Electrochim. Acta* **2009**, *54* (26), 6250-6256.
55. Reier, T.; Oezaslan, M.; Strasser, P., Electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt catalysts: A comparative study of nanoparticles and bulk materials. *ACS Catal.* **2012**, *2* (8), 1765-1772.
56. Cherevko, S.; Zeradjanin, A. R.; Topalov, A. A.; Kulyk, N.; Katsounaros, I.; Mayrhofer, K. J. J., Dissolution of noble metals during oxygen evolution in acidic media. *ChemCatChem* **2014**, *6* (8), 2219-2223.
57. Escudero-Escribano, M.; Pedersen, A. F.; Paoli, E. A.; Frydendal, R.; Friebel, D.; Malacrida, P.; Rossmeisl, J.; Stephens, I. E. L.; Chorkendorff, I., Importance of surface IrO<sub>x</sub> in stabilizing RuO<sub>2</sub> for oxygen evolution. *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122* (2), 947-955.
58. Danilovic, N.; Subbaraman, R.; Chang, K. C.; Chang, S. H.; Kang, Y. J.; Snyder, J.; Paulikas, A. P.; Strmcnik, D.; Kim, Y. T.; Myers, D.; Stamenkovic, V. R.; Markovic, N. M., Activity-stability trends for the oxygen evolution reaction on monometallic oxides in acidic environments. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (14), 2474-2478.
59. Audichon, T.; Napporn, T. W.; Canaff, C.; Morais, C.; Comminges, C.; Kokoh, K. B., IrO<sub>2</sub> coated on RuO<sub>2</sub> as efficient and stable electroactive nanocatalysts for electrochemical water splitting. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (5), 2562-2573.
60. Genova-Koleva, R. V.; Alcaide, F.; Álvarez, G.; Cabot, P. L.; Grande, H.-J.; Martínez-Huerta, M. V.; Miguel, O., Supporting IrO<sub>2</sub> and IrRuO<sub>x</sub> nanoparticles on TiO<sub>2</sub> and Nb-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *J. Energy Chem.* **2019**, *34*, 227-239.
61. Millet, P.; Ngameni, R.; Grigoriev, S. A.; Mbemba, N.; Brisset, F.; Ranjbari, A.; Etiévant, C., PEM water electrolyzers: From electrocatalysis to stack development. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35* (10), 5043-5052.
62. Lee, B.-S.; Ahn, S. H.; Park, H.-Y.; Choi, I.; Yoo, S. J.; Kim, H.-J.; Henkensmeier, D.; Kim, J. Y.; Park, S.; Nam, S. W.; Lee, K.-Y.; Jang, J. H., Development of

- electrodeposited IrO<sub>2</sub> electrodes as anodes in polymer electrolyte membrane water electrolysis. *Appl. Catal. B* **2015**, *179*, 285-291.
63. Andolfatto, F.; Durand, R.; Michas, A.; Millet, P.; Stevens, P., Solid polymer electrolyte water electrolysis: Electrocatalysis and long-term stability. *Int. J. Hydrogen Energy* **1994**, *19* (5), 421-427.
64. Rasten, E.; Hagen, G.; Tunold, R., Electrocatalysis in water electrolysis with solid polymer electrolyte. *Electrochim. Acta* **2003**, *48* (25–26), 3945-3952.
65. Hu, J. M.; Zhang, J. Q.; Cao, C. N., Oxygen evolution reaction on IrO<sub>2</sub>-based DSA<sup>®</sup> type electrodes: kinetics analysis of Tafel lines and EIS. *Int. J. Hydrogen Energy* **2004**, *29* (8), 791-797.
66. Song, S.; Zhang, H.; Ma, X.; Shao, Z.; Baker, R. T.; Yi, B., Electrochemical investigation of electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in PEM water electrolyzers. *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33* (19), 4955-4961.
67. Mayousse, E.; Maillard, F.; Fouda-Onana, F.; Sicardy, O.; Guillet, N., Synthesis and characterization of electrocatalysts for the oxygen evolution in PEM water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36* (17), 10474-10481.
68. Rozain, C.; Mayousse, E.; Guillet, N.; Millet, P., Influence of iridium oxide loadings on the performance of PEM water electrolysis cells: Part I–Pure IrO<sub>2</sub>-based anodes. *Appl. Catal. B* **2016**, *182*, 153-160.
69. Rozain, C.; Mayousse, E.; Guillet, N.; Millet, P., Influence of iridium oxide loadings on the performance of PEM water electrolysis cells: Part II – Advanced oxygen electrodes. *Appl. Catal. B* **2016**, *182*, 123-131.
70. Pourbaix, M., *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. Pergamon: 1966; Vol. 1.
71. Cherevko, S.; Geiger, S.; Kasian, O.; Mingers, A.; Mayrhofer, K. J. J., Oxygen evolution activity and stability of iridium in acidic media. Part 2. – Electrochemically grown hydrous iridium oxide. *J. Electroanal. Chem.* **2016**, *774*, 102-110.
72. Gottesfeld, S.; Srinivasan, S., Electrochemical and optical studies of thick oxide layers on iridium and their electrocatalytic activities for the oxygen evolution reaction. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1978**, *86* (1), 89-104.
73. Birss, V.; Myers, R.; Angerstein-Kozłowska, H.; Conway, B. E., Electron microscopy study of formation of thick oxide films on Ir and Ru electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131* (7), 1502-1510.
74. Čukman, D.; Vuković, M., Electrochemical behaviour of an electrodeposited iridium electrode in acid solution. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1990**, *279* (1), 283-290.
75. Buckley, D. N.; Burke, L. D., The oxygen electrode. Part 6.—Oxygen evolution and corrosion at iridium anodes. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1976**, *72* (0), 2431-2440.
76. Minguzzi, A.; Lugaresi, O.; Achilli, E.; Locatelli, C.; Vertova, A.; Ghigna, P.; Rondinini, S., Observing the oxidation state turnover in heterogeneous iridium-based water oxidation catalysts. *Chem. Sci.* **2014**, *5* (9), 3591-3597.
77. Jovanovic, P.; Hodnik, N.; Ruiz-Zepeda, F.; Arcon, I.; Jozinovic, B.; Zorko, M.; Bele, M.; Sala, M.; Selih, V. S.; Hocevar, S.; Gaberscek, M., Electrochemical dissolution

of iridium and iridium oxide particles in acidic media: Transmission electron microscopy, electrochemical flow cell coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry, and X-ray absorption spectroscopy study. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (36), 12837-12846.

78. Rand, D. A. J.; Woods, R., Cyclic voltammetric studies on iridium electrodes in sulphuric acid solutions: Nature of oxygen layer and metal dissolution. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1974**, *55* (3), 375-381.

79. Mozota, J.; Conway, B. E., Surface and bulk processes at oxidized iridium electrodes—I. Monolayer stage and transition to reversible multilayer oxide film behaviour. *Electrochim. Acta* **1983**, *28* (1), 1-8.

80. Conway, B. E.; Mozota, J., Surface and bulk processes at oxidized iridium electrodes—II. Conductivity-switched behaviour of thick oxide films. *Electrochim. Acta* **1983**, *28* (1), 9-16.

81. Burke, L. D.; Scannell, R. A., An investigation of hydrous oxide growth on iridium in base. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1984**, *175* (1), 119-141.

82. Pickup, P. G.; Birss, V. I., A model for anodic hydrous oxide growth at iridium. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1987**, *220* (1), 83-100.

83. Burke, L. D.; O'Sullivan, E. J. M., Oxygen gas evolution on hydrous oxides — An example of three-dimensional electrocatalysis? *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1981**, *117* (1), 155-160.

84. Kötz, R.; Neff, H.; Stucki, S., Anodic iridium oxide films: XPS-studies of oxidation state changes and O<sub>2</sub>-evolution. *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131* (1), 72-77.

85. Cherevko, S.; Geiger, S.; Kasian, O.; Mingers, A.; Mayrhofer, K. J. J., Oxygen evolution activity and stability of iridium in acidic media. Part 1. — Metallic iridium. *J. Electroanal. Chem.* **2016**, *773*, 69-78.

86. Oh, H. S.; Nong, H. N.; Reier, T.; Gliech, M.; Strasser, P., Oxide-supported Ir nanodendrites with high activity and durability for the oxygen evolution reaction in acid PEM water electrolyzers. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (6), 3321-3328.

