Catalyseurs sans platine à base de cryogels de carbone pour la réaction de réduction de l'oxygène dans les PEMFC

Camille Roiron

▶ **To cite this version:**

Camille Roiron. Catalyseurs sans platine à base de cryogels de carbone pour la réaction de réduction de l'oxygène dans les PEMFC. Génie des procédés. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2021. Français. NNT : 2021GRALI082 . tel-03513064

HAL Id: tel-03513064
https://theses.hal.science/tel-03513064

Submitted on 5 Jan 2022

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Camille ROIRON

Thèse dirigée par **Jean-Pierre SIMONATO, CEA**

préparée au sein du **Laboratoire des Composants de PEMFC du CEA LITEN**
dans **l'École Doctorale I-MEP2**

Catalyseurs sans platine à base de cryogels de carbone pour la réaction de réduction de l'oxygène dans les PEMFC

Thèse soutenue publiquement le **18 octobre 2021**,
devant le jury composé de :

Monsieur Frédéric JAOUEN
Directeur de recherche, Université de Montpellier, Rapporteur

Madame Nathalie JOB
Professeur, Université de Liège, Rapportrice

Madame Laetitia DUBAU
Directrice de recherche, Université Grenoble Alpes, Examinatrice

Monsieur Bruno JOUSSELME
Directeur de recherche, CEA Saclay, Examinateur

Monsieur Marian CHATENET
Professeur, Université Grenoble Alpes, Président du jury

Monsieur Jean-Pierre SIMONATO
Directeur de recherche, CEA Grenoble, Directeur de Thèse

"Je ne suis pas expert(e) du sujet mais ..."
-Tout(e) bon(ne) expert(e)

REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ces travaux et pour les discussions intéressantes que nous avons pu avoir durant la soutenance. Un merci tout particulier à Laetitia Dubau et Bruno Jousselme qui m'ont ouvert les portes de leur labo dans des moments clés de doute. J'ai pu trouver chez vous une expertise technique et un soutien humain qui ont été fondamentaux dans la poursuite des travaux. Merci à mes pas moins de 4 encadrants qui m'ont accompagnée et soutenue sans jamais interférer les uns avec les autres. Je voudrais vous remercier pour avoir écrit ce sujet et me l'avoir confié car il m'a passionnée pendant ces trois ans. Les encouragements de Pierre-André, le calme de Marie, l'exigence de Jean-Pierre et l'inspiration de Caroline, voilà comment je résumerais mon expérience auprès de vous.

Je souhaiterais remercier tout particulièrement Caroline pour sa présence sur le plan scientifique et humain. Tu as été une inspiration et une aide précieuse pendant ces trois années. Tes conseils, ton écoute et tes encouragements ont été inestimables.

Je suis également reconnaissante envers Adina, Vincent et Bertrand de l'équipe Solhycat où j'ai fait mon stage de master. Votre approche de la science et votre vision du métier de chercheur m'ont données envie de poursuivre en thèse, un choix que je n'ai pas regretté un seul instant.

La thèse est un exercice solitaire mais impossible sans le soutien des autres. Je remercie donc Olivier Sicardy et Anass Benayad avec qui j'ai beaucoup appris sur les techniques de DRX et d'XPS respectivement. Merci à Lucie qui est arrivée à point nommé pour la réalisation des dernières caractérisations avec sérieux et curiosité. Merci à Pierre CTF pour avoir mis un terme à l'attente du four NH_3 par son intervention divine. Merci aux 3 fées de la pile : Clémence M, pour la réalisation des AME divas, Thomas C, pour le mode d'emploi des assemblages et du banc, merci pour ta disponibilité et ta clarté et enfin Florian, pour avoir été ma bouée de sauvetage quand je me noyais encore plus que mes piles dans les protocoles de mesure. Merci enfin à Arnaud d'avoir pris le temps de répondre à mes (trop) nombreuses questions sur les courbes de pol et EIS obtenues.

Merci à Dominique et Fred pour leur compagnie et les discussions intéressantes durant les longues heures de caractérisation électrochimiques.

Si l'ambiance fluctue dans un laboratoire, il y a des choses qui n'ont pas variées au LCP ces trois dernières années, les grands principes de Samira sur la mode et la vie, le faux cynisme de Denis, les tacles de Thomas D, la bienveillance de Jeff, le regard unique sur la vie d'Augustin, la politesse de Vlad et la discrétion de Christine au milieu de ce monde agité. Comme dit le grand poète Tremblay je vous souhaite à tous « Bon vent ! ».

Un immense merci à Maribel ! Quelle rencontre et quelle chance nous avons eue d'être dans le même bureau. Tant de galères partagées et de frustrations évacuées ensemble dans la bonne humeur dans la pièce 346 avec deux principes : ordre et ponctualité !

Les experts, votre aide a été si précieuse. Sur le plan scientifique, parce que vous êtes brillants, mais aussi moral, parce que vous êtes complètement fous et que vous côtoyer chaque jour m'a remplie de joie. Les Clémence qui sont capables de spiraler dans la folie en une après-midi et les Flo sur qui on peut toujours compter tant qu'on ne leur demande pas de trop sociabiliser. A mon Flo préféré, un merci tout spécial, pour le soutien au quotidien, le risotto en fin de rédaction, les relectures avisées du chapitre pile, les cours de ski de fond ... J'arrête là ! Merci aux copines de l'athlé et à notre coach grâce à qui j'ai pu faire rimer rédaction avec Décathlon, aux belles rencontres faites durant ces 8 années d'études qui touchent à leur fin.

Merci enfin à ma famille, pour votre soutien et votre amour inconditionnels.

Sommaire

Introduction **1**

1 Etat de l'art **3**

1.1 Piles à combustible à membrane échangeuse de protons . . . 3

1.1.1 La PEMFC dans le paysage du stockage de l'énergie pour l'automobile . . . 3

1.1.2 Les différents types de piles à combustible . . . 5

1.1.3 Principe de fonctionnement des PEMFC . . . 7

1.1.4 Limites au développement de la technologie . . . 12

1.2 Catalyseurs sans Pt pour PEMFC . . . 15

1.2.1 Les différents types de catalyseurs envisagés . . . 15

1.2.2 Enjeux des catalyseurs Fe-N-C . . . 17

1.2.3 Formation, identification et quantification des sites Fe-N-C . . . 19

1.2.4 Voies d'élaboration de catalyseurs Fe-N-C étudiées . . . 21

1.3 Aérogels, cryogels et xérogels de carbone . . . 29

1.3.1 Synthèses d'aérogels de carbone standards . . . 30

1.3.2 Dopage en azote d'aérogels de carbone . . . 38

1.3.3 Dopage métallique d'aérogels de carbone . . . 41

1.3.4 Méthodes de séchage et de pyrolyse . . . 42

2 Synthèse et caractérisation de catalyseurs Fe-N-C à base de cryogel de carbone **67**

2.1 Protocole de synthèse des cryogels de carbone Fe-N-C . . . 67

2.1.1 Synthèse d'hydrogel . . . 68

2.1.2 Séchage par lyophilisation . . . 69

2.1.3 Traitement thermique sous atmosphère inerte . . . 70

2.2 Obtention d'hydrogels monolithiques homogènes . . . 71

2.2.1 Rôle des sels inorganiques . . . 71

2.2.2 Effet du pH sur la gélification . . . 72

2.3 Contrôle de la cinétique de gélification . . . 73

2.3.1 Temps de gélification . . . 73

2.3.2 Concentration des espèces . . . 74

2.4 Caractérisation de la structure des cryogels . . . 75

2.4.1 Diffraction des rayons X . . . 75

2.4.2 Adsorption d'azote à 77K . . . 78

2.4.3 Spectroscopie Raman . . . 80

2.4.4 Analyse élémentaire C, H, N, S . . . 81

2.4.5 Microscopie électronique à balayage . . . 81

2.5 Détermination des propriétés électrocatalytiques des matériaux . . . 81
2.5.1 Activité catalytique en électrolyte liquide . . . 82
2.5.2 Activité catalytique en cellule de petite surface . . . 85

3 Cryogels de carbone azotés comme catalyseurs Fe-N-C à partir de nitrate de fer 93
3.1 Optimisation de l'intégration d'azote dans la structure du cryogel . . . 93
3.1.1 Effet du ratio mélamine/résorcinol en l'absence de fer . . . 93
3.1.2 Effet du ratio mélamine/resorcinol avec du nitrate de fer . . . 96
3.2 Rôle du fer lors de l'étape de traitement thermique . . . 99
3.2.1 Graphitisation de la structure carbonée . . . 100
3.2.2 Impact de la quantité de fer sur la structure et l'activité . . . 104
3.3 Hydrogels diphasiques et porosité hiérarchique . . . 108
3.3.1 Formation des deux phases . . . 108
3.3.2 Comparaison des deux phases . . . 112
3.4 Effet de la température et de l'atmosphère de recuit . . . 117
3.4.1 Température de traitement thermique sous argon . . . 117
3.4.2 Pyrolyse sous atmosphère réductrice . . . 122
3.5 Conclusions sur les matériaux contenant du nitrate de fer . . . 127

4 Catalyseurs à base de cryogels de carbone contenant des macrocycles azotés 131
4.1 Rôle de la mélamine en présence de macrocycles azotés . . . 132
4.1.1 Importance de la structure mixte résorcinol-mélamine . . . 132
4.1.2 Mode de formation des sites actifs FeN_4 . . . 134
4.2 Optimisation de l'activité catalytique . . . 137
4.2.1 Effet de la quantité de macrocycle sur la structure carbonée . . . 138
4.2.2 Influence de la quantité de macrocycle sur les performances . . . 139
4.3 Comparaison de l'effet de différents macrocycles azotés de fer sur l'activité catalytique 141
4.3.1 Choix des macrocycles utilisés . . . 141
4.3.2 Effets sur l'activité catalytique . . . 143
4.4 Conclusions sur l'effet de la nature du précurseur de fer : Nitrate vs Macrocycles . . . 145

5 Intégration en monocellule des catalyseurs Fe-N-C synthétisés 151
5.1 Méthodes de caractérisation des assemblages membrane électrode (AME) . . . 152
5.1.1 Voltamperométrie cyclique et courbes de polarisation . . . 153
5.1.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique . . . 155
5.2 Effet du type et de la quantité de ionomère utilisé . . . 157
5.2.1 Impact de la masse équivalente du ionomère . . . 157
5.2.2 Influence du ratio Ionomère/Catalyseur (I/C) . . . 159
5.3 Performances des différents catalyseurs Fe-N-C intégrés en couche épaisse . . . 162
5.3.1 Comparaison des activités en RDE et PEMFC . . . 163
5.3.2 Rôle de l'épaisseur de couche et comparaison à un catalyseur Pt/C . . . 166

Conclusions et perspectives 171

Liste d'abréviations

AEMFC	Anion Exchange Membrane Fuel-Cell / Pile à combustible à membrane échangeuse d'anions
AME	Assemblage Membrane Electrode
BEV	Battery Electrical Vehicle / Véhicule électrique à batterie
C_{dl}	Capacité de double couche électrochimique
CV	Cyclic Voltametry / Voltamperométrie cyclique
DMF	Diméthylformamide
DMFC	Direct Methanol Fuel-Cell / Pile à combustible à méthanol direct
EW	Equivalent Weight / Masse équivalente
FCEV	Fuel-Cell Electrical Vehicle / Véhicule électrique à pile à combustible
GDL	Gas Diffusion Layer / Couche de diffusion des gaz
HR	Humidité Relative
MCFC	Molten Carbonate Fuel-Cell / Pile à combustible à carbonate fondu
ORR	Oxygen Reduction Reaction / Réaction de réduction de l'oxygène
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel-Cell / Pile à combustible à membrane échangeuse de protons
PFSA	Perfluorosulfonic Acid / Acide perfluorosulfonique
R_{H+}	Résistance protonique
R_{HF}	Résistance haute fréquence
RDE	Rotating Disk Electrode / Electrode tournante à disque
RRDE	Rotating Ring-Disk Electrode / Electrode tournante disque-anneau
SOFC	Solid Oxide Fuel-Cell / Pile à combustible à oxydes solides
TOF	Turn-Over Frequency / Fréquence de réaction d'un catalyseur

Introduction

Dans le cadre de la transition énergétique, de nombreuses alternatives décarbonées sont recherchées pour la mobilité individuelle. Bien que l'énergie parfaite en terme d'impact environnemental soit celle que l'on n'utilise pas, la dynamique actuelle du progrès vise à trouver des solutions énergétiques adaptées à la mobilité qui soient faiblement émettrices en gaz à effet de serre. La course effrénée vers un stockage de l'énergie propre voit alors s'affronter deux candidates principales : les batteries et les piles à combustible. Si les technologies de batteries telle que le Lithium-ion sont plus matures que les piles à combustibles, l'hydrogène possède une densité d'énergie prometteuse pour une augmentation de l'autonomie des véhicules (33 kWh/kg). Ces deux familles de technologies ont des avantages et des contraintes qui leurs sont inhérents mais présentent des verrous technologiques que la recherche actuelle s'attache à lever. En l'occurence, les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit visent à réduire la dépendance de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) vis à vis du platine. Le combustible de la PEMFC est l'hydrogène qui est consommé à l'anode. Il est oxydé en protons qui traversent la membrane pour atteindre la cathode et former de l'eau par réduction de l'oxygène. Le platine est utilisé comme catalyseur aux deux électrodes. Ce métal rare est problématique sur le plan géopolitique par sa rareté, sur le plan écologique par son mode d'extraction et sur le plan financier par son impact sur le coût total de la PEMFC.