87. Minguzzi, A.; Locatelli, C.; Cappelletti, G.; Scavini, M.; Vertova, A.; Ghigna, P.; Rondinini, S., IrO<sub>2</sub>-based disperse-phase electrocatalysts: a complementary study by means of the cavity-microelectrode and *ex-situ* X-ray absorption spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116* (25), 6497-504.

88. Ouattara, L.; Fierro, S.; Frey, O.; Koudelka, M.; Comninellis, C., Electrochemical comparison of IrO<sub>2</sub> prepared by anodic oxidation of pure iridium and IrO<sub>2</sub> prepared by thermal decomposition of H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> precursor solution. *J. Appl. Electrochem.* **2009**, *39* (8), 1361-1367.

89. Ardizzone, S.; Fregonara, G.; Trasatti, S., “Inner” and “outer” active surface of RuO<sub>2</sub> electrodes. *Electrochim. Acta* **1990**, *35* (1), 263-267.

90. Kahk, J. M.; Poll, C. G.; Oropeza, F. E.; Ablett, J. M.; Ceolin, D.; Rueff, J. P.; Agrestini, S.; Utsumi, Y.; Tsuei, K. D.; Liao, Y. F.; Borgatti, F.; Panaccione, G.; Regoutz, A.; Egdell, R. G.; Morgan, B. J.; Scanlon, D. O.; Payne, D. J., Understanding the electronic structure of IrO<sub>2</sub> using hard-X-ray photoelectron spectroscopy and density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *112* (11), 117601.

91. Ping, Y.; Galli, G.; Goddard, W. A., Electronic structure of IrO<sub>2</sub>: The role of the metal d orbitals. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (21), 11570-11577.

92. Pavlovic, Z.; Ranjan, C.; Gao, Q.; van Gastel, M.; Schlögl, R., Probing the structure of a water-oxidizing anodic iridium oxide catalyst using Raman spectroscopy. *ACS Catal.* **2016**, *6* (12), 8098-8105.
93. Sun, W.; Liu, J. Y.; Gong, X. Q.; Zaman, W. Q.; Cao, L. M.; Yang, J., OER activity manipulated by IrO<sub>6</sub> coordination geometry: an insight from pyrochlore iridates. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 38429.
94. Willinger, E.; Massué, C.; Schlögl, R.; Willinger, M. G., Identifying key structural features of IrO<sub>x</sub> water splitting catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (34), 12093-12101.
95. Sanchez Casalongue, H. G.; Ng, M. L.; Kaya, S.; Friebel, D.; Ogasawara, H.; Nilsson, A., *In situ* observation of surface species on iridium oxide nanoparticles during the oxygen evolution reaction. *Angew. Chem.* **2014**, *53* (28), 7169-72.
96. Minguzzi, A.; Locatelli, C.; Lugaresi, O.; Achilli, E.; Cappelletti, G.; Scavini, M.; Coduri, M.; Masala, P.; Sacchi, B.; Vertova, A.; Ghigna, P.; Rondinini, S., Easy accommodation of different oxidation states in iridium oxide nanoparticles with different hydration degree as water oxidation electrocatalysts. *ACS Catal.* **2015**, *5* (9), 5104-5115.
97. Kasian, O.; Grote, J. P.; Geiger, S.; Cherevko, S.; Mayrhofer, K. J. J., The common intermediates of oxygen evolution and dissolution reactions during water electrolysis on iridium. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2018**, *57* (9), 2488-2491.
98. Pfeifer, V.; Jones, T. E.; Velasco Velez, J. J.; Arrigo, R.; Piccinin, S.; Havecker, M.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R., *In situ* observation of reactive oxygen species forming on oxygen-evolving iridium surfaces. *Chem. Sci.* **2017**, *8* (3), 2143-2149.
99. Pfeifer, V.; Jones, T. E.; Velasco Velez, J. J.; Massue, C.; Greiner, M. T.; Arrigo, R.; Teschner, D.; Girgsdies, F.; Scherzer, M.; Allan, J.; Hashagen, M.; Weinberg, G.; Piccinin, S.; Havecker, M.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R., The electronic structure of iridium oxide electrodes active in water splitting. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (4), 2292-6.
100. Pfeifer, V.; Jones, T. E.; Wrabetz, S.; Massue, C.; Velasco Velez, J. J.; Arrigo, R.; Scherzer, M.; Piccinin, S.; Havecker, M.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R., Reactive oxygen species in iridium-based OER catalysts. *Chem. Sci.* **2016**, *7* (11), 6791-6795.
101. Velasco-Vélez, J. J.; Jones, T. E.; Streibel, V.; Hävecker, M.; Chuang, C. H.; Frevel, L.; Plodinec, M.; Centeno, A.; Zurutuza, A.; Wang, R.; Arrigo, R.; Mom, R.; Hofmann, S.; Schlögl, R.; Knop-Gericke, A., Electrochemically active Ir NPs on graphene for OER in acidic aqueous electrolyte investigated by *in situ* and *ex situ* spectroscopies. *Surf. Sci.* **2019**, *681*, 1-8.
102. Saveleva, V. A.; Wang, L.; Teschner, D.; Jones, T.; Gago, A. S.; Friedrich, K. A.; Zafeiratos, S.; Schlögl, R.; Savinova, E. R., *Operando* evidence for a universal oxygen evolution mechanism on thermal and electrochemical iridium oxides. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (11), 3154-3160.
103. Pavlovic, Z.; Ranjan, C.; van Gastel, M.; Schlögl, R., The active site for the water oxidising anodic iridium oxide probed through *in situ* Raman spectroscopy. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (92), 12414-12417.
104. Geiger, S.; Kasian, O.; Ledendecker, M.; Pizzutilo, E.; Mingers, A. M.; Fu, W. T.; Diaz-Morales, O.; Li, Z.; Oellers, T.; Fruchter, L.; Ludwig, A.; Mayrhofer, K. J. J.; Koper, M. T. M.; Cherevko, S., The stability number as a metric for electrocatalyst stability benchmarking. *Nature Catalysis* **2018**, *1* (7), 508-515.

105. Grimaud, A.; Demortière, A.; Saubanère, M.; Dachraoui, W.; Duchamp, M.; Doublet, M.-L.; Tarascon, J.-M., Activation of surface oxygen sites on an iridium-based model catalyst for the oxygen evolution reaction. *Nature Energy* **2016**, *2* (1), 16189.
106. Grimaud, A.; Diaz-Morales, O.; Han, B.; Hong, W. T.; Lee, Y. L.; Giordano, L.; Stoerzinger, K. A.; Koper, M. T. M.; Shao-Horn, Y., Activating lattice oxygen redox reactions in metal oxides to catalyse oxygen evolution. *Nat. Chem.* **2017**, *9* (5), 457-465.
107. Nong, H. N.; Reier, T.; Oh, H.-S.; Glich, M.; Paciok, P.; Vu, T. H. T.; Teschner, D.; Heggen, M.; Petkov, V.; Schlögl, R.; Jones, T.; Strasser, P., A unique oxygen ligand environment facilitates water oxidation in hole-doped IrNiO<sub>x</sub> core-shell electrocatalysts. *Nature Catalysis* **2018**, *1* (11), 841-851.
108. Lee, Y.; Suntivich, J.; May, K. J.; Perry, E. E.; Shao-Horn, Y., Synthesis and activities of rutile IrO<sub>2</sub> and RuO<sub>2</sub> nanoparticles for oxygen evolution in acid and alkaline solutions. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3* (3), 399-404.
109. Bediako, D. K.; Surendranath, Y.; Nocera, D. G., Mechanistic studies of the oxygen evolution reaction mediated by a nickel-borate thin film electrocatalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (9), 3662-74.
110. Subbaraman, R.; Tripkovic, D.; Chang, K.-C.; Strmcnik, D.; Paulikas, A. P.; Hirunsit, P.; Chan, M.; Greeley, J.; Stamenkovic, V.; Markovic, N. M., Trends in activity for the water electrolyser reactions on 3d M(Ni,Co,Fe,Mn) hydr(oxy)oxide catalysts. *Nature Mater.* **2012**, *11*, 550.
111. Doyle, R. L.; Lyons, M. E., An electrochemical impedance study of the oxygen evolution reaction at hydrous iron oxide in base. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (14), 5224-37.
112. Lettenmeier, P.; Majchel, J.; Wang, L.; Saveleva, V. A.; Zafeiratos, S.; Savinova, E. R.; Gallet, J. J.; Bournel, F.; Gago, A. S.; Friedrich, K. A., Highly active nano-sized iridium catalysts: synthesis and *operando* spectroscopy in a proton exchange membrane electrolyzer. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (14), 3570-3579.
113. Lettenmeier, P.; Wang, L.; Golla-Schindler, U.; Gazdzicki, P.; Canas, N. A.; Handl, M.; Hiesgen, R.; Hosseiny, S. S.; Gago, A. S.; Friedrich, K. A., Nanosized IrO<sub>x</sub>-Ir Catalyst with Relevant Activity for Anodes of Proton Exchange Membrane Electrolysis Produced by a Cost-Effective Procedure. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2016**, *55* (2), 742-6.
114. Moon, S.; Cho, Y. B.; Yu, A.; Kim, M. H.; Lee, C.; Lee, Y., Single-step electrospun Ir/IrO<sub>2</sub> nanofibrous structures decorated with Au nanoparticles for highly catalytic oxygen evolution reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2018**.
115. Pickrahn, K. L.; Park, S. W.; Gorlin, Y.; Lee, H. B. R.; Jaramillo, T. F.; Bent, S. F., Active MnO<sub>x</sub> electrocatalysts prepared by atomic layer deposition for oxygen evolution and oxygen reduction reactions. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2* (10), 1269-1277.
116. Reier, T.; Pawolek, Z.; Cherevko, S.; Bruns, M.; Jones, T.; Teschner, D.; Selve, S.; Bergmann, A.; Nong, H. N.; Schlögl, R.; Mayrhofer, K. J. J.; Strasser, P., Molecular insight in structure and activity of highly efficient, low-Ir Ir-Ni oxide catalysts for electrochemical water splitting (OER). *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (40), 13031-13040.
117. Schlicht, S.; Büttner, P.; Bachmann, J., Highly active Ir/TiO<sub>2</sub> electrodes for the oxygen evolution reaction using atomic layer deposition on ordered porous substrates. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2* (3), 2344-2349.

118. Shan, R.; Zhang, Z.; Kan, M.; Zhang, T.; Zan, Q.; Zhao, Y., A novel highly active nanostructured IrO<sub>2</sub>/Ti anode for water oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40* (41), 14279-14283.
119. Wang, L.; Saveleva, V. A.; Zafeiratos, S.; Savinova, E. R.; Lettenmeier, P.; Gazdzicki, P.; Gago, A. S.; Friedrich, K. A., Highly active anode electrocatalysts derived from electrochemical leaching of Ru from metallic Ir<sub>0.7</sub>Ru<sub>0.3</sub> for proton exchange membrane electrolyzers. *Nano Energy* **2017**, *34*, 385-391.
120. Yang, L.; Yu, G.; Ai, X.; Yan, W.; Duan, H.; Chen, W.; Li, X.; Wang, T.; Zhang, C.; Huang, X.; Chen, J. S.; Zou, X., Efficient oxygen evolution electrocatalysis in acid by a perovskite with face-sharing IrO<sub>6</sub> octahedral dimers. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 5236.
121. Cherevko, S., Stability and dissolution of electrocatalysts: Building the bridge between model and “real world” systems. *Curr. Opin. Electrochem.* **2018**, *8*, 118-125.
122. Martelli, G. N.; Ornelas, R.; Faita, G., Deactivation mechanisms of oxygen evolving anodes at high current densities. *Electrochim. Acta* **1994**, *39* (11), 1551-1558.
123. Rakousky, C.; Reimer, U.; Wippermann, K.; Kuhri, S.; Carmo, M.; Lueke, W.; Stolten, D., Polymer electrolyte membrane water electrolysis: Restraining degradation in the presence of fluctuating power. *J. Power Sources* **2017**, *342*, 38-47.
124. Cherevko, S., Electrochemical dissolution of noble metals native oxides. *J. Electroanal. Chem.* **2017**, *787*, 11-13.
125. Lettenmeier, P.; Wang, R.; Abouatallah, R.; Helmly, S.; Morawietz, T.; Hiesgen, R.; Kolb, S.; Burggraf, F.; Kallo, J.; Gago, A. S.; Friedrich, K. A., Durable membrane electrode assemblies for proton exchange membrane electrolyzer systems operating at high current densities. *Electrochim. Acta* **2016**, *210*, 502-511.
126. Fabbri, E.; Schmidt, T. J., Oxygen evolution reaction—The enigma in water electrolysis. *ACS Catal.* **2018**, *8* (10), 9765-9774.
127. Spöri, C.; Kwan, J. T.; Bonakdarpour, A.; Wilkinson, D.; Strasser, P., The stability challenges of oxygen evolving electrocatalysts: Towards a common fundamental understanding and mitigation of catalyst degradation. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2017**, *56*, 5994.
128. Binninger, T.; Mohamed, R.; Waltar, K.; Fabbri, E.; Levecque, P.; Kotz, R.; Schmidt, T. J., Thermodynamic explanation of the universal correlation between oxygen evolution activity and corrosion of oxide catalysts. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 12167.
129. Mefford, J. T.; Rong, X.; Abakumov, A. M.; Hardin, W. G.; Dai, S.; Kolpak, A. M.; Johnston, K. P.; Stevenson, K. J., Water electrolysis on La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-d</sub> perovskite electrocatalysts. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11053.
130. Yoo, J. S.; Rong, X.; Liu, Y.; Kolpak, A. M., Role of lattice oxygen participation in understanding trends in the oxygen evolution reaction on perovskites. *ACS Catal.* **2018**, *8* (5), 4628-4636.
131. Wohlfahrt-Mehrens, M.; Heitbaum, J., Oxygen evolution on Ru and RuO<sub>2</sub> electrodes studied using isotope labelling and on-line mass spectrometry. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1987**, *237* (2), 251-260.
132. da Silva, G. C.; Mayrhofer, K. J. J.; Ticianelli, E. A.; Cherevko, S., The degradation of Pt/IrO<sub>x</sub> oxygen bifunctional catalysts. *Electrochim. Acta* **2019**, *308*, 400-409.

133. Kasian, O.; Geiger, S.; Schalenbach, M.; Mingers, A. M.; Savan, A.; Ludwig, A.; Cherevko, S.; Mayrhofer, K. J. J., Using instability of a non-stoichiometric mixed oxide oxygen evolution catalyst as a tool to improve its electrocatalytic performance. *Electrocatalysis* **2017**, *9* (2), 139-145.
134. Kasian, O.; Geiger, S.; Stock, P.; Polymeros, G.; Breitbach, B.; Savan, A.; Ludwig, A.; Cherevko, S.; Mayrhofer, K. J. J., On the origin of the improved ruthenium stability in RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> mixed oxides. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163* (11), F3099-F3104.
135. Cherevko, S.; Geiger, S.; Kasian, O.; Kulyk, N.; Grote, J.-P.; Savan, A.; Shrestha, B. R.; Merzlikin, S.; Breitbach, B.; Ludwig, A.; Mayrhofer, K. J. J., Oxygen and hydrogen evolution reactions on Ru, RuO<sub>2</sub>, Ir, and IrO<sub>2</sub> thin film electrodes in acidic and alkaline electrolytes: A comparative study on activity and stability. *Catal. Today* **2016**, *262*, 170-180.
136. Pearce, P.; Yang, C.; Iadecola, A.; Rodriguez-Carvajal, J.; Rousse, G.; Dedryvère, R.; Abakumov, A. M.; Giaume, D.; Deschamps, M.; Tarascon, J.-M.; Grimaud, A., Revealing the reactivity of the iridium trioxide intermediate for the oxygen evolution reaction in acidic media. *ChemRxiv* **2019**.
137. Zeradjanin, A. R.; Topalov, A. A.; Van Overmeere, Q.; Cherevko, S.; Chen, X.; Ventosa, E.; Schuhmann, W.; Mayrhofer, K. J. J., Rational design of the electrode morphology for oxygen evolution-enhancing the performance for catalytic water oxidation. *RSC Advances* **2014**, *4* (19), 9579-9587.
138. Taylor, A. K.; Andreu, I.; Gates, B. D., Regular dimpled nickel surfaces for improved efficiency of the oxygen evolution reaction. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1* (4), 1771-1782.
139. Bocca, C.; Barbucci, A.; Cerisola, G., The influence of surface finishing on the electrocatalytic properties of nickel for the oxygen evolution reaction (OER) in alkaline solution. *Int. J. Hydrogen Energy* **1998**, *23* (4), 247-252.
140. Paul, M. T.; Yee, B. B.; Bruce, D. R.; Gates, B. D., Hexagonal arrays of cylindrical nickel microstructures for improved oxygen evolution reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (8), 7036-7043.
141. Geiger, S.; Kasian, O.; Shrestha, B. R.; Mingers, A. M.; Mayrhofer, K. J. J.; Cherevko, S., Activity and stability of electrochemically and thermally treated iridium for the oxygen evolution reaction. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163* (11), F3132-F3138.
142. Ohma, A.; Shinohara, K.; Iiyama, A.; Yoshida, T.; Daimaru, A., Membrane and catalyst performance targets for automotive fuel cells by FCCJ membrane, Catalyst, MEA WG. *ECS Trans.* **2011**, *41* (1), 775-784.
143. Department-of-Energy, Cell component accelerated stress test protocols for PEM fuel cells. 2007.
144. McCrory, C. C. L.; Jung, S.; Peters, J. C.; Jaramillo, T. F., Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (45), 16977-16987.
145. Spanos, I.; Auer, A. A.; Neugebauer, S.; Deng, X.; Tüysüz, H.; Schlögl, R., Standardized benchmarking of water splitting catalysts in a combined electrochemical flow cell/inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) setup. *ACS Catal.* **2017**, *7* (6), 3768-3778.