Le platine catalyse les deux réactions permettant l'échange d'électrons que sont l'oxydation de l'hydrogène (HOR pour Hydrogen Oxydation Reaction) à l'anode et la réduction de l'oxygène (ORR pour Oxygen Reduction Reaction) à la cathode. La quantité de platine nécessaire à la cathode est particulièrement critique et l'élaboration d'une alternative fait donc l'objet de recherches intenses. L'utilisation du platine a d'abord été optimisée pour réduire significativement les chargements nécessaires. Pour diminuer encore la dépendance à ce métal, des sites actifs n'impliquant pas de métaux nobles sont étudiés. Depuis le début des années 2000, les sites actifs de type Fe-N-C sont identifiés comme la meilleure alternative au platine. Ces dix dernières années, plusieurs stratégies de synthèse ont permis de former des matériaux dits "Fe-N-C" avec une bonne activité catalytique. Cependant, ils présentent tous une activité volumique nettement inférieure à celle du platine. Des électrodes épaisses sont alors nécessaires pour obtenir des performances satisfaisantes. Or, pour un fonctionnement optimal, les espèces réactives doivent pouvoir circuler au sein du matériau catalytique ce qui est une contrainte majeure pour les électrodes épaisses. Les matériaux sans platine fabriqués doivent donc présenter des réseaux de diffusion efficaces.

Dans ce cadre, ces travaux de thèse sont effectués au CEA de Grenoble au sein du Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles (LITEN). Ils visent à mettre en place une nouvelle méthode de synthèse de catalyseurs Fe-N-C avec une grande densité de sites actifs présentant un réseau de porosité adapté à la diffusion des espèces réactives pour l'ORR. De plus, afin d'être une alternative viable à l'utilisation du platine, les matériaux doivent être facilement fabriqués en grande quantité et

peu coûteux.
Les matériaux à base d'hydrogels organiques sont connus pour leur porosité maitrisable en fonction des paramètres de synthèse. Ici, le protocole de synthèse d'hydrogel est modifié afin d'intégrer des atomes d'azote et des atomes de fer. Les hydrogels obtenus sont séchés et traités thermiquement pour obtenir des matériaux contenant des sites Fe-N-C. L'étude paramétrique de ces synthèses a permis d'obtenir une grande variété de matériaux qui sont caractérisés pour leurs propriétés structurelles et catalytiques.
Le premier chapitre de ce manuscrit vise à présenter le cadre bibliographique dans lequel s'inscrit le travail des chapitres suivants. Elle commence par une présentation des différents systèmes de stockage de l'électricité pour la mobilité puis des caractéristiques propres à la PEMFC. Le domaine d'étude des catalyseurs de type Fe-N-C est ensuite développé afin d'identifier les verrous et les opportunités qui lui sont liés. Enfin, la revue des connaissances sur les matériaux issus d'hydrogels organiques permet de poser les bases de la synthèse développée dans les parties suivantes.
Le chapitre 2 décrit le protocole de synthèse développé et éclaire sur les premiers paramètres d'optimisation des structures formées pour la catalyse de l'ORR. Les méthodes de caractérisation utilisées sont également présentées dans cette partie afin de faciliter la lecture des chapitres suivants.
Les chapitres 3 et 4 décrivent et analysent les résultats obtenus pour des matériaux fabriqués à partir de deux précurseurs de fer différents en utilisant la méthode décrite dans le chapitre 2. Le premier précurseur est le nitrate de fer. Introduit dés la synthèse d'hydrogel, il joue un rôle majeur dans la transformation de la structure organique en structure carbonée lors du traitement thermique. Avec le second type de précurseur utilisé, le fer est présent sous forme coordonnée dans des structures de type macrocycles azotés. Les interactions entre le fer et la structure carbonée du gel sont alors modifiées par l'environnement chimique du fer qui est propre au macrocycle utilisé. Des caractérisations morphologiques et chimiques sont effectuées pour comprendre les différences de performances électrochimiques observées.
Enfin, le chapitre 5 vise à présenter les travaux effectués pour l'intégration des catalyseurs fabriqués dans une PEMFC en étudiant les contraintes propres à l'utilisation d'électrodes épaisses. Des catalyseurs issus des deux précurseurs de fer sont comparés. Un lien est effectué entre leur activité mesurée en électrolyte liquide et en PEMFC.

Chapitre 1

Etat de l'art

1.1 Piles à combustible à membrane échangeuse de protons

La pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC pour Proton Exchange Membrane Fuel Cell) est une technologie permettant la transformation de l'énergie chimique de l'hydrogène en énergie électrique par un processus électrochimique. La première réalisation d'une pile à combustible date des années 1830 mais son utilisation comme générateur de puissance n'a été envisagée que dans les années 1950. Le principe général de toutes les piles à combustible est l'oxydation d'un combustible à une anode et la réduction d'un comburant sur une cathode. Les électrons libérés à l'anode sont récupérés à la cathode via le circuit électrique créant ainsi un courant. Le transfert d'ions via un électrolyte permet d'assurer la neutralité électronique en tout point de la cellule électrochimique ainsi formée.
Le système PEMFC est parmi les plus prometteurs pour les futurs moyens de transport légers en substitution des moteurs thermiques qui représentent aujourd'hui la vaste majorité des véhicules vendus. Si cette technologie présente de nombreux avantages, son expansion est aujourd'hui freinée par le manque de maturité de la technologie et le besoin d'un système d'approvisionnement en hydrogène performant [1]. Les verrous économiques et technologiques font l'objet de nombreuses recherches dans lesquelles ce travail s'inscrit. Les contraintes liées à la production et l'approvisionnement en hydrogène pourront être levées quand la technologie sera viable économiquement pour une production de masse. Cette première partie de bibliographie vise à décrire certains verrous identifiés et à présenter l'état de l'art des différentes solutions envisagées.

1.1.1 La PEMFC dans le paysage du stockage de l'énergie pour l'automobile

En 2017, 18% des émissions de CO_2 humaines étaient dues au transport routier [2]. La réduction des émissions globales de CO_2 doit donc passer par une alternative décarbonée pour le transport. Le marché des voitures électrique connait une forte croissance qui devrait se poursuivre dans les prochaines décennies comme le montre la Figure 1.1. Cette expansion se fera au dépend de la technologie thermique qui domine le marché actuel [3].

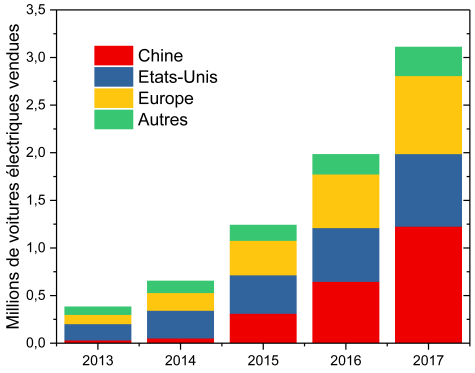


FIGURE 1.1 – Nombre de véhicules électriques en circulation dans les pays sélectionnés entre 2013 et 2017 [4].

La génération d'électricité peut se faire de différentes manières selon les types de véhicules électriques. Les véhicules électriques à batterie (BEV pour Battery Electrical Vehicule) sont les plus développés actuellement. Dans ces systèmes, l'énergie électrique est stockée sous forme chimique dans une batterie Lithium-ion au cours d'une phase de charge. Outre la fabrication du système, le carbone émis pour un kilomètre effectué ne dépend que de la manière dont l'électricité est produite.
Les véhicules électriques à pile à combustible (FCEV pour Fuel Cell Electrical Vehicule) sont une technologie moins mature avec seulement quelques modèles sur le marché à ce jour [5–8] mais une augmentation des ventes est prévue par les différentes instances internationales (Figure 1.2).

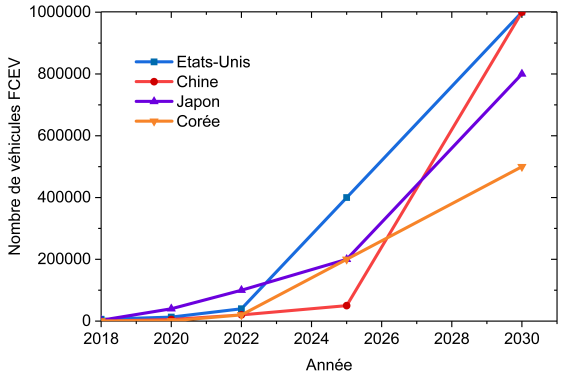


FIGURE 1.2 – Objectif de vente de véhicules FCEV pour les différentes instances nationales sélectionnées 2018-2030 [9].

Dans ces systèmes, l'énergie est stockée sous forme d'hydrogène dans le véhicule et la pile à combustible convertie l'hydrogène en électricité en fonction de la demande de puissance. Une fois le système installé, les émissions de CO_2 par kilomètre parcouru dépendent uniquement du mode de production de l'hydrogène. La densité d'énergie contenue dans les systèmes Lithium-ion est inférieure à celle des piles à combustible et cela devrait rester ainsi avec les futures avancées des deux technologies [1]. Ainsi, l'autonomie des BEV est inférieure à celle qui peut être atteinte avec les FCEV. Cependant, la technologie des BEV est plus mature et occupe déjà une partie non négligeable du marché des véhicules légers [4]. Les FCEV peuvent atteindre des puissances plus importantes adaptées à des véhicules lourds ou pour des grands trajets. Le temps de charge des BEV est une contrainte importante qui n'existe pas pour les FCEV car un réservoir d'hydrogène est rempli en quelques minutes. Cependant, il est envisageable que

les deux technologies BEV et FCEV coexistent sur le marché pour les différentes applications et que des véhicules hybrides soient développés. Dans le cas des véhicules hybrides, le système pile à combustible est utilisé comme prolongateur d'autonomie. Il permet une recharge rapide et propose donc finalement un usage proche de celui des véhicules thermiques [10]. Ainsi, le système PEMFC permet de recharger la batterie pendant le fonctionnement de celle-ci. Les deux types de véhicules bas carbone sont donc amenés à se développer en parallèle grâce aux innovations technologiques qui vont leur permettre de rivaliser avec les véhicules thermiques.

1.1.2 Les différents types de piles à combustible

Il existe de nombreux types de piles à combustible qui diffèrent par les réactifs utilisés ainsi que le type d'électrolyte. Le Tableau 1.1 décrit les principales technologies de pile à combustible et l'application pour laquelle elles sont adaptées. En effet, les différences de composants entrainent des différences de conditions de fonctionnement et donc d'applications industrielles appropriées.

Tableau 1.1 – Différents types de piles à combustible.