146. Kim, Y. T.; Lopes, P. P.; Park, S. A.; Lee, A. Y.; Lim, J.; Lee, H.; Back, S.; Jung, Y.; Danilovic, N.; Stamenkovic, V.; Erlebacher, J.; Snyder, J.; Markovic, N. M., Balancing activity, stability and conductivity of nanoporous core-shell iridium/iridium oxide oxygen evolution catalysts. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 1449.
147. Takasu, Y.; Onoue, S.; Kameyama, K.; Murakami, Y.; Yahikozawa, K., Preparation of ultrafine RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> oxide particles by a sol-gel process. *Electrochim. Acta* **1994**, *39* (13), 1993-1997.
148. Angelinetta, C.; Trasatti, S.; Atanososka, L. D.; Atanasoski, R. T., Surface properties of RuO<sub>2</sub> + IrO<sub>2</sub> mixed oxide electrodes. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1986**, *214* (1), 535-546.
149. Weininger, J. L.; Russell, R. R., Corrosion of the ruthenium oxide catalyst at the anode of a solid polymer electrolyte cell. *J. Electrochem. Soc.* **1978**, *125* (9), 1482-1486.
150. Ma, H.; Liu, C.; Liao, J.; Su, Y.; Xue, X.; Xing, W., Study of ruthenium oxide catalyst for electrocatalytic performance in oxygen evolution. *J. Mol. Catal. A.* **2006**, *247* (1), 7-13.
151. Marshall, A.; Sunde, S.; Tsyppkin, M.; Tunold, R., Performance of a PEM water electrolysis cell using Ir<sub>x</sub>Ru<sub>y</sub>Ta<sub>z</sub>O<sub>2</sub> electrocatalysts for the oxygen evolution electrode. *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32* (13), 2320-2324.
152. Cheng, J.; Zhang, H.; Ma, H.; Zhong, H.; Zou, Y., Preparation of Ir<sub>0.4</sub>Ru<sub>0.6</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>y</sub> for oxygen evolution by modified Adams' fusion method. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34* (16), 6609-6613.
153. Ma, Z.; Zhang, Y.; Liu, S.; Xu, W.; Wu, L.; Hsieh, Y.-C.; Liu, P.; Zhu, Y.; Sasaki, K.; Renner, J. N.; Ayers, K. E.; Adzic, R. R.; Wang, J. X., Reaction mechanism for oxygen evolution on RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, and RuO<sub>2</sub>@IrO<sub>2</sub> core-shell nanocatalysts. *J. Electroanal. Chem.* **2018**, *819*, 296-305.
154. Audichon, T.; Guenot, B.; Baranton, S.; Cretin, M.; Lamy, C.; Coutanceau, C., Preparation and characterization of supported Ru<sub>x</sub>Ir<sub>(1-x)</sub>O<sub>2</sub> nano-oxides using a modified polyol synthesis assisted by microwave activation for energy storage applications. *Appl. Catal. B* **2017**, *200*, 493-502.
155. Siracusano, S.; Baglio, V.; Moukheiber, E.; Merlo, L.; Aricò, A. S., Performance of a PEM water electrolyser combining an IrRu-oxide anode electrocatalyst and a short-side chain Aquivion membrane. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40* (42), 14430-14435.
156. Danilovic, N.; Subbaraman, R.; Chang, K. C.; Chang, S. H.; Kang, Y.; Snyder, J.; Paulikas, A. P.; Strmcnik, D.; Kim, Y. T.; Myers, D.; Stamenkovic, V. R.; Markovic, N. M., Using surface segregation to design stable Ru-Ir oxides for the oxygen evolution reaction in acidic environments. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (51), 14016-14021.
157. Owe, L.-E.; Tsyppkin, M.; Wallwork, K. S.; Haverkamp, R. G.; Sunde, S., Iridium-ruthenium single phase mixed oxides for oxygen evolution: Composition dependence of electrocatalytic activity. *Electrochim. Acta* **2012**, *70*, 158-164.
158. Sardar, K.; Petrucco, E.; Hiley, C. I.; Sharman, J. D.; Wells, P. P.; Russell, A. E.; Kashtiban, R. J.; Sloan, J.; Walton, R. I., Water-splitting electrocatalysis in acid conditions using ruthenate-iridate pyrochlores. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, *53* (41), 10960-4.

159. Ahn, J.; Holze, R., Bifunctional electrodes for an integrated water-electrolysis and hydrogen-oxygen fuel cell with a solid polymer electrolyte. *J. Appl. Electrochem.* **1992**, *22* (12), 1167-1174.
160. Halck, N. B.; Petrykin, V.; Krtil, P.; Rossmeisl, J., Beyond the volcano limitations in electrocatalysis-oxygen evolution reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (27), 13682-8.
161. Nong, H. N.; Gan, L.; Willinger, E.; Teschner, D.; Strasser, P., IrO<sub>x</sub> core-shell nanocatalysts for cost- and energy-efficient electrochemical water splitting. *Chem. Sci.* **2014**, *5* (8), 2955-2963.
162. Nong, H. N.; Oh, H. S.; Reier, T.; Willinger, E.; Willinger, M. G.; Petkov, V.; Teschner, D.; Strasser, P., Oxide-supported IrNiO<sub>x</sub> core-shell particles as efficient, cost-effective, and stable catalysts for electrochemical water splitting. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2015**, *54* (10), 2975-9.
163. Petrykin, V.; Bastl, Z.; Franc, J.; Macounova, K.; Makarova, M.; Mukerjee, S.; Ramaswamy, N.; Spirovova, I.; Krtil, P., Local structure of nanocrystalline Ru<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> dioxide and its implications for electrocatalytic behavior—An XPS and XAS Study. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (52), 21657-21666.
164. Moghaddam, R. B.; Wang, C.; Sorge, J. B.; Brett, M. J.; Bergens, S. H., Easily prepared, high activity Ir–Ni oxide catalysts for water oxidation. *Electrochem. Com.* **2015**, *60*, 109-112.
165. Lim, J.; Yang, S.; Kim, C.; Roh, C. W.; Kwon, Y.; Kim, Y. T.; Lee, H., Shaped Ir–Ni bimetallic nanoparticles for minimizing Ir utilization in oxygen evolution reaction. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (32), 5641-4.
166. Özer, E.; Sinev, I.; Mingers, A.; Araujo, J.; Kropp, T.; Mavrikakis, M.; Mayrhofer, K.; Cuenya, B.; Strasser, P., Ir–Ni bimetallic OER catalysts prepared by controlled Ni electrodeposition on Ir<sub>poly</sub> and Ir(111). *Surfaces* **2018**, *1* (1), 165-186.
167. Godínez-Salomón, F.; Albitar, L.; Alia, S. M.; Pivovar, B. S.; Camacho-Forero, L. E.; Balbuena, P. B.; Mendoza-Cruz, R.; Arellano-Jimenez, M. J.; Rhodes, C. P., Self-supported hydrous iridium–nickel oxide two-dimensional nanoframes for high activity oxygen evolution electrocatalysts. *ACS Catal.* **2018**, *8* (11), 10498-10520.
168. Alia, S. M.; Shulda, S.; Ngo, C.; Pylypenko, S.; Pivovar, B. S., Iridium-based nanowires as highly active, oxygen evolution reaction electrocatalysts. *ACS Catal.* **2018**, 2111-2120.
169. Pi, Y.; Shao, Q.; Wang, P.; Guo, J.; Huang, X., General formation of monodisperse IrM (M = Ni, Co, Fe) bimetallic nanoclusters as bifunctional electrocatalysts for acidic overall water splitting. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27* (27), 1700886.
170. Fu, L.; Cheng, G.; Luo, W., Colloidal synthesis of monodisperse trimetallic IrNiFe nanoparticles as highly active bifunctional electrocatalysts for acidic overall water splitting. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (47), 24836-24841.
171. Kokoh, K. B.; Mayousse, E.; Napporn, T. W.; Servat, K.; Guillet, N.; Soye, E.; Grosjean, A.; Rakotondrainibé, A.; Paul-Joseph, J., Efficient multi-metallic anode catalysts in a PEM water electrolyzer. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39* (5), 1924-1931.
172. De Pauli, C. P.; Trasatti, S., Composite materials for electrocatalysis of O<sub>2</sub> evolution: IrO<sub>2</sub>+SnO<sub>2</sub> in acid solution. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *538-539*, 145-151.

173. Li, G.; Yu, H.; Wang, X.; Yang, D.; Li, Y.; Shao, Z.; Yi, B., Triblock polymer mediated synthesis of Ir–Sn oxide electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *J. Power Sources* **2014**, *249*, 175-184.
174. Chen, G.; Chen, X.; Yue, P. L., Electrochemical behavior of novel Ti/IrO<sub>x</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub> anodes. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (17), 4364-4369.
175. Zhang, J.-J.; Hu, J.-M.; Zhang, J.-Q.; Cao, C.-N., IrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> binary oxide films: Geometric or kinetic interpretation of the improved electrocatalytic activity for the oxygen evolution reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36* (9), 5218-5226.
176. Tran, V. H.; Yatabe, T.; Matsumoto, T.; Nakai, H.; Suzuki, K.; Enomoto, T.; Hibino, T.; Kaneko, K.; Ogo, S., An IrSi oxide film as a highly active water-oxidation catalyst in acidic media. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (63), 12589-92.
177. Hu, W.; Chen, S.; Xia, Q., IrO<sub>2</sub>/Nb–TiO<sub>2</sub> electrocatalyst for oxygen evolution reaction in acidic medium. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39* (13), 6967-6976.
178. Terezo, A. J.; Bisquert, J.; Pereira, E. C.; Garcia-Belmonte, G., Separation of transport, charge storage and reaction processes of porous electrocatalytic IrO<sub>2</sub> and IrO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *508* (1), 59-69.
179. Comminellis, C.; Vercesi, G. P., Characterization of DSA<sup>®</sup>-type oxygen evolving electrodes: Choice of a coating. *J. Appl. Electrochem.* **1991**, *21* (4), 335-345.
180. Morimitsu, M.; Otagawa, R.; Matsunaga, M., Effects of cathodizing on the morphology and composition of IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti anodes. *Electrochim. Acta* **2000**, *46* (2), 401-406.
181. Wang, Z.; Lin, Z.; Diao, P., Hybrids of iridium-cobalt phosphates as a highly efficient electrocatalyst for the oxygen evolution reaction in neutral solution. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (20), 3000-3003.
182. Tae, E. L.; Song, J.; Lee, A. R.; Kim, C. H.; Yoon, S.; Hwang, I. C.; Kim, M. G.; Yoon, K. B., Cobalt oxide electrode doped with iridium oxide as highly efficient water oxidation electrode. *ACS Catal.* **2015**, *5* (9), 5525-5529.
183. Corona-Guinto, J. L.; Cardeño-García, L.; Martínez-Casillas, D. C.; Sandoval-Pineda, J. M.; Tamayo-Meza, P.; Silva-Casarin, R.; González-Huerta, R. G., Performance of a PEM electrolyzer using RuIrCoO<sub>x</sub> electrocatalysts for the oxygen evolution electrode. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38* (28), 12667-12673.
184. Tackett, B. M.; Sheng, W.; Kattel, S.; Yao, S.; Yan, B.; Kuttiyiel, K. A.; Wu, Q.; Chen, J. G., Reducing iridium loading in oxygen evolution reaction electrocatalysts using core–shell particles with nitride cores. *ACS Catal.* **2018**, *8* (3), 2615-2621.
185. Pi, Y.; Guo, J.; Shao, Q.; Huang, X., Highly efficient acidic oxygen evolution electrocatalysis enabled by porous Ir-Cu nanocrystals with 3D electrocatalytic surfaces. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (23), 8571-8578.
186. Wang, C.; Moghaddam, R. B.; Bergens, S. H., Active, simple iridium–copper hydrous oxide electrocatalysts for water oxidation. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (10), 5480-5486.
187. Ke, Z.; Li, L.; Jia, Q.; Yang, Y.; Cui, H., Facile synthesis of jagged Au/Ir nanochains with superior electrocatalytic activity for oxygen evolution reaction. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *463*, 58-65.

188. Liang, X.; Shi, L.; Liu, Y.; Chen, H.; Si, R.; Yan, W.; Zhang, Q.; Li, G. D.; Yang, L.; Zou, X., Activating inert, nonprecious perovskites with iridium dopants for efficient oxygen evolution reaction under acidic conditions. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2019**.
189. Seitz, L. C.; Dickens, C. F.; Nishio, K.; Hikita, Y.; Montoya, J.; Doyle, A.; Kirk, C.; Vojvodic, A.; Hwang, H. Y.; Norskov, J. K.; Jaramillo, T. F., A highly active and stable  $\text{IrO}_x/\text{SrIrO}_3$  catalyst for the oxygen evolution reaction. *Science* **2016**, *353* (6303), 1011.
190. Castelli, P.; Trasatti, S.; Pollak, F. H.; O'Grady, W. E., Single crystals as model electrocatalysts: Oxygen evolution on  $\text{RuO}_2$  (110). *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1986**, *210* (1), 189-194.
191. Stoerzinger, K. A.; Qiao, L.; Biegalski, M. D.; Shao-Horn, Y., Orientation-dependent oxygen evolution activities of rutile  $\text{IrO}_2$  and  $\text{RuO}_2$ . *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (10), 1636-41.
192. Chang, S. H.; Danilovic, N.; Chang, K. C.; Subbaraman, R.; Paulikas, A. P.; Fong, D. D.; Highland, M. J.; Baldo, P. M.; Stamenkovic, V. R.; Freeland, J. W.; Eastman, J. A.; Markovic, N. M., Functional links between stability and reactivity of strontium ruthenate single crystals during oxygen evolution. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4191.
193. Özer, E.; Spöri, C.; Reier, T.; Strasser, P., Iridium(1 1 1), iridium(1 1 0), and ruthenium(0 0 0 1) single crystals as model catalysts for the oxygen evolution reaction: Insights into the electrochemical oxide formation and electrocatalytic activity. *ChemCatChem* **2017**, *9*, 579-603.
194. Kúš, P.; Ostroverkh, A.; Ševčíková, K.; Khalakhan, I.; Fiala, R.; Skála, T.; Tsud, N.; Matolin, V., Magnetron sputtered Ir thin film on TiC-based support sublayer as low-loading anode catalyst for proton exchange membrane water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41* (34), 15124-15132.
195. Smith, R. D. L.; Sporinova, B.; Fagan, R. D.; Trudel, S.; Berlinguette, C. P., Facile photochemical preparation of amorphous iridium oxide films for water oxidation catalysis. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (4), 1654-1659.
196. Johnson, B.; Girgsdies, F.; Weinberg, G.; Rosenthal, D.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R.; Reier, T.; Strasser, P., Suitability of simplified  $(\text{Ir,Ti})\text{O}_x$  films for characterization during electrocatalytic oxygen evolution reaction. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (48), 25443-25450.
197. Chandra, D.; Abe, N.; Takama, D.; Saito, K.; Yui, T.; Yagi, M., Open pore architecture of an ordered mesoporous  $\text{IrO}_2$  thin film for highly efficient electrocatalytic water oxidation. *ChemSusChem* **2015**, *8* (5), 795-9.
198. Ortel, E.; Reier, T.; Strasser, P.; Kraehnert, R., Mesoporous  $\text{IrO}_2$  films templated by PEO-PB-PEO block-copolymers: Self-assembly, crystallization behavior, and electrocatalytic performance. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (13), 3201-3209.
199. Bernicke, M.; Ortel, E.; Reier, T.; Bergmann, A.; Ferreira de Araujo, J.; Strasser, P.; Kraehnert, R., Iridium oxide coatings with templated porosity as highly active oxygen evolution catalysts: Structure-activity relationships. *ChemSusChem* **2015**, *8* (11), 1908-15.
200. Zhao, Y.; Luo, M.; Chu, S.; Peng, M.; Liu, B.; Wu, Q.; Liu, P.; de Groot, F. M. F.; Tan, Y., 3D nanoporous iridium-based alloy microwires for efficient oxygen evolution in acidic media. *Nano Energy* **2019**, *59*, 146-153.