Sigle	1/2 Réactions	Electrolyte	Applications
PEMFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	Polymère protonique	Transport
SOFC	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$	Céramique	Stationnaire
AEMFC	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	Polymère anionique	Transport
DMFC	$\frac{1}{3}CH_3OH + \frac{1}{3}H_2O \rightarrow \frac{1}{3}CO2 + 2H^+ + 2e^-$ $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	Polymère protonique	Transport
MCFC	$2H_2 + 2CO_3^{2-} \rightarrow 2H_2O + 2CO_2 + 4e^-$ $O_2 + 2CO_2 + 4e^- \rightarrow 2CO_3^{2-}$	Céramique carbonate fondu	Stationnaire

Piles à combustible pour le stockage stationnaire : SOFC et MCFC

Les piles à combustible à oxydes solides (SOFC pour Solid Oxyde Fuell Cell) fonctionnent avec un électrolyte en céramique [11]. Les ions superoxydes diffusent à travers cette membrane solide mais seulement à des températures supérieures à 700 °C. Un fonctionnement à très haute température permet une cinétique très rapide de réaction sur les deux électrodes avec des catalyseurs sans métaux nobles [11]. La montée en température nécessaire est très longue et empêche l'utilisation de cette technologies pour des technologies nécessitant des cycles d'arrêt/démarrage rapides. De plus, les céramiques rendent le système trop lourd pour les applications de mobilité. En revanche, cette technologie est très étudiée pour des applications stationnaires de stockage de l'énergie. En effet, les systèmes SOFC peuvent être réversibles et ainsi permettre de transformer un surplus d'électricité en hydrogène pour être stocké à grande échelle et réutilisé à la demande [12].
Les piles à combustible à carbonate fondu (MCFC pour Molten Carbonate Fuel Cell) fonctionnent également à haute température et sont donc appropriées pour des applications stationnaires. Ce sont les ions carbonates qui servent de porteurs de charge dans l'électrolyte [13]. Pour assurer leur transport, l'électrolyte est composé d'un mélange eutectique de carbonates de lithium, potassium ou sodium. L'électrolyte est à l'état liquide à la température de fonctionnement du système. Il est donc inclus dans une matrice solide pour assurer la tenue mécanique de l'ensemble [14].

Piles à combustible pour les applications mobiles : PEMFC, AEMFC et DMFC

Pour les applications de transport, un fonctionnement à basse température et une grande densité massique de puissance sont nécessaires. Afin d'obtenir un système léger, les électrolytes polymères avec des grands coefficients de diffusion sont utilisés. A basse température, les catalyseurs utilisés aux électrodes doivent être très performants. Les piles à combustible à membrane échange d'anions (AEMFC) et de protons (PEMFC) fonctionnent respectivement en milieu basique et acide. Ainsi, les membranes utilisées sont différentes. Les membranes échangeuses de protons les plus utilisées sont à base d'acide perfluorosulfoniques (PFSA pour perfluorosulfonic acid). Le Nafion® dont la structure est présentée sur la Figure 1.3 est le PFSA le plus utilisé dans les PEMFC.

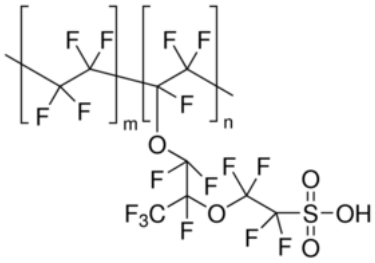


FIGURE 1.3 – Structure moléculaire du Nafion®.

Ce polymère fluoré muni de groupements sulfonés est résistant thermiquement et chimiquement dans les conditions de fonctionnement de la PEMFC. Il a un grand coefficient de diffusion des protons pour des températures inférieures à 100 °C ce qui permet un fonctionnement à basse température. Un équivalent en milieu alcalin est requis pour développer les AEMFC [15]. Cependant, la diffusion des ions hydroxydes est plus complexe que celle des protons et des membranes performantes n'ont émergé que récemment [16–19]. Les systèmes AEMFC voient leurs performances progresser rapidement [20, 21]. Sur la Figure 1.4, une cellule d'AEMFC est réalisée avec un catalyseur sans platine [22]. Les mécanismes réactionnels sont différents dans les deux systèmes et les catalyseurs performants ne sont donc pas les mêmes. Notamment, en milieu alcalin des catalyseurs non-nobles peuvent être utilisés à la cathode sans perte importante de performance [23, 24]. Cependant, la réaction à l'anode qui est très rapide en milieu acide est plus lente en milieu basique où des catalyseurs non-nobles doivent être utilisés avec de forts chargements [25]. En revanche, le fonctionnement en milieu basique augmente la durabilité des catalyseurs à base de carbone et de métaux non-nobles par rapport au milieu acide. La recherche de catalyseurs non-nobles se fait en parallèle pour ces deux technologies car certains sont plus performants en milieu acide et d'autres en milieu basique [26].

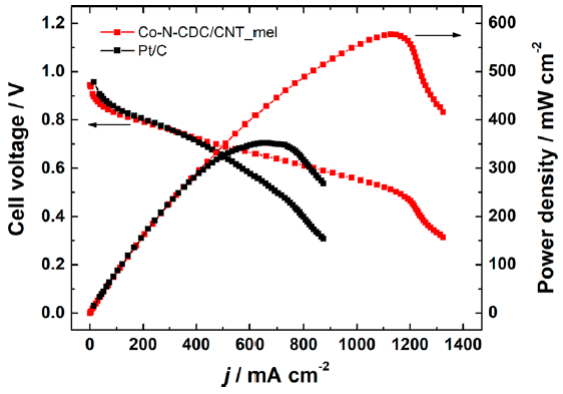


FIGURE 1.4 – Courbe de polarisation et de densité de puissance d'une AEMFC avec une membrane échangeuse d'anions HMT-PMBI à 60 °C [22].

Les piles à combustible au méthanol direct (DMFC pour Direct Methanol Fuel Cell) font partie de la famille des PEMFC, elles fonctionnent en milieu acide et les membranes à base de PFSA peuvent donc être utilisées [27]. Cependant, les membranes en PFSA laissent passer une partie du méthanol de l'anode vers la cathode ce qui limite le rendement. Des membranes plus adaptées sont développées pour les DMFC mais avec une durée de vie limitée par rapport à celle des PFSA en milieu acide [28, 29]. Le méthanol utilisé dans les DMFC peut être facilement stocké à l'état liquide contrairement à l'hydrogène qui doit être compressé ou adsorbé dans des structures poreuses via des étapes intermédiaires coûteuses en énergie [30]. Le méthanol peut être produit à partir de biomasse de façon renouvelable [31, 32].

1.1.3 Principe de fonctionnement des PEMFC

Une cellule unitaire de PEMFC est composée de deux électrodes séparées par une membrane sélective aux protons. Le cœur de pile composé des trois éléments, anode-membrane-cathode est appelé assemblage membrane électrode (AME). L'AME doit être intégré dans un système permettant la récupération du courant produit ainsi que l'approvisionnement en réactifs (H_2 et O_2). Ces fonctions sont assurées par les couches de diffusion des gaz (GDL pour Gaz Diffusion Layer) et les plaques bipolaires récupératrices de courant. A l'anode, l'hydrogène est amené via les canaux de la plaque bipolaire au contact du catalyseur déposé en contact avec la GDL. Une fois sur le catalyseur, l'hydrogène est oxydé, ($\mathrm{H_2} \rightarrow 2\mathrm{H^+} + 2\mathrm{e^-}$) les électrons libérés sont transportés par les plaques bipolaires et les protons traversent la membrane pour atteindre la cathode. L'oxygène amené par les canaux de la deuxième plaque bipolaire est réduit au contact du catalyseur déposé sur la cathode en présence des protons qui ont traversé la membrane. La réaction de réduction de l'oxygène ($\frac{1}{2}\mathrm{O_2} + 2\mathrm{H^+} + 2\mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{H_2O}$) utilise les électrons libérés à l'anode pour former de l'eau. Les gaz réactifs utilisés sont humidifiés pour permettre une hydratation constante de la membrane pour assurer une bonne conductivité protonique. La Figure 1.5 représente une cellule unitaire de PEMFC.

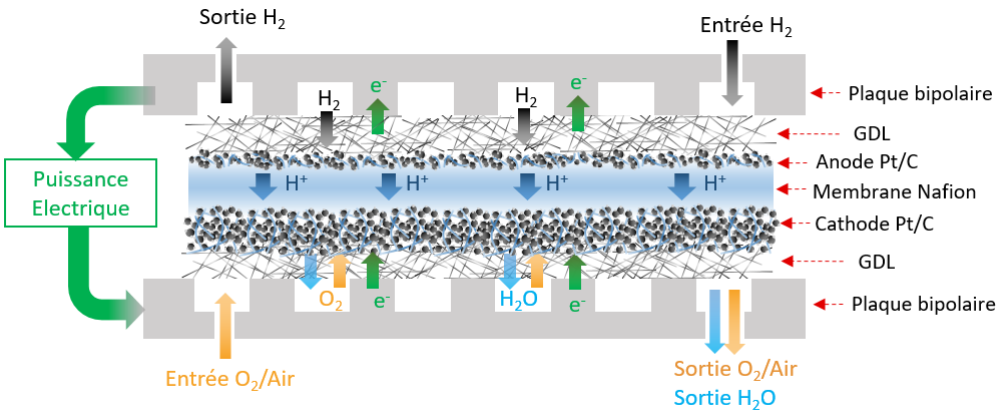


FIGURE 1.5 – Schéma d'un cellule unitaire de PEMFC avec la technologie actuelle à base de platine à l'anode et à la cathode.

Pour obtenir de grandes puissances, les cellules unitaires sont empilées dans un assemblage appelé stack. Ainsi, chaque plaque bipolaire alimente une anode d'un côté et une cathode de l'autre côté. Les cellules sont placées en série électriquement, la tension et donc la puissance du stack sont alors proportionnelles au nombre de cellules.
Dans les conditions standards (25 °C, 1 bar) le potentiel thermodynamique de la réaction E°= 1,23 V. Dans les conditions de fonctionnement de la PEMFC, le potentiel thermodynamique réel est inférieur [33]. Des surtensions dues à la cinétique sont mesurées dans les systèmes réels par rapport aux potentiels thermodynamiques. Des catalyseurs performants sont donc nécessaires pour optimiser les cinétiques de réaction et se rapprocher du potentiel thermodynamique pour maximiser la puissance produite. Les courbes de polarisation permettent de caractériser les performances d'un système PEMFC. Ce sont des courbes intensité-potentiel qui permettent de déterminer la surtension pour les différentes valeurs du courant. Les surtensions traduisent des résistances au fonctionnement du systèmes qui sont d'origines diverses. L'importance des différents phénomène varie en fonction du courant auquel on se place. Sur la Figure 1.6 sont représentés les effets de chaque phénomène sur la courbe de polarisation. Les différentes résistances traduisent la diminution du rendement de la cellule.

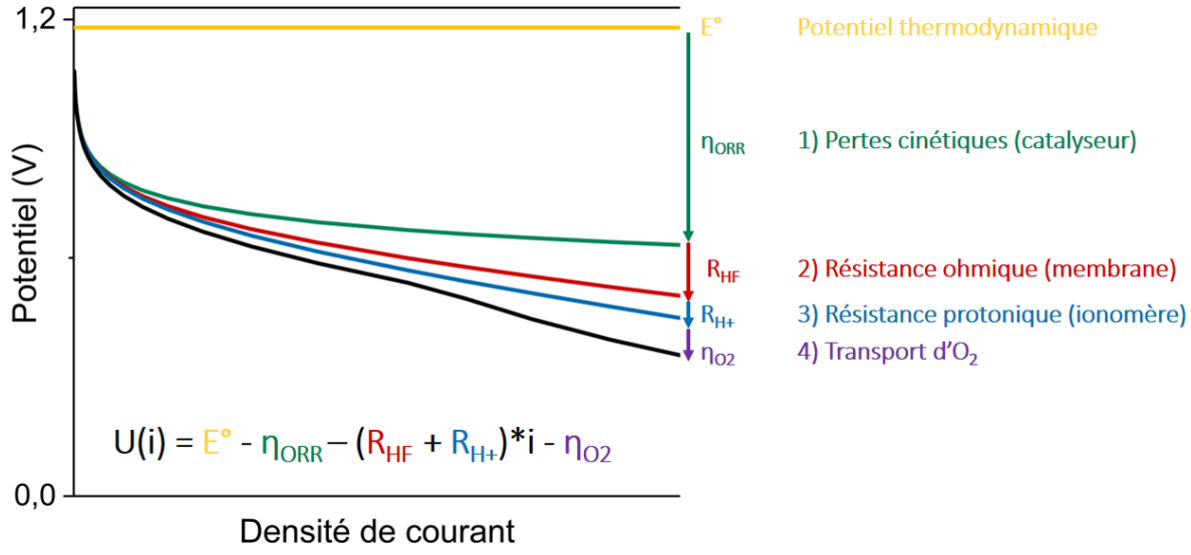


FIGURE 1.6 – Influence des paramètres cinétiques et de diffusion sur la surtension de la cellule.