201. Burpo, F. J.; Nagelli, E. A.; Morris, L. A.; McClure, J. P.; Ryu, M. Y.; Palmer, J. L., Direct solution-based reduction synthesis of Au, Pd, and Pt aerogels. *J. Mater. Res.* **2017**, *32* (22), 4153-4165.
202. Gash, A. E.; Tillotson, T. M.; Satcher Jr, J. H.; Hrubesh, L. W.; Simpson, R. L., New sol-gel synthetic route to transition and main-group metal oxide aerogels using inorganic salt precursors. *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, *285* (1), 22-28.
203. Henning, S.; Kühn, L.; Herranz, J.; Nachtegaal, M.; Hübner, R.; Werheid, M.; Eychmüller, A.; Schmidt, T. J., Effect of acid washing on the oxygen reduction reaction activity of Pt-Cu aerogel catalysts. *Electrochim. Acta* **2017**, *233*, 210-217.
204. Liu, W.; Herrmann, A. K.; Bigall, N. C.; Rodriguez, P.; Wen, D.; Oezaslan, M.; Schmidt, T. J.; Gaponik, N.; Eychmüller, A., Noble metal aerogels-synthesis, characterization, and application as electrocatalysts. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (2), 154-62.
205. Zhong, W.; Lin, Z.; Feng, S.; Wang, D.; Shen, S.; Zhang, Q.; Gu, L.; Wang, Z.; Fang, B., Improved oxygen evolution activity of IrO<sub>2</sub> by *in situ* engineering of an ultra-small Ir sphere shell utilizing a pulsed laser. *Nanoscale* **2019**, *11* (10), 4407-4413.
206. Zhang, R.; Liu, X.; Shi, L.; Jin, X.; Dong, Y.; Li, K.; Zhao, X.; Li, Q.; Deng, Y., A simple and fast method to synthesize cubic iridium nanoparticles with clean surface free from surfactants. *Nanomaterials* **2019**, *9* (1), 76.
207. Lv, F.; Zhang, W.; Yang, W.; Feng, J.; Wang, K.; Zhou, J.; Zhou, P.; Guo, S., Ir-based alloy nanoflowers with optimized hydrogen binding energy as bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. *Small Methods* **2019**, 1900129.
208. Weber, D.; Schoop, L. M.; Wurmbrand, D.; Laha, S.; Podjaski, F.; Duppel, V.; Müller, K.; Starke, U.; Lotsch, B. V., IrOOH nanosheets as acid stable electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (43), 21558-21566.
209. Faustini, M.; Giraud, M.; Jones, D.; Rozière, J.; Dupont, M.; Porter, T. R.; Nowak, S.; Bahri, M.; Ersen, O.; Sanchez, C.; Boissière, C.; Tard, C.; Peron, J., Hierarchically structured ultraporous iridium-based materials: A novel catalyst architecture for proton exchange membrane water electrolyzers. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9* (4), 1802136.
210. Yin, L.; Yang, T.; Ding, X.; He, M.; Wei, W.; Yu, T.; Zhao, H., Synthesis of phosphorus-iridium nanocrystals and their superior electrocatalytic activity for oxygen evolution reaction. *Electrochem. Com.* **2018**, *94*, 59-63.
211. Badam, R.; Hara, M.; Huang, H.-H.; Yoshimura, M., Synthesis and electrochemical analysis of novel IrO<sub>2</sub> nanoparticle catalysts supported on carbon nanotube for oxygen evolution reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43* (39), 18095-18104.
212. Jirkovský, J.; Makarova, M.; Krtil, P., Particle size dependence of oxygen evolution reaction on nanocrystalline RuO<sub>2</sub> and Ru<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2-x</sub>. *Electrochem. Com.* **2006**, *8* (9), 1417-1422.
213. MacOunová, K.; Jirkovský, J.; Makarova, M. V.; Franc, J.; Krtil, P., Oxygen evolution on Ru<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub> nanocrystalline electrodes. *J. Solid State Electrochem.* **2009**, *13* (6), 959-965.
214. Cruz, J. C.; Baglio, V.; Siracusano, S.; Antonucci, V.; Aricò, A. S.; Ornelas, R.; Ortiz-Frade, L.; Osorio-Monreal, G.; Durón-Torres, S. M.; Arriaga, L. G., Preparation

and characterization of RuO<sub>2</sub> catalysts for oxygen evolution in a solid polymer electrolyte. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2011**, *6* (12), 6607-6619.

215. Paoli, E. A.; Masini, F.; Frydendal, R.; Deiana, D.; Schlaup, C.; Malizia, M.; Hansen, T. W.; Horch, S.; Stephens, I. E. L.; Chorkendorff, I., Oxygen evolution on well-characterized mass-selected Ru and RuO<sub>2</sub> nanoparticles. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (1), 190-196.

216. Dubau, L.; Castanheira, L.; Maillard, F.; Chatenet, M.; Lottin, O.; Maranzana, G.; Dillet, J.; Lamibrac, A.; Perrin, J.-C.; Moukheiber, E.; Elkaddouri, A.; De Moor, G.; Bas, C.; Flandin, L.; Caqué, N., A review of PEM fuel cell durability: materials degradation, local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies. *Wiley Interdiscip. Rev.: Energy Environ.* **2014**, *3* (6), 540-560.

217. Kinoshita, K., *Carbon: electrochemical and physicochemical properties*. John Wiley Sons, New York, NY: United States, 1988.

218. Castanheira, L.; Silva, W. O.; Lima, F. H. B.; Crisci, A.; Dubau, L.; Maillard, F., Carbon corrosion in proton-exchange membrane fuel cells: Effect of the carbon structure, the degradation protocol, and the gas atmosphere. *ACS Catal.* **2015**, *5* (4), 2184-2194.

219. Ma, L.; Sui, S.; Zhai, Y., Preparation and characterization of Ir/TiC catalyst for oxygen evolution. *J. Power Sources* **2008**, *177* (2), 470-477.

220. Ma, L.; Sui, S.; Zhai, Y., Investigations on high performance proton exchange membrane water electrolyzer. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34* (2), 678-684.

221. Nikiforov, A. V.; Prag, C. B.; Polonský, J.; Petrushina, I. M.; Christensen, E.; Bjerrum, N. J., Development of refractory ceramics for the oxygen evolution reaction (OER) electrocatalyst support for water electrolysis at elevated temperatures. *ECS Trans.* **2012**, *41* (42), 115-124.

222. Polonský, J.; Mazúr, P.; Paidar, M.; Christensen, E.; Bouzek, K., Performance of a PEM water electrolyser using a TaC-supported iridium oxide electrocatalyst. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39* (7), 3072-3078.

223. Nikiforov, A. V.; Tomás García, A. L.; Petrushina, I. M.; Christensen, E.; Bjerrum, N. J., Preparation and study of IrO<sub>2</sub>/SiC–Si supported anode catalyst for high temperature PEM steam electrolyzers. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36* (10), 5797-5805.

224. Chen, R.; Trieu, V.; Zeradjanin, A. R.; Natter, H.; Teschner, D.; Kintrop, J.; Bulan, A.; Schuhmann, W.; Hempelmann, R., Microstructural impact of anodic coatings on the electrochemical chlorine evolution reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (20), 7392-7399.

225. Oh, H. S.; Nong, H. N.; Reier, T.; Bergmann, A.; Gliech, M.; Ferreira de Araujo, J.; Willinger, E.; Schlögl, R.; Teschner, D.; Strasser, P., Electrochemical catalyst-support effects and their stabilizing role for IrO<sub>x</sub> nanoparticle catalysts during the oxygen evolution reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (38), 12552-63.

226. Cruz, J. C.; Rivas, S.; Beltran, D.; Meas, Y.; Ornelas, R.; Osorio-Monreal, G.; Ortiz-Frade, L.; Ledesma-García, J.; Arriaga, L. G., Synthesis and evaluation of ATO as a support for Pt-IrO<sub>2</sub> in a unitized regenerative fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37* (18), 13522-13528.