L'efficacité du système est donc conditionnée par 1) les activités des deux catalyseurs, 2) la conductivité électronique des interfaces membrane-électrode et électrode-plaques bipolaires, 3) la conductivité protonique de la couche active et 4) la bonne diffusion des gaz dans les électrodes et les canaux.
Le système PEMFC est donc un système complexe de plusieurs composants qui doivent tous être optimisés pour obtenir une puissance de fonctionnement importante. Les mécanismes qui influent sur les différentes résistances au niveau de la cathode sont présentés ici.

1) Couches catalytiques

Les catalyseurs permettent de modifier la cinétique de réaction. A un site actif donné correspond une cinétique de réaction caractérisée par le TOF pour Turn Over Frequency qui s'exprime en nombre d'électron échangé par unité de temps et par site. La surtension cinétique peut donc être diminuée de deux manières : en augmentant l'activité propre des sites présents ou en augmentant leur nombre dans la couche active. Pour que les sites actifs soient utilisés, ils doivent être au contact d'un point triple électron, proton, oxygène. Un schéma de point triple pour un catalyseur à base de platine sur carbone (Pt/C) est représenté sur la Figure 1.7.

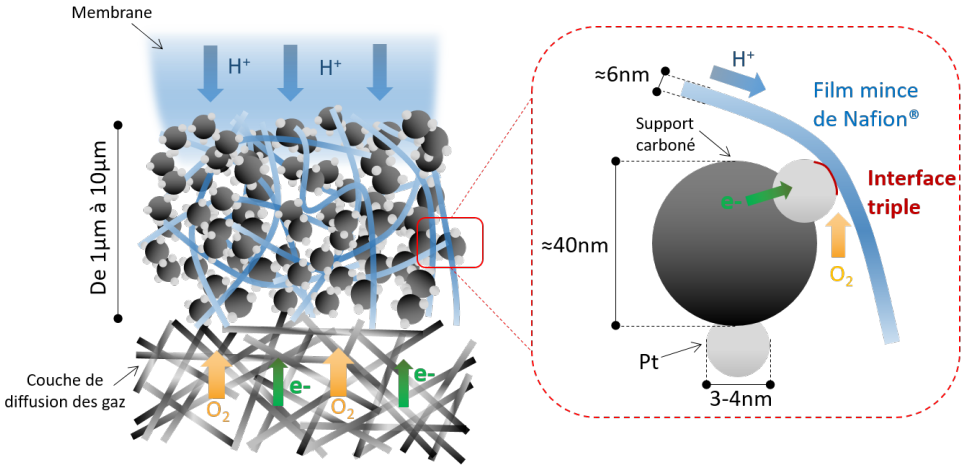


FIGURE 1.7 – Schéma d'une couche active cathodique et zoom sur une interface triple accessible aux protons, aux électrons et à l'oxygène.

Les réseaux électriques, protoniques et de diffusion des gaz doivent donc être interconnectés au niveau des sites actifs. Les protons sont amenés au sein du matériau par un polymère à base de PFSA (polyfluorosulfonate acid) sous forme de ionomère (chaînes polymères courtes). Il forme des couches d'environ 5 nm sur la surface du matériau catalytique [34]. L'apport d'électron est assuré par le réseau de carbone qui sert aussi de support de catalyseur dans le cas des Pt/C. L'oxygène arrive jusqu'au site par un réseau de pores. A la cathode, où la quantité de catalyseur est la plus importante, le transport de matière dans la couche active est un paramètre clé. Il n'est alors pas possible d'augmenter significativement le nombre de sites actifs sans être limité par le transport des espèces jusqu'aux points triples.

2) Résistance ohmique

La résistance ohmique regroupe les phénomènes liés à la conductivité électronique du système et à la conductivité ionique de la membrane. La conductivité électronique est assurée par le réseau

graphitique au sein de la couche active puis par la couche de diffusion des gaz elle aussi en carbone. Cette couche est en interface avec les plaques bipolaires conductrices qui servent de collecteur de courant. Les résistances d'interface entre les différents composants sont optimisées grâce au design de plaques bipolaires adaptées. Au sein de la couche active, une continuité électronique doit être assurée entre la membrane et la couche ainsi qu'entre la couche active et la couche de diffusion des gaz (Figure 1.8). La surtension due à la résistance électronique est proportionnelle au courant attendu et donc ce phénomène prend de l'importance quand le courant devient important. La résistance ionique de la membrane dépend de sa structure mais aussi des conditions d'humidité et de température de fonctionnement.

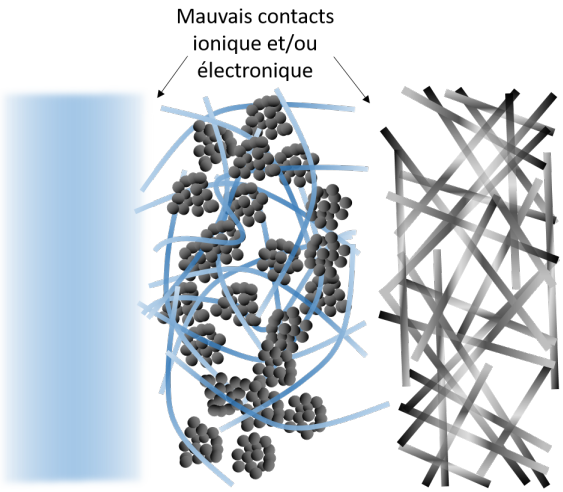
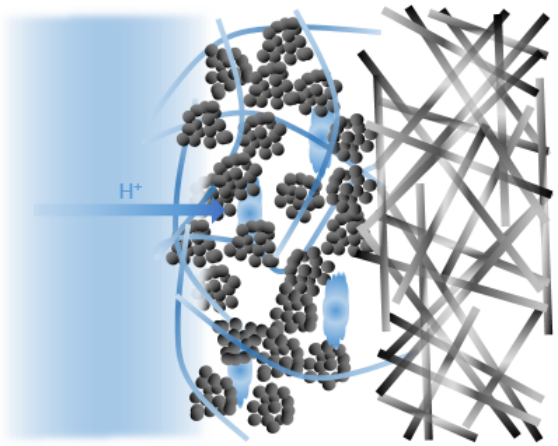


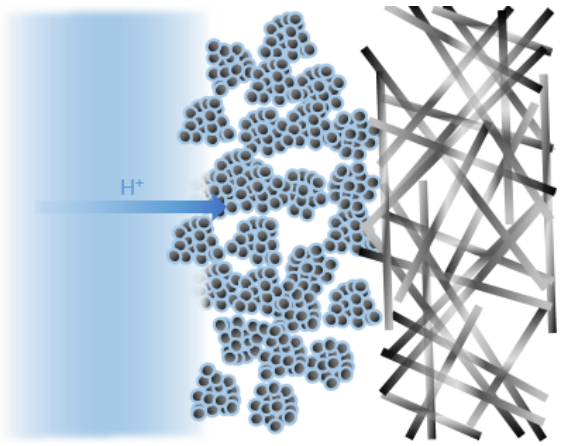
FIGURE 1.8 – Couche active pour laquelle la résistance ohmique est augmentée par un mauvais contact des charges.

3) Résistance protonique dans la couche catalytique

Les protons circulent de l'anode à la cathode via la membrane conductrice de proton. Ils sont ensuite diffusés au sein de la cathode par le réseau de ionomère. Le polymère utilisé pour la membrane et pour le ionomère peuvent être identiques ou différents. La membrane doit être sélective aux protons pour éviter la perméation de gaz ce qui n'est pas le cas du ionomère. Celui-ci doit former un réseau de diffusion des protons en couvrant une grande surface de catalyseur pour permettre au protons d'accéder à toute l'épaisseur de la couche. Avec un ionomère mal dispersé, certains sites ne sont pas accessibles aux protons ce qui diminue l'activité de la couche. En revanche, le transfert des protons au travers de la couche est facilité ce qui donne une conductivité protonique faible (Figure 1.9a). Une grande quantité de ionomère dans la couche diminue la résistance protonique mais limite fortement l'accès de l'oxygène aux sites actifs. En revanche, une dispersion homogène en couche fine à la surface augmente la résistance protonique mesurée mais permet l'accès des protons et de l'oxygène à de nombreux sites actifs (Figure 1.9b).



(a) Mauvaise dispersion du ionomère sur le catalyseur, peu de sites sont accessibles, le transport des protons d'un bout à l'autre de la couche est facilité : R_{H^+} est faible.



(b) Ionomère dispersé en couche mince homogène à la surface du catalyseur, beaucoup de sites sont accessibles mais le chemin des protons est tortueux, R_{H^+} est élevée.

FIGURE 1.9 – Couches actives pour les deux modes de dispersion du ionomère.

Ainsi, l'obtention d'une résistance protonique faible n'est pas nécessairement synonyme d'une utilisation optimale du ionomère. En utilisant un ionomère avec une grande conductivité protonique intrinsèque on peut cependant abaisser la résistance protonique sans perdre l'accessibilité des sites aux protons et à l'oxygène.

4) Diffusion de l'oxygène

L'oxygène arrive à la cathode par les canaux de la plaque bipolaire puis est diffusé à travers la GDL pour atteindre la couche catalytique. La géométrie des canaux de la plaque bipolaire est étudiée scrupuleusement pour limiter les pertes de charge du côté de l'anode comme de la cathode. La diffusion à travers la couche active est facilitée par la porosité de la couche. Quand la couche est épaisse ou trop dense, les pertes de charge deviennent importantes et l'oxygène n'atteint pas certains sites situés plus près de la membrane (Figure 1.10). La présence de ionomère sous forme d'agglomérats autour du catalyseur peuvent également limiter l'accessibilité des sites pour l'oxygène.

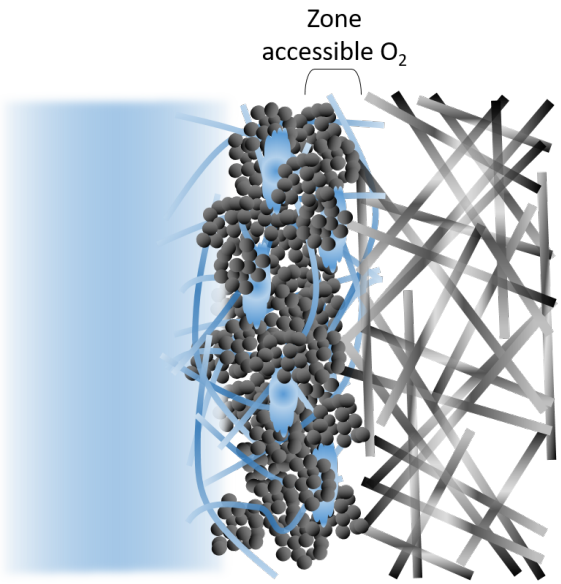


FIGURE 1.10 – Couche active pour laquelle la résistance due au transport de l'oxygène est grande par manque de porosité.

1.1.4 Limites au développement de la technologie

Création d'une filière hydrogène renouvelable

L'expansion des PEMFC comme générateur de puissance est conditionnée par le développement de la "filière hydrogène". Ce terme regroupe toutes les installations et technologies à mettre en place pour produire, stocker, transporter et utiliser l'hydrogène à grande échelle. En effet, si les réseaux électriques permettant de charger les batteries sont largement développés dans le monde entier, le réseau d'hydrogène est aujourd'hui inexistant à l'exception de quelques initiatives locales. Des actions gouvernementales sont menées pour y remédier et permettre le déploiement des voitures à hydrogène [35, 36].
L'hydrogène est aujourd'hui obtenu principalement à partir de gaz naturel à 95% de sources fossiles par craquage ou vaporeformage comme le montre la Figure 1.11.

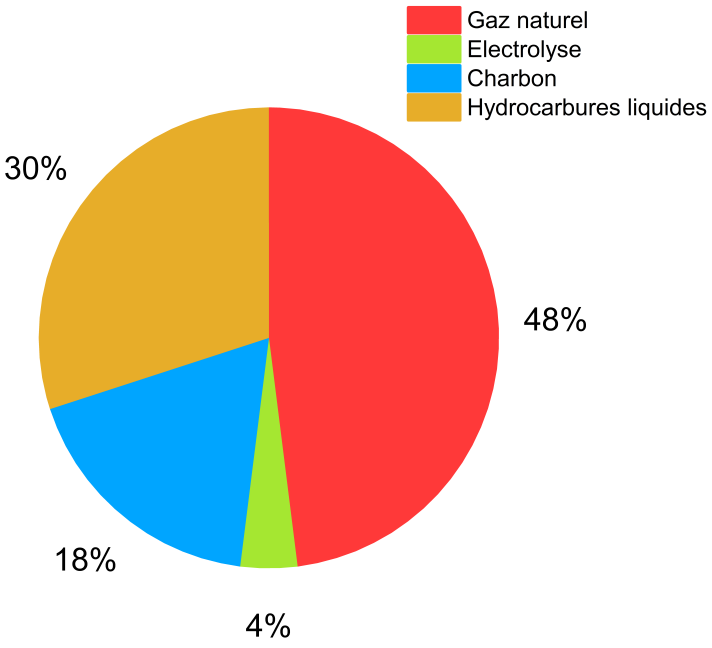


FIGURE 1.11 – Modes de productions de l'hydrogène pour l'industrie [37].

Cette répartition des modes de production de l'hydrogène est cependant amenée à évoluer. En effet, pour pouvoir défendre la PEMFC comme un système compatible avec les ambitions de réduction des émissions de CO_2, l'hydrogène doit être produit par un processus décarboné. C'est possible grâce à l'électrolyse de l'eau qui correspond aux réactions inverses de la pile à combustible (oxydation de l'eau et réduction des protons grâce à une tension électrique). Cette méthode est utilisée de façon limitée car le coût global est bien supérieur aux méthodes à base de combustibles fossiles. L'électrolyse tend à se démocratiser grâce aux différentes recherches menées sur la catalyse des réactions [38]. Pour que l'électrolyse de l'eau émette le moins de CO_2 possible elle doit fonctionner avec de l'électricité produite à partir d'énergie renouvelable ou de centrales nucléaires. La photoélectrolyse de l'eau permet quant à elle de transformer directement l'énergie solaire en hydrogène sans l'étape intermédiaire de production d'électricité [39, 40]. Cependant, le développement d'un réseau d'hydrogène n'a de sens que si la technologie PEMFC devient viable à grande échelle pour l'automobile. Pour cela plusieurs verrous sont encore à lever. Un système vertueux pourrait alors être mis en place pour passer de l'énergie solaire à l'énergie cinétique utilisée par les véhicules comme c'est schématisé sur la Figure 1.12.

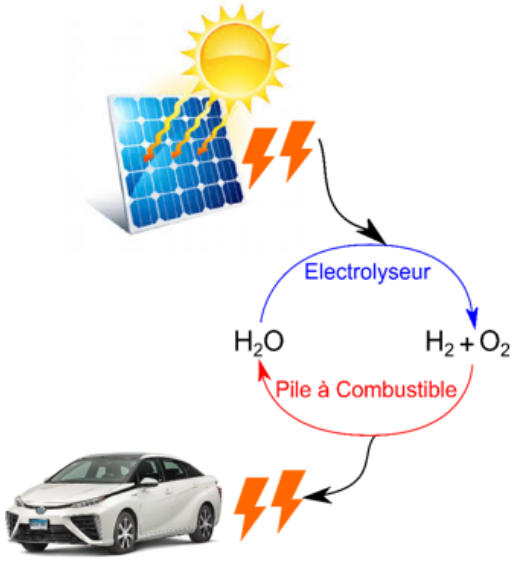


FIGURE 1.12 – Cycle vertueux de production de l'hydrogène pour le transport.

Impact du platine sur le coût et l'impact environnemental de la couche active

Le coût et la durabilité du cœur de pile sont particulièrement étudiés. Aujourd'hui, le coût de fabrication d'un AME est à 30% dû au coût de la matière première des catalyseurs d'électrode. Le platine est utilisé comme catalyseur à l'anode comme à la cathode. La quantité de platine utilisée est optimisée suite à de nombreuses recherches sur le sujet [41]. Le matériau de référence est constitué de nanoparticules de platine (5 nm de diamètre) déposées sur des particules de carbone de 50 nm de diamètre formant des agrégats d'environ 200 nm de diamètre [42]. Cependant, l'utilisation, même réduite, du platine entraine un coût important incompressible malgré une éventuelle production de masse de PEMFC. Le platine est une ressource rare et définie comme critique avec près de 70% de la production mondiale en Afrique du Sud en 2017. L'origine du platine mondial est représentée sur la Figure 1.13. De plus, la présence de platine dans la couche catalytique est responsable de la majeur partie des impacts environnementaux causés par la fabrication d'une pile à combustible PEMFC [43, 44].

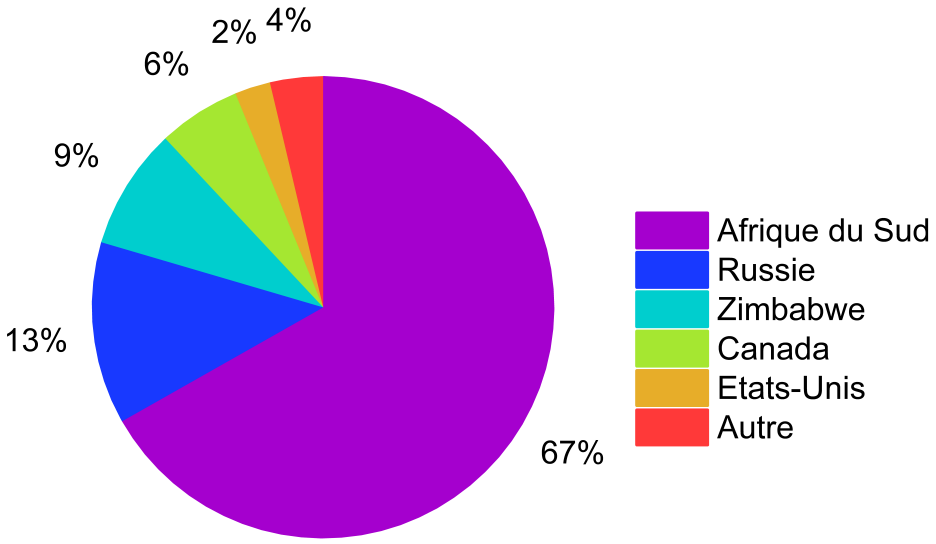


FIGURE 1.13 – Origine du platine produit en 2019 dans le monde [45].

La filière hydrogène en pleine construction ne peut pas durablement reposer sur une ressource critique telle que le platine comme c'est actuellement le cas. Il convient donc de réduire autant que possible la teneur en platine des PEMFC et les instances internationales ont fixé des objectifs ambitieux de réduction du taux de platine. Le groupement de recherche européen sur l'hydrogène (FCHJU pour Fuel Cell and Hydrogen Joint Undertaking) a fixé un objectif de 80 mg/kW pour 2024 et de 50 mg/kW pour 2030 pour une valeur de l'état de l'art prise en 2017 de 400 mg/kW [46]. Le chargement en platine doit donc être divisé par 5 d'ici 2024. Pour atteindre les objectifs fixés il semble indispensable de remplacer les sites actifs platinés utilisés actuellement par d'autres types de sites ne contenant pas de métaux nobles. A l'anode, la réaction est cinétiquement efficace et un faible chargement en platine est requis (moins de 0,1 $mg_{Pt}/cm^2{}_{électrode}$). A la cathode en revanche, la cinétique faible de la réduction de l'oxygène demande une grande quantité de catalyseur platiné (0,3 $mg_{Pt}/cm^2{}_{électrode}$). Parce que c'est à la cathode que la quantité de platine est la plus importante, les recherches se portent de façon prioritaire sur l'obtention d'un catalyseur sans platine pour la réduction de l'oxygène [47]. L'obtention d'un matériau sans platine performant en substitution des cathodes actuellement fabriquées pourrait permettre de diviser par 4 la teneur globale en platine et se rapprocher ainsi des objectifs fixés [48].

1.2 Catalyseurs sans Pt pour PEMFC

1.2.1 Les différents types de catalyseurs envisagés

Afin d'obtenir un catalyseure de l'ORR le plus performant et le moins cher possible, différentes pistes sont explorées [49–53]. Certaines visent à optimiser l'utilisation du platine en augmentant la surface électrochimiquement active (ECSA) pour une masse constante. Des structures complexes sont alors développées avec des mono-couches de platine déposées sur des métaux moins nobles comme le palladium [41, 54, 55], des structuration cœur-coquille [56] ou particules creuses [57]. Ces méthodes

diminuent drastiquement la quantité de platine nécessaire pour maintenir une activité constante mais maintiennent une dépendance à l'approvisionnement en platine. Différents alliages de platine avec des métaux de transition comme le cobalt [58], le cuivre [59] ou le nickel [60] sont également utilisés. Les sites platinés ainsi formés présentent une activité supérieure en présence des métaux de transition [61]. D'autres méthodes visent à se défaire totalement de l'utilisation du platine à la cathode en cherchant de nouveaux sites actifs. Les oxydes métalliques sont étudiés notamment pour leur grande stabilité [62]. Les chalcogénides de métaux nobles ou non-nobles sont considérés pour leur bonne sélectivité à l'ORR et leur résistance à l'empoisonnement par les molécules organiques [63]. Cependant, pour ces deux types de matériaux, l'activité catalytique en milieu acide n'est pas suffisante pour qu'ils soient considérés en remplacement du platine pour les applications PEMFC. Cependant, les oxydes métalliques présentent des propriétés intéressantes pour des systèmes en milieu alcalin nécessitant une grande durée de vie [62].
La réduction de l'oxygène a lieu dans la nature avec des surtensions très faibles [64]. Les sites actifs identifiés sont le cytochrome c oxidases (CcOs) et le multicopper oxidases (MCOs). Ils contiennent une structure d'heme représentée sur la Figure 1.14 sur laquelle l'oxygène est adsorbé et réduit dans un processus biochimique complexe. De nombreuses études visent à isoler ce centre actif pour l'immobiliser sur une structure carbonée pour l'intégrer dans une cellule de PEMFC [65]. Les catalyseurs ainsi développés sont dits bioinspirés. Ils sont constitués de métaux de transition coordonnés par des groupements azotés conjugués [66]. Cependant, ces structures organiques fixées sur des supports graphitiques présentent une stabilité très limitée dans les conditions d'acidité et de températures propres aux PEMFC [66].

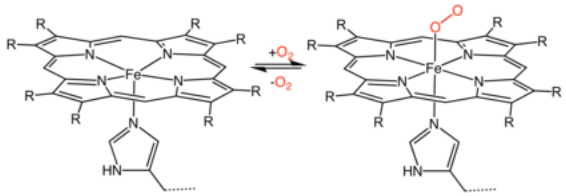


FIGURE 1.14 – Adsorption d'une molécule de dioxygène sur une hème.

Les structures macro-cycliques azotées contenant des métaux de transitions ont démontré une bonne activité pour l'ORR [67]. La pyrolyse de ces structures au delà de 500 °C a permis d'augmenter leur activité et leur stabilité [68]. Cette observation a conduit à l'étude des catalyseur metal-azote-carbone (M-N-C). Parmi les différents matériaux étudiés, ceux contenant du fer coordonné par 4 atomes d'azote de type porphyrine ou phtalocyanine ont été identifiés comme les meilleurs précurseurs de sites actifs [69]. On parle alors de catalyseurs de type Fe-N-C. De nombreuses études ont tenté de déterminer le mécanisme de la réduction de l'oxygène sur ce type de site ainsi que la structure obtenue lors de la pyrolyse des macrocycles [70, 71]. Depuis, la recherche d'un catalyseur sans platine pour la réduction de l'oxygène repose sur deux axes de recherches, la synthèse de catalyseurs Fe-N-C les plus performants possibles [47, 49, 72] et simultanément la compréhension des sites actifs formés [73–77]. Dans un premier temps, la recherche de matériau performant se faisait par un principe d'essai erreur en multipliant les structures testées. La compréhension de la structure des sites actifs et de leur formation n'a permis que très récemment de rationaliser la synthèse de matériau pour optimiser la formation des sites actifs [78–80]. Les enjeux propres aux catalyseurs Fe-N-C sont explicités dans la partie suivante. Ensuite, les éléments relatifs à l'identification et et la formation des sites actifs sont reportés. Enfin,

les différentes stratégies utilisées pour la synthèse de matériaux actifs pour l'ORR sont détaillées.