227. 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* **2017**, *201*, 381-390.

228. Wang, Y.; Brezesinski, T.; Antonietti, M.; Smarsly, B., Ordered mesoporous Sb-, Nb-, and Ta-doped SnO<sub>2</sub> thin films with adjustable doping levels and high electrical conductivity. *ACS Nano* **2009**, *3* (6), 1373-1378.
229. Lee, S. w.; Kim, Y.-W.; Chen, H., Electrical properties of Ta-doped SnO<sub>2</sub> thin films prepared by the metal-organic chemical-vapor deposition method. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78* (3), 350-352.
230. Ozouf, G.; Beauger, C., Niobium- and antimony-doped tin dioxide aerogels as new catalyst supports for PEM fuel cells. *J. Mater. Sci.* **2016**, *51* (11), 5305-5320.
231. Geiger, S.; Kasian, O.; Mingers, A. M.; Mayrhofer, K. J. J.; Cherevko, S., Stability limits of tin-based electrocatalyst supports. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 4595.
232. Buttler, A.; Spliethoff, H., Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2018**, *82*, 2440-2454.
233. Ayers, K. E.; Anderson, E. B.; Capuano, C.; Carter, B.; Dalton, L.; Hanlon, G.; Manco, J.; Niedzwiecki, M., Research advances towards low cost, high efficiency PEM electrolysis. *ECS Trans.* **2010**, *33* (1), 3-15.
234. Kibsgaard, J.; Chorkendorff, I., Considerations for the scaling-up of water splitting catalysts. *Nature Energy* **2019**, *4*, 430-433.
235. Wang, L.; Song, F.; Ozouf, G.; Geiger, D.; Morawietz, T.; Handl, M.; Gazdzicki, P.; Beauger, C.; Kaiser, U.; Hiesgen, R.; Gago, A. S.; Friedrich, K. A., Improving the activity and stability of Ir catalysts for PEM electrolyzer anodes by SnO<sub>2</sub>:Sb aerogel supports: Does V addition play an active role in electrocatalysis? *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 3172-3178.
236. Cavaliere, S.; Jiménez-Morales, I.; Ercolano, G.; Savych, I.; Jones, D.; Rozière, J., Highly stable PEMFC electrodes based on electrospun antimony-doped SnO<sub>2</sub>. *ChemElectroChem* **2015**, *2* (12), 1966-1973.
237. Fievet, F.; Lagier, J. P.; Figlarz, M., Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process. *MRS Bull.* **2013**, *14* (12), 29-34.
238. Chattot, R.; Asset, T.; Bordet, P.; Drnec, J.; Dubau, L.; Maillard, F., Beyond strain and ligand effects: Microstrain-induced enhancement of the oxygen reduction reaction kinetics on various PtNi/C nanostructures. *ACS Catal.* **2016**, *7* (1), 398-408.
239. Cognard, G. Electrolyseurs à base d'oxydes métalliques poreux pour pile à combustible à membrane échangeuse de protons. Université Grenoble Alpes, 2017.
240. Pérez-Rodríguez, S.; Pastor, E.; Lázaro, M. J., Electrochemical behavior of the carbon black Vulcan XC-72R: Influence of the surface chemistry. *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43* (16), 7911-7922.
241. Hatton, B.; Mishchenko, L.; Davis, S.; Sandhage, K. H.; Aizenberg, J., Assembly of large-area, highly ordered, crack-free inverse opal films. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2010**, *107* (23), 10354-9.
242. Schlögl, K.; Mayrhofer, K. J. J.; Hanzlik, M.; Arenz, M., Identical-location TEM investigations of Pt/C electrocatalyst degradation at elevated temperatures. *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *662* (2), 355-360.

243. Alia, S. M.; Anderson, G. C., Iridium oxygen evolution activity and durability baselines in rotating disk electrode half-cells. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166* (4), F282-F294.
244. Rakousky, C.; Shviro, M.; Carmo, M.; Stolten, D., Iridium nanoparticles for the oxygen evolution reaction: Correlation of structure and activity of benchmark catalyst systems. *Electrochim. Acta* **2019**, *302*, 472-477.
245. Trasatti, S.; Petrii, O. A., Real surface area measurements in electrochemistry. *Pure & Appl. Chem.* **1991**, *63* (5), 711.
246. Vidaković, T.; Christov, M.; Sundmacher, K., The use of CO stripping for *in situ* fuel cell catalyst characterization. *Electrochim. Acta* **2007**, *52* (18), 5606-5613.
247. Woods, R., Hydrogen adsorption on platinum, iridium and rhodium electrodes at reduced temperatures and the determination of real surface area. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1974**, *49* (2), 217-226.
248. Watzele, S.; Bandarenka, A. S., Quick determination of electroactive surface area of some oxide electrode materials. *Electroanalysis* **2016**, *28* (10), 2394-2399.
249. da Silva, G. C.; Perini, N.; Ticianelli, E. A., Effect of temperature on the activities and stabilities of hydrothermally prepared IrO<sub>x</sub> nanocatalyst layers for the oxygen evolution reaction. *Appl. Catal. B* **2017**, *218*, 287-297.
250. Ardizzone, S.; Carugati, A.; Trasatti, S., Properties of thermally prepared iridium dioxide electrodes. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1981**, *126* (1), 287-292.
251. Da Silva, L. A.; Alves, V. A.; Da Silva, M. A. P.; Trasatti, S.; Boodts, J. F. C., Oxygen evolution in acid solution on IrO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> ceramic films. A study by impedance, voltammetry and SEM. *Electrochim. Acta* **1997**, *42* (2), 271-281.
252. Wei, C.; Rao, R. R.; Peng, J.; Huang, B.; Stephens, I. E. L.; Risch, M.; Xu, Z. J.; Shao-Horn, Y., Recommended practices and benchmark activity for hydrogen and oxygen electrocatalysis in water splitting and fuel cells. *Adv. Mater.* **2019**, 1806296.
253. Claudel, F.; Dubau, L.; Berthomé, G.; Sola-Hernandez, L.; Beauger, C.; Piccolo, L.; Maillard, F., Degradation mechanisms of oxygen evolution reaction electrocatalysts: A combined identical-location transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy study. *ACS Catal.* **2019**, *9* (5), 4688-4698.
254. Freakley, S. J.; Ruiz-Esquiús, J.; Morgan, D. J., The X-ray photoelectron spectra of Ir, IrO<sub>2</sub> and IrCl<sub>3</sub> revisited. *Surf. Interface Anal.* **2017**, *49* (8), 794-799.
255. Pfeifer, V.; Jones, T. E.; Velasco Vélez, J. J.; Massué, C.; Arrigo, R.; Teschner, D.; Girgsdies, F.; Scherzer, M.; Greiner, M. T.; Allan, J.; Hashagen, M.; Weinberg, G.; Piccinin, S.; Hävecker, M.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R., The electronic structure of iridium and its oxides. *Surf. Interface Anal.* **2016**, *48* (5), 261-273.
256. Powell, C. J., Recommended Auger parameters for 42 elemental solids. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2012**, *185* (1-2), 1-3.
257. Li, T.; Kasian, O.; Cherevko, S.; Zhang, S.; Geiger, S.; Scheu, C.; Felfer, P.; Raabe, D.; Gault, B.; Mayrhofer, K. J. J., Atomic-scale insights into surface species of electrocatalysts in three dimensions. *Nature Catalysis* **2018**, *1* (4), 300-305.