1.2.2 Enjeux des catalyseurs Fe-N-C

Densité de sites actifs

Les sites actifs Fe-N-C sont étudiés en remplacement des sites actifs platinés pour la réduction de l'oxygène. Cependant, il existe des différences structurelles fondamentales entre ces deux types de catalyseurs. En effet, le platine est présent dans des structures cristallines ordonnées. Chaque atome présent sur une face du cristal peut être utilisé comme site actif avec des activités variables selon les faces [81]. Le platine est donc utilisé sous forme de nanoparticules déposées sur un support conducteur avec une grande densité de sites actifs. Le support conducteur et le catalyseur platiné qui est déposé dessus sont alors deux éléments distincts qui peuvent être optimisés de façon indépendante. A l'inverse, les sites Fe-N-C sont intégrés dans une matrice carbonée et leur activité est directement liée à l'environnement électronique du carbone qui les entoure. Cette différence de principe est schématisée sur la Figure 1.15. Ainsi, pour fabriquer un catalyseur Fe-N-C il est indispensable de prendre en compte simultanément les contraintes liées à la structure du support et à la formation des sites actifs [82–84]. Dans le cas des structures Fe-N-C, il n'y a pas de différence entre le catalyseur et le matériau catalytique. Le support carboné est directement hôte des sites actifs.

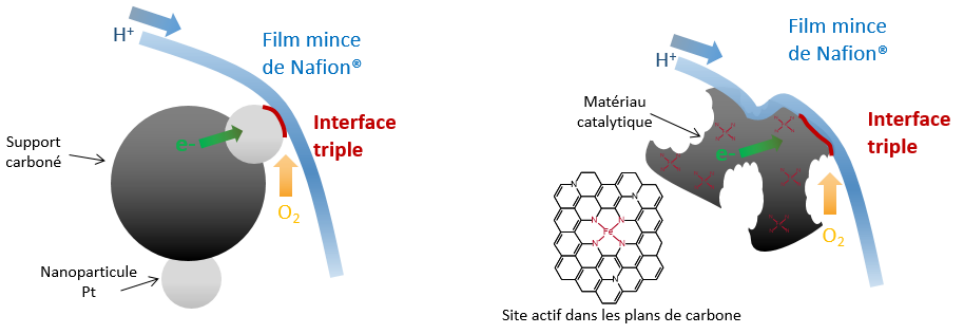


FIGURE 1.15 – Accès des espèces réactives à l'interface triple pour un catalyseur standard (Pt/C) et sans platine (Fe-N-C).

Il n'est pas possible d'obtenir une densité de sites actifs Fe-N-C similaire à celle de nanoparticules de platine. Le volume occupé par un site actif Fe-N-C est important et ils ne peuvent être aussi rapprochés que dans une structure cristalline. Cependant, il est possible d'obtenir une électrode avec beaucoup de sites actifs disponibles sans platine en augmentant la quantité de matériau catalytique utilisée(Figure 1.16. Des couches épaisses de catalyseur à la cathode permettent d'obtenir de grandes quantités de sites mais entrainent des problèmes de diffusion des réactifs sur l'ensemble du volume. Le matériau carboné doit donc être choisi judicieusement pour permettre la circulation des réactifs et de l'eau produite tout en intégrant des sites actifs Fe-N-C en grande densité [85, 86].

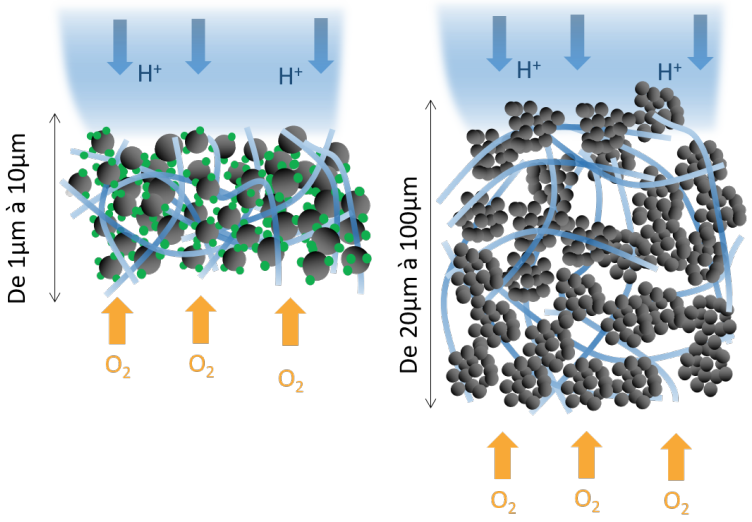


FIGURE 1.16 – Schéma de principe des couches actives standards et sans platine.

Dégradation des structures Fe-N-C

La durabilité est un enjeu majeur pour faire des PEMFC une alternative viable sur le plan économique et écologique. La dégradation de l'activité des couches catalytiques est donc à prendre en compte. Le vieillissement des catalyseurs platinés est un problème qui n'est à ce jour pas solutionné par les catalyseurs sans platine. En effet, ces structures subissent des dégradations. Les facteurs de vieillissement identifiés sont multiples. Le fonctionnement à fort potentiel ($>0,9$ V) conduit à l'oxydation du carbone qui détruit les sites actifs [87]. De même, le contact avec l'oxygène dans les phases d'arrêt de la pile conduit à un vieillissement par oxydation du support [88]. Ce vieillissement semble être accéléré par la présence de fer cristallin dans la structure [89]. De plus, la formation de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) lors de la réduction de l'oxygène par un mécanisme à 2 électrons conduit à l'oxydation du support en fonctionnement [90, 91]. La Figure 1.17 présente les mécanismes de réduction de l'oxygène à 2 et 4 électrons.

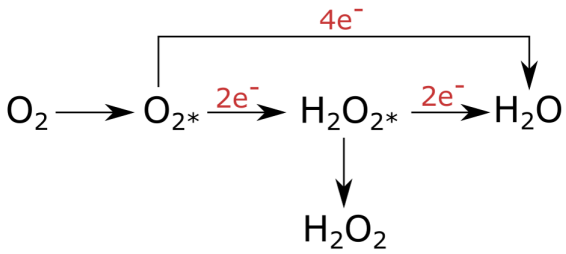


FIGURE 1.17 – Mécanismes de la réduction de l'oxygène, les espèces avec un * sont adsorbées sur le catalyseur

La dégradation des sites Fe-N-C est constatée et les mécanismes impliqués sont en cours de compréhension. Peu de pistes sont abordées à ce stade pour contrer ce vieillissement. Cependant, il est identifié que l'utilisation de support fortement graphitisé ralentit la corrosion du carbone [92]. Cette stratégie d'amélioration de la durabilité est difficile à mettre en place car la graphitisation du support est défavorable à la formation des sites actifs [93].

Intégration de catalyseurs Fe-N-C comme cathode de PEMFC

La recherche de catalyseurs sans platine performant a d'abord conduit à caractériser les matériaux en système à trois électrodes. Dans certaines études, une preuve de fonctionnement en PEMFC est donnée [94–98]. L'impact de la composition de l'encre sur les performances de l'assemblage membrane électrode fabriqué est plus rarement évalué. Or, il ne semble pas y avoir de formulation optimale généralisable à tous les catalyseurs. La quantité de ionomère utilisée joue un rôle fondamental pour l'accessibilité des sites actifs aux protons et à l'oxygène [99–101]. Une méthode de prévision de la quantité de ionomère idéale est proposée par Malko et al. à partir de méthodes de spectroscopie d'impédance électrochimique [102].
La méthode de pressage à chaud utilisée avec les électrodes de platine s'avère néfaste pour les couches épaisses à base de matériaux Fe-N-C [99].
La conductivité électronique du catalyseur peu devenir limitante quand une grande quantité de ionomère est utilisée. Pour contrer cela, des nanoparticules et nanotubes de carbone peuvent être ajoutés à la formulation [100].
L'utilisation de couches épaisses est nécessaire pour augmenter la quantité de sites actifs présents. Cependant, avec des électrodes trop chargées, le transport de l'oxygène devient rapidement limitant [101]. Il n'est donc pas possible d'augmenter indéfiniment l'épaisseur des couches actives pour augmenter l'activité.

1.2.3 Formation, identification et quantification des sites Fe-N-C

Afin de rationaliser la formation des sites actifs, les mécanismes impliqués dans leur formation doivent être compris [78]. Pour cela, il a été nécessaire d'identifier parmi les différentes structures formées lors de la pyrolyse, celles qui sont réellement actives pour la catalyse de l'ORR. Des techniques peuvent alors être mises en place pour quantifier la densité de sites actifs et donc l'activité intrinsèque des sites (TOF pour Turn-over Frequency).

Identification des structures Fe-N-C actives pour l'ORR

Les sites actifs sont formés et intégrés à la structure graphitique du support lors de la phase de pyrolyse. Les structures chimiques formées sont multiples au sein d'un même matériau et a fortiori d'un matériau à l'autre. L'activité propre d'un site actif est caractérisée par le nombre d'électrons qui sont échangés dans un temps donné (TOF). De nombreux travaux visent à identifier les différents sites actifs formés et leurs activités relatives. Il est identifié que les espèces de fer non coordonnées dans une structure azote-carbone ne sont pas actives [103]. L'environnement électronique du fer est alors étudié par des méthodes de spectroscopie [73, 76, 77, 84, 104, 105]. La spectroscopie Mössbauer permet de distinguer les différents états de spin du fer quand il est sous la forme de l'isotope 57 qui représente 2% des atomes de fer [106]. Des études menées notamment par Ulricke Kramm ont permis de distinguer deux états du fer particulièrement actifs pour l'ORR [73, 107, 108]. Ces deux types de sites sont également désignés FeN_4 et FeN_{2+2}. Ils sont associés aux structures correspondantes par modélisation moléculaire (DFT pour density functional theory) [109]. L'état du carbone entourant le site actif influe sur l'activité des sites formés c'est pourquoi les deux types de sites doivent être différenciés [83]. Les sites FeN_{2+2} sont situés en bordure des plans carbonés, on parle de "edge site" qui sont principalement localisés dans les micropores. Les sites FeN_4 sont au milieu des plans, il sont dits "in-plane site" [73, 83, 94].La variété de sites pouvant être formés dans un matériau Fe-N-C est

représentée sur la Figure 1.18.

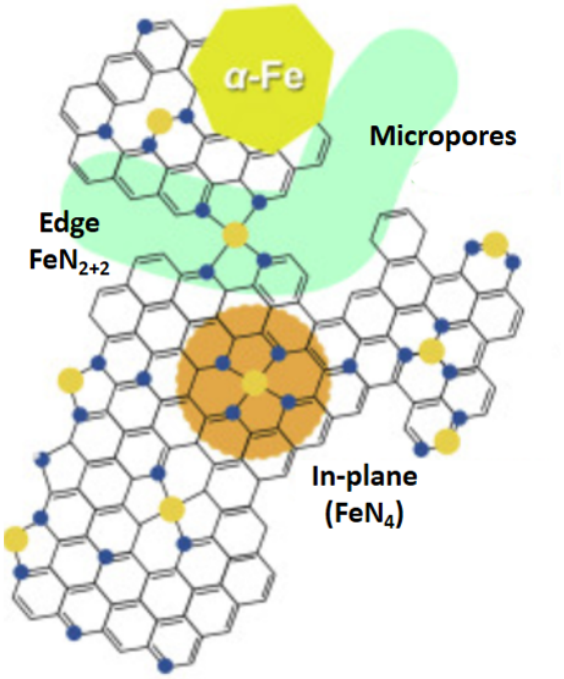


FIGURE 1.18 – Représentation schématique des différents sites présents dans un matériau Fe-N-C. La Figure est adaptée d'une figure de la référence [83].

Formation des sites actifs Fe-N-C

Les mécanismes ayant lieu lors du traitement thermiques sont multiples et complexes. Lors de cette étape, les sites actifs sont formés et les structures carbonées sont parfois modifiées. Dans la quasi totalité des méthodes de synthèse décrites dans la partie suivante, le fer et l'azote sont introduits dans des précurseurs distincts. Pourtant, les matériaux actifs présentent tous des sites FeN_x. Récemment, l'incorporation du fer dans les sites actifs lors du traitement thermique a été étudiée par des méthodes de caractérisation in-situ [79]. La modification de l'état du fer lors de la pyrolyse a été mesurée par Spectroscopie d'absorption des rayon X (XANES et EXAFS pour X-ray Absorption Near Edge Structure et Extended X-Ray Absorption Fine Structure respectivement). Il a été identifié que lors de la pyrolyse, du fer atomique est libéré vers 600 °C. Il est ensuite stabilisé sur la structure carbonée par les défauts N_4 ou N_{2+2} ce qui forme les sites actifs. Le schéma du mécanisme est représenté sur la Figure 1.19.

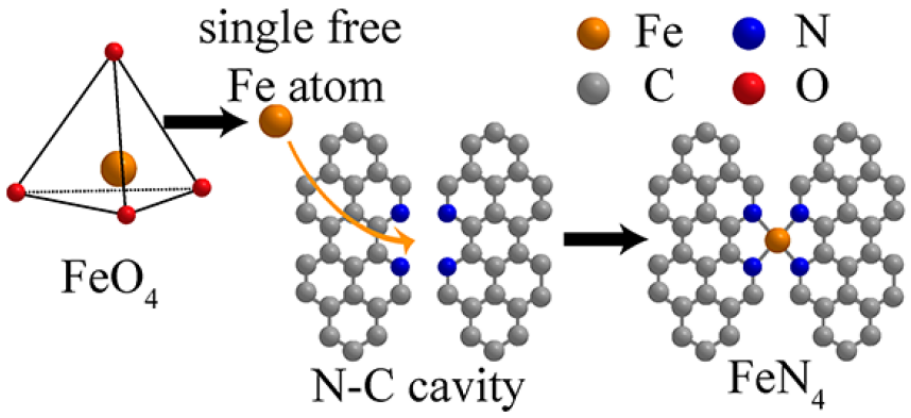


FIGURE 1.19 – Schéma du mécanisme de formation des sites actifs obtenu par analyse in-situ du traitement thermique [79].

Ce résultat est très récent et il est vraisemblable que des études complémentaires vont être produites prochainement. Cependant, cette compréhension du mécanisme a déjà permis de rationaliser la formation des sites actifs pour former un matériau contenant une grande densité de sites actifs par déposition en phase vapeur du fer sur les défauts N_4 d'un support carboné [80].

Méthodes de quantification des sites formés

La quantification des sites actifs Fe-N-C est rendue difficile par leur diversité. Des sondes chimiques sont recherchées pour quantifier les sites présents. Le monoxyde de carbone (CO) et les ions nitrite (NO_2^-) sont considérés pour leur proximité avec l'oxygène. Les méthodes développées reposent sur l'hypothèse que ces molécules sondes sont adsorbées à la surface des sites comme l'oxygène. Une fois la densité de sites estimée à l'aide des sondes, le TOF moyen correspondant aux sites sondés peut être calculé. La première méthode consiste à adsorber chimiquement des ions nitrite sur les sites actifs [110]. Une perte d'activité est constatée attestant de l'empoisonnement d'au moins une partie des sites. Le nombre de sites empoisonnés est mesuré grâce à une étape de désorption électrochimique des ions nitrite. Cette méthode présente de bons résultats mais seule une partie des sites actifs sont empoisonnés par les ions nitrite ce qui montre la diversité de structures actives présentes. La seconde méthode développée pour la quantification des sites actifs est la cryosorption de CO à la surface du catalyseur [111]. Le catalyseur sous forme de poudre est mis en présence de CO à basse température. La quantité de monoxyde de carbone désorbée est ensuite mesurée. Une étude transverse a permis de comparer les résultats obtenus avec ces deux méthodes pour différents types de matériaux Fe-N-C [112]. La combinaison des deux méthode a permis de distinguer des matériaux microporeux contenant beaucoup de sites dits "edge" avec un TOF faibles et des matériaux mésoporeux avec des sites "in-plane" moins nombreux mais plus actifs. Les deux techniques d'évaluation de la densité de sites actofs et du TOF ont été présentées récemment et sont encore peu utilisées de façon systématique pour caractériser de nouveaux matériaux bien qu'elles présentent un intérêt certain.

1.2.4 Voies d'élaboration de catalyseurs Fe-N-C étudiées

Depuis le début des années 2000 et la découverte de l'activité des macrocycles pyrolysés, de nombreuses approches sont étudiées pour fabriquer des catalyseurs de type Fe-N-C. Elles ont toutes en commun l'objectif de fabriquer un matériau poreux incorporant du fer et de l'azote dans une structure carbonée. Les matériaux synthétisés sont regroupés par type de stratégie utilisée pour former une

structure de carbone poreuse. Comme il a été vu précédemment, la diversité de structure de matériau induit une grande diversité de sites actifs formés pour les matériaux présentés ici.

Support poreux graphitique

La première approche consiste à mélanger en solution ou en milieu sec des précurseurs d'azote et de fer avec des structures carbonées graphitiques à grande surface spécifique. Le mélange subit ensuite un traitement thermique pour former les sites Fe-N-C (Figure 1.20). Les nanoparticules de carbone sont largement utilisées pour leur faible coût et leur grande porosité [82, 94, 113–117] mais d'autres supports sont utilisés comme les oxydes de graphène [118, 119]. Les atomes d'azote sont d'abord apportés par de l'ammoniac dans une étape de traitement thermique [82, 114]. A partir des années 2010, afin d'augmenter la présence d'azote en surface du carbone, des monomères azotés sont polymérisés en surface des particules de carbone [113, 114, 120]. Les précurseurs de fer, initialement de simples sels organiques, sont ensuite choisis sous des formes chelatées pour se rapprocher de la structure FeN_4 des sites actifs [94, 116–118]. Les surfaces spécifiques obtenues avec ces matériaux sont importantes même si les nanoparticules s'agglomèrent lors de la synthèse. Cependant, il est difficile d'atteindre de grandes densités de sites actifs avec cette technique car le fer forme des nanoparticules cristallines qui ne sont pas utiles à la catalyse. La recherche d'une structure poreuse plus contrôlée conduit à utiliser d'autres supports carbonés fabriqués lors de la synthèse pour incorporer une grande quantité de sites actifs.

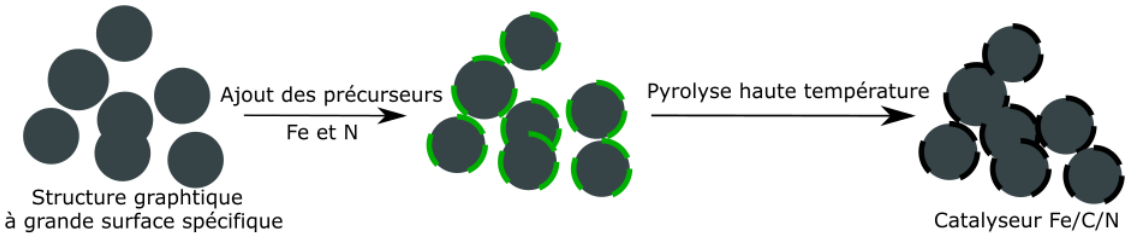


FIGURE 1.20 – Schéma de principe des catalyseurs à base de support graphitique.

Polymères organiques à grande surface spécifiques

La formation de support carboné à façon permet d'adapter la porosité du matériau ainsi que la densité de sites actifs. Pour cela, des monomères azotés subissent une polymérisation freinée pour former des nanoparticules de polymère qui sont ensuite mises en présence de fer puis pyrolysées [121, 122]. La croissance des particules de polymère est freinée par un excès de monomère ainsi qu'une basse température de réaction. Ici, les précurseurs de fer utilisés sont des phtalocyanines qui sont dans la matrice polymère mais ne font pas partie du squelette du polymère (Figure 1.21). Des sels de zinc peuvent également être utilisé pour rendre encore plus poreux des polymères à base de triazine de fer [95]. Cette méthode permet d'obtenir des surfaces acceptable avec un procédé plus simple. D'autres synthèses utilisent des macrocyles azotés comme monomère de polymérisation. La grande taille de ces monomères et leurs multiples sites de liaisons possibles permettent de former des structures 3D (Figure 1.22). Le précurseur de fer est alors directement inclus dans le squelette du polymère [123, 124]. Chaque monomère étant un précurseur de site actif, une grande densité de sites actifs est obtenue avec cette méthode. Les surfaces spécifiques obtenues sont de l'ordre de 900 m^2/g avec la porphyrine et de 200 m^2/g avec la phtalocyanine. Cependant, la graphitisation des liaisons simples C-C qui entraine une réduction de la taille moyenne des pores par rapport au polymère initial.

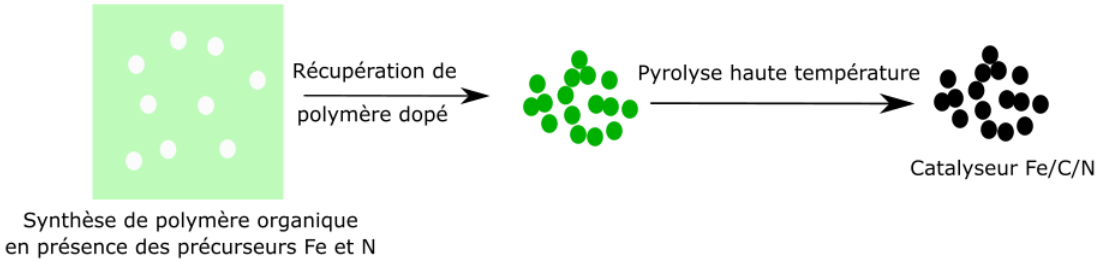


FIGURE 1.21 – Schéma de principe des catalyseurs à base de polymère organiques

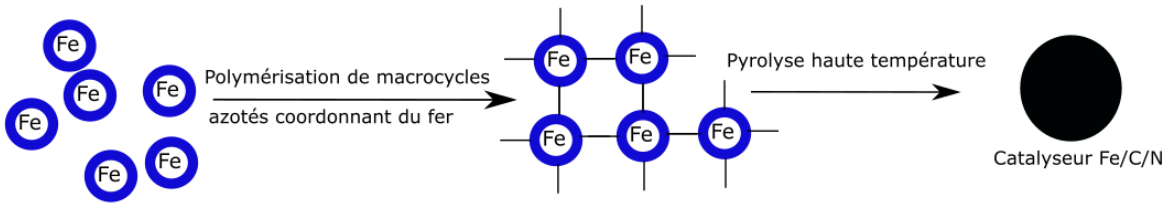


FIGURE 1.22 – Schéma de principe des catalyseurs à base de polymère organiques macrocycliques.

Support sacrificiel

La méthode dite à support sacrificiel (SSM pour Sacrificial Support Method) utilise la silice mésoporeuse comme moule pour la fabrication d'un polymère poreux contenant un précurseur de fer. Le polymère et le moule de silice sont pyrolysés ensemble puis la silice est retirée par lavage acide avec de l'hydrure de fluore (Figure 1.23). La méthode développée à l'université de New Mexico aux Etats-Unis a présenté de bons résultats et donné naissance à la première entreprise commercialisant un catalyseur sans platine [125]. Les précurseurs initialement utilisés sont des imidazoles [126] ou nicarbazines [104, 127]. Ces molécules sont choisies pour compléxer le fer et limiter la formation de particules de fer lors de la pyrolyse. D'autres précurseurs plus accessibles sont également utilisés comme l'aniline et la mélamine [127–129]. Cette méthode présente de bons résultats avec la possibilité d'adapter la distribution de taille de pores en changeant la silice utilisée. Ainsi, il est facile de favoriser la mésoporosité et permettre une bonne diffusion des réactifs au sein du matériau. Cependant, la nécessité d'une étape de lavage avec un super acide est un gros désavantage pour l'industrialisation de cette méthode.