258. Hoertz, P. G.; Kim, Y.-I.; Youngblood, W. J.; Mallouk, T. E., Bidentate dicarboxylate capping groups and photosensitizers control the size of IrO<sub>2</sub> nanoparticle catalysts for water oxidation. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (24), 6845-6856.
259. Nahor, G. S.; Hapiot, P.; Neta, P.; Harriman, A., Changes in the redox state of iridium oxide clusters and their relation to catalytic water oxidation: radiolytic and electrochemical studies. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95* (2), 616-621.
260. Citrin, P. H.; Wertheim, G. K.; Baer, Y., Many-body processes in X-ray photoemission line shapes from Li, Na, Mg, and Al metals. *Phys. Rev. B* **1977**, *16* (10), 4256-4282.
261. Wang, W.; Luo, J.; Chen, S., Carbon oxidation reactions could misguide the evaluation of carbon black-based oxygen-evolution electrocatalysts. *Chem. Commun.* **2017**.
262. Abbott, D. F.; Lebedev, D.; Waltar, K.; Povia, M.; Nachtegaal, M.; Fabbri, E.; Copéret, C.; Schmidt, T. J., Iridium oxide for the oxygen evolution reaction: Correlation between particle size, morphology, and the surface hydroxo layer from *operando* XAS. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (18), 6591-6604.
263. Durst, J.; Lamibrac, A.; Charlot, F.; Dillet, J.; Castanheira, L. F.; Maranzana, G.; Dubau, L.; Maillard, F.; Chatenet, M.; Lottin, O., Degradation heterogeneities induced by repetitive start/stop events in proton exchange membrane fuel cell: Inlet vs. outlet and channel vs. land. *Appl. Catal. B* **2013**, *138-139*, 416-426.
264. Cognard, G.; Ozouf, G.; Beauger, C.; Dubau, L.; López-Haro, M.; Chatenet, M.; Maillard, F., Insights into the stability of Pt nanoparticles supported on antimony-doped tin oxide in different potential ranges. *Electrochim. Acta* **2017**, *245*, 993-1004.
265. Cherevko, S.; Reier, T.; Zeradjanin, A. R.; Pawolek, Z.; Strasser, P.; Mayrhofer, K. J. J., Stability of nanostructured iridium oxide electrocatalysts during oxygen evolution reaction in acidic environment. *Electrochem. Com.* **2014**, *48*, 81-85.
266. Seah, M. P.; Gilmore, I. S.; Spencer, S. J., Quantitative XPS: I. Analysis of X-ray photoelectron intensities from elemental data in a digital photoelectron database. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2001**, *120* (1), 93-111.
267. Reier, T.; Teschner, D.; Lunkenbein, T.; Bergmann, A.; Selve, S.; Kraehnert, R.; Schlögl, R.; Strasser, P., Electrocatalytic oxygen evolution on iridium oxide: Uncovering catalyst-substrate interactions and active iridium oxide species. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161* (9), F876-F882.
268. Scohy, M.; Abbou, S.; Martin, V.; Gilles, B.; Sibert, E.; Dubau, L.; Maillard, F., Probing surface oxide formation and dissolution on/of Ir single crystals via X-ray photoelectron spectroscopy and inductively-coupled plasma mass spectrometry. *Submitted*.
269. Ohno, H.; Nohara, S.; Kakinuma, K.; Uchida, M.; Uchida, H., Effect of electronic conductivities of iridium oxide/doped SnO<sub>2</sub> oxygen-evolving catalysts on the polarization properties in proton exchange membrane water electrolysis. *Catalysts* **2019**, *9* (1), 74.
270. 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* (21), 4140-4143.

271. Ardizzone, S.; Bianchi, C. L.; Cappelletti, G.; Ionita, M.; Minguzzi, A.; Rondinini, S.; Vertova, A., Composite ternary SnO<sub>2</sub>–IrO<sub>2</sub>–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oxide electrocatalysts. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *589* (1), 160-166.
272. Xu, W.; Haarberg, G. M.; Seland, F.; Sunde, S.; Ratvik, A. P.; Holmin, S.; Gustavsson, J.; Afvander, Å.; Zimmerman, E.; Åkre, T., The durability of the thermally decomposed IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coated titanium anode in a sulfate solution. *Corros. Sci.* **2019**, *150*, 76-90.
273. Lamibrac, A.; Maranzana, G.; Lottin, O.; Dillet, J.; Mainka, J.; Didierjean, S.; Thomas, A.; Moyne, C., Experimental characterization of internal currents during the start-up of a proton exchange membrane fuel cell. *J. Power Sources* **2011**, *196* (22), 9451-9458.
274. Abbou, S.; Dillet, J.; Spornjak, D.; Mukundan, R.; Fairweather, J. D.; Borup, R. L.; Maranzana, G.; Didierjean, S.; Lottin, O., Time evolution of local potentials during PEM fuel cell operation with dead-ended anode. *ECS Trans.* **2013**, *58* (1), 1631-1642.
275. Abbou, S.; Dillet, J.; Spornjak, D.; Mukundan, R.; Borup, R. L.; Maranzana, G.; Lottin, O., High potential excursions during PEM fuel cell operation with dead-ended anode. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (10), F1212-F1220.
276. Grigoriev, S. A.; Dzhus, K. A.; Bessarabov, D. G.; Millet, P., Failure of PEM water electrolysis cells: Case study involving anode dissolution and membrane thinning. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39* (35), 20440-20446.
277. Alia, S. M.; Ha, M.-A.; Anderson, G. C.; Ngo, C.; Pylypenko, S.; Larsen, R. E., Iridium and Iridium Oxide Performance in Electrolysis and Resolving Half- and Single-Cell Test Differences. *Meeting Abstracts* **2019**, *MA2019-01* (29), 1441-1441.
278. Sham, T. K.; Lazarus, M. S., X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies of clean and hydrated TiO<sub>2</sub> (rutile) surfaces. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *68* (2), 426-432.
279. Kroschel, M.; Bonakdarpour, A.; Hong Kwan, J. T.; Strasser, P.; Wilkinson, D. P., Analysis of oxygen evolving catalyst coated membranes with different current collectors using a new modified rotating disk electrode technique. *Electrochim. Acta* **2019**, *317*, 722-736.



## Résumé

Cette thèse porte sur l'étude et le développement d'électrocatalyseurs à base d'iridium pour la réaction de dégagement de dioxygène (OER) dans les électrolyseurs à membrane échangeuse de protons. En raison de la dégradation marquée des électrocatalyseurs en conditions OER, nous nous sommes particulièrement intéressés à la recherche d'un compromis optimal entre activité catalytique et stabilité. Différents électrocatalyseurs (supportés sur noir de carbone, supportés sur oxydes métalliques dopés et non-supportés) ont été synthétisés et caractérisés par des méthodes électrochimiques et physico-chimiques, notamment par spectroscopie photoélectronique X, microscopie électronique en transmission à localisation identique et spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif. Les électrocatalyseurs supportés sont les moins stables en conditions OER, notamment du fait de l'agglomération, la coalescence, la dissolution et le détachement des nanoparticules d'oxyde d'iridium. Ces deux derniers mécanismes de dégradation sont exacerbés par la corrosion des supports carbonés et la dissolution des éléments composant les supports oxydes métalliques dopés. Les électrocatalyseurs non-supportés offrent ainsi le meilleur compromis entre activité et stabilité. Les degrés d'oxydation Ir(III) et Ir(V) ont été identifiés comme les plus actifs pour l'OER en électrolyte acide tandis que l'oxyde Ir(IV) est le plus stable, l'espèce la moins stable étant l'iridium métallique Ir(0). La dégradation des couches catalytiques en cellule d'électrolyse PEM ne semble impacter que très peu les performances globales d'électrolyse par rapport à la dégradation des collecteurs de courant.

**Mots clés :** Electrolyseur à Membrane Echangeuse de Protons, Electrolyse de l'Eau, Electrocatalyseurs, Nanoparticules, Iridium, Dioxyde d'iridium, Réaction d'Evolution de l'Oxygène.

## Abstract

This thesis focuses on the study and the development of iridium-based electrocatalysts for the oxygen evolution reaction (OER) in proton exchange membrane water electrolyzers. This work investigates in particular electrocatalyst degradation phenomena and aims at reaching an optimal OER activity-stability ratio. Various electrocatalysts (supported on high-surface area carbon, supported on doped-metal oxides and unsupported) have been synthesized and characterized by electrochemical and physico-chemical methods such as X-ray photoelectron spectroscopy, identical-location transmission electron microscopy and inductively coupled plasma mass spectrometry. Supported electrocatalysts feature stability limitations in OER conditions as revealed by agglomeration, coalescence, dissolution, and detachment of iridium oxide nanoparticles, these last two degradation mechanisms being amplified by corrosion of the carbon supports and dissolution of the elements composing the doped metal oxide supports. Unsupported electrocatalysts currently represent the best compromise between OER activity and stability. Ir(III) and Ir(V) oxides were shown to be the most active towards the OER while Ir(IV) oxide is the most stable, the least stable species being metallic iridium Ir(0). In real PEM water electrolyzers, the global electrolysis performance seems to be less impacted by the degradation of catalytic layers than the degradation of current collectors.

**Keywords:** Proton Exchange Membrane Water Electrolyzer, Water Electrolysis, Electrocatalysts, Nanoparticles, Iridium, Iridium Oxide, Oxygen Evolution Reaction.