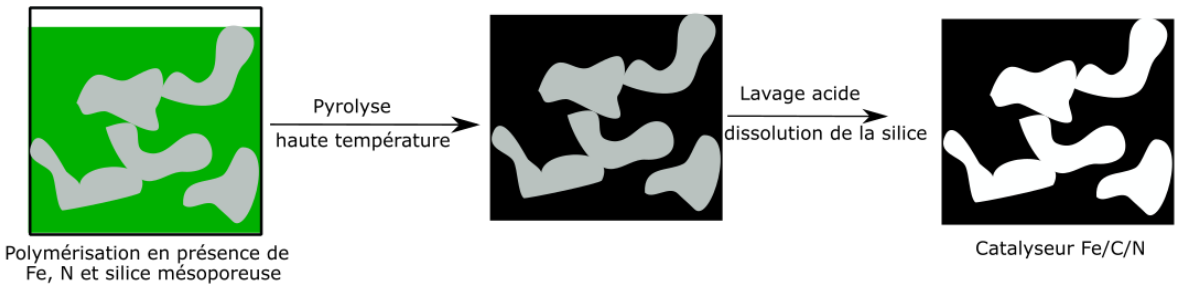


FIGURE 1.23 – Schéma de principe de synthèse des catalyseurs par la méthode du support sacrificiel.

Générateur de pores

Des méthodes de formation de pores originales sont également développées. Les porogènes à base de mélanges eutectiques de chlorures de potassium et de zinc ou de sodium sont étudiés. Dans un

premier cas, des liquides ioniques sont utilisés comme précurseur de carbone et d'azote [130]. Le matériau obtenu a une très grande surface spécifique avec une bonne hiérarchie de pores mais l'activité finale observée atteint des performances décevantes par rapport à d'autres méthodes. Dans un autre cas l'adénine est utilisée comme précurseur d'azote avec une phénanthroline de fer [93].
Des mélanges de chlorure de lithium et de zinc sont utilisés dans une approche innovante qui vise à introduire le fer en dispersion atomique en l'intégrant après l'étape de pyrolyse [131]. La structure graphitique est formée autour d'atomes de zinc dans une structure de type phtalocyanine. Après l'étape de pyrolyse les atomes de fer sont substitués aux atomes de zinc dans une étape à basse température. Cette approche repose sur l'observation que des espèces de fer parasite se forment à haute température au détriment des sites mono-dispersés. Les matériaux ainsi formés ont une surface spécifique très importante et présentent une grande densité de sites actifs formés.
La recristallisation de NaCl autour d'une structure de polyaniline permet de figer une structure 3D normalement atteinte seulement à l'état liquide [132]. Les particules de polymère sont donc emprisonnées dans des cristaux de sel qui servent de "nanoréacteurs" lors de la phase de pyrolyse pour la formation des sites actifs. Le carbonate de sodium est utilisé avec du polyacrylonytrile pour générer des pores lors de la phase de pyrolyse par formation de CO_2 gazeux qui perfore la structure en se dégageant [98](Figure 1.24). Ces méthodes ne permettent pas un contrôle très fin des pores formés mais elles peuvent être réalisées avec de nombreux précurseurs et compositions.

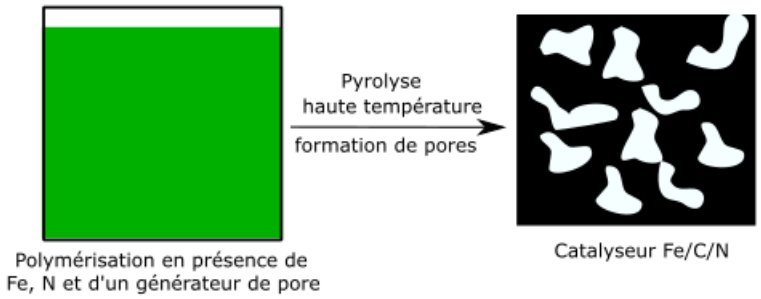


FIGURE 1.24 – Schéma de principe de synthèse des catalyseurs utilisant des générateurs de pores.

Structures poreuses organo-métalliques (MOF)

L'approche actuelle de référence pour les catalyseurs sans platine est celle utilisant des structures organométalliques (MOF pour Metal-Organic Framework) [47, 133]. Ce sont des structures organisées de ligands organiques qui coordonnent des métaux de transition. Ces structures sont très étudiées pour l'adsorption et le stockage de petites molécules comme le dioxyde de carbone et le dihydrogène [134, 135]. En effet, elles permettent une bonne accessibilité de ces molécules au cœur du matériau et ont une grande surface spécifique. Il existe différentes variétés de MOF mais les plus étudiés pour la catalyse sans platine sont les structures d'imidazoles zéolithiques (ZIF pour Zeolithic Imidazolate Framework)Figure1.25. Les imidazoles coordonnent les métaux de transition dans une structure tétrahédrique qui leur donne un squelette proche de celui des zéolithes qui sont des structures inorganiques poreuses à base de silice. Les différents métaux utilisés ne donnent pas la même taille finale de pores et permettent d'adapter la structure aux propriétés voulues.

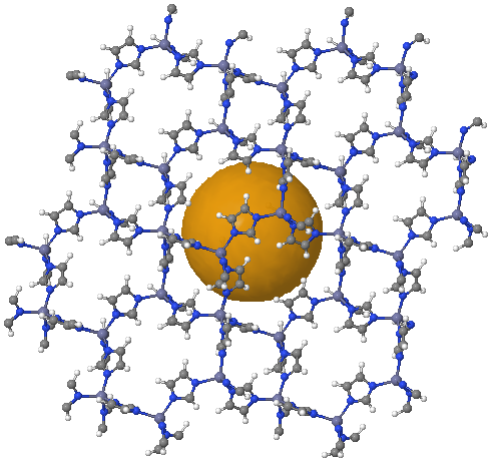


FIGURE 1.25 – Structure de base des ZIF, en orange est représenté le pore formé par une cellule unitaire.

Le but étant d'obtenir un matériau contenant de l'azote mais aussi du fer, plusieurs stratégies sont adoptées. Les ZIF sont parfois utilisés comme support poreux [96, 136, 137]. Les ZIF utilisés sont à base de zinc puis des précurseurs de fer sont ajoutés. Lors de l'étape de pyrolyse à des températures supérieures à 900 °C, le zinc s'évapore et les sites actifs se forment dans les pores. Dans d'autres cas, la composition du ZIF utilisé est adaptée pour inclure des atomes de fer dans la structure même [97, 138–140]. Cette approche permet de contrôler la position du fer intégré et d'augmenter la densité de sites actifs (Figure 1.26). En utilisant une structure mixte contenant du zinc et du fer en proportions contrôlées, il est possible de faire varier la porosité et la densité de sites actifs. Ainsi, lors de la pyrolyse, les atomes de zinc vont créer des pores en s'évaporant et les atomes de fer vont former des sites actifs [138]. De plus, il est intéressant de noter que dans les structures ZIF, le métal est directement coordonné par des atomes d'azote cycliques. Le rendement de la formation de sites actifs est donc très bon : chaque atome de fer incorporé est susceptible de former un site actif. Une autre méthode utilise le cadmium comme liant métallique pour sa température d'évaporation qui est plus faible que celle du zinc, (140 °C). Il devient alors possible de fabriquer des catalyseurs à des températures inférieures à 900 °C pour permettre l'évaporation du cadmium et la formation des sites actifs en limitant la formation d'agglomérats de fer [141]. La densité de sites de fer monoatomiques est ainsi augmentée et l'activité est améliorée.
Ces matériaux sont les plus performants développés à ce jour mais présentent deux inconvénients majeurs pour leur permettre d'être industrialisés comme catalyseurs pour les PEMFC. Tout d'abord, la synthèse de MOF est encore un processus long et coûteux qui complique la production en grande quantité. Ce verrou pourrait cependant être en partie levé si la demande était suffisamment élevée. Ensuite, leur structure poreuse très fine qui est leur avantage principale car elle permet une très grande densité de site entraine des problèmes de diffusion. En effet, les pores obtenus sont majoritairement de petite taille ce qui limite l'accessibilité des réactifs et qui favorise la condensation de l'eau formée sur les sites actifs. La formation d'eau liquide au sein de la couche catalytique, appelée noyage, bouche les pores et entraine une oxydation prématurée de la structure carbonée ce qui nuit à la stabilité du matériau en fonctionnement.

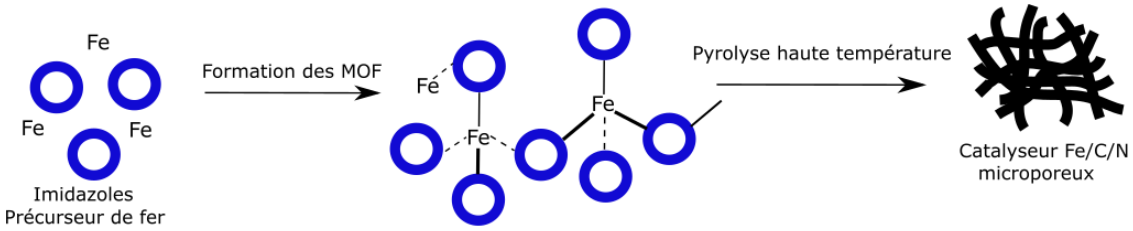


FIGURE 1.26 – Schéma de principe de synthèse des catalyseurs utilisant des MOF à base de fer.

Aérogels de carbone modifiés

La famille des aérogels de carbone regroupe les matériaux polymériques synthétisés en milieux aqueux par voie sol-gel qui sont ensuite séchés pour conserver leur structure 3D. L'utilisation de ces matériaux comme support pour la formation de sites actifs pour l'ORR est encore peu étudiée. Une structure a été réalisée par imprégnation d'un gel azoté par des sels métalliques [142]. Dans ce premier cas, le gel humide est imprégné de métal puis séché et pyrolysé. Dans un autre cas, un matériau est obtenu par imprégnation d'une éponge mélamine sèche par des précurseurs de fer avant pyrolyse [143]. L'éponge mélamine fabriquée dans une étape précédente est une structure 3D de résine mélamine-formaldéhyde que l'on peut qualifier d'aérogel organique. Des gels sans azote sont également utilisés comme support avec un précurseur azoté ajouté ensuite [144, 145]. Dans ces cas, la structure carbonée n'intègre pas directement les atomes d'azote ce qui limite la densité de sites actifs possible et l'activité intrinsèque des sites actifs formés. Enfin, une étude récente présente la synthèse d'aérogel résorcinol-formaldéhyde-mélamine en incorporant les précurseurs de fer dés le début de la synthèse [146]. Cette voie de synthèse est prometteuse et les structures de type aérogels présentent un intérêt certain en tant que matrice pour les catalyseurs Fe-N-C. Les nombreux paramètres de synthèse des aérogels ne sont pas encore optimisés pour la formation de matériaux catalytiques.

Pour conclure sur cette première partie de l'état de l'art et comparer les performances des matériaux passés en revue, les activités massiques reportées par les différents groupes sont répertoriées dans le Tableau 1.2. Seuls les matériaux cités précédemment qui ont été testés en montage à trois électrode en milieu acide sont comparés. Pour chaque matériau, l'activité surfacique à 0,8 V vs RHE est divisée par le chargement de l'électrode en catalyseur. L'activité massique obtenue donne une information sur l'activité catalytique du matériau. La surface spécifique renseignée par la surface BET est également reportée. La valeur de la surface spécifique ne permet pas de faire la distinction entre les pores permettant la diffusion et ceux dans lesquelles elle est limitée. La distribution de taille de pore donne plus d'information mais n'est pas disponible pour la plupart des matériaux. La densité de courant massique mesurée à 0,8 V vs RHE en fonction de la surface BET est reportée sur la Figure 1.27 pour les différents matériaux.

Tableau 1.2 – Surface spécifique et activité massique en électrolyte acide des matériaux Fe-N-C fabriqués par les différentes approches.

Type d'approche	Ref	Surface spécifique BET (m^2/g)	Chargement électrode (mg/cm^2)	Courant massique à 0,8 V vs RHE (mA/g)
Support graphitique	[114]	315	0,60	3,5
Polymères poreux	[121]	1050	0,20	4,4
	[95]	448	0,60	1,0
	[123]	758	0,40	2,0
Support sacrificiel	[126]	500	0,60	2,3
	[128]	572	0,60	2,8
Générateur de pores	[131]	1149	0,29	1,7
	[132]	265	0,60	1,1
	[98]	1550	0,50	1,4
	[93]	1546	0,80	2,2
MOF	[140]	1036	0,25	2,0
	[141]	431	1,00	2,1
	[139]	614	0,80	4,1
	[97]	640	0,80	4,4
Aérogel de carbone	[145]	249	0,60	0,2
	[143]	887	0,40	3,5
	[146]	1167	0,40	1,4

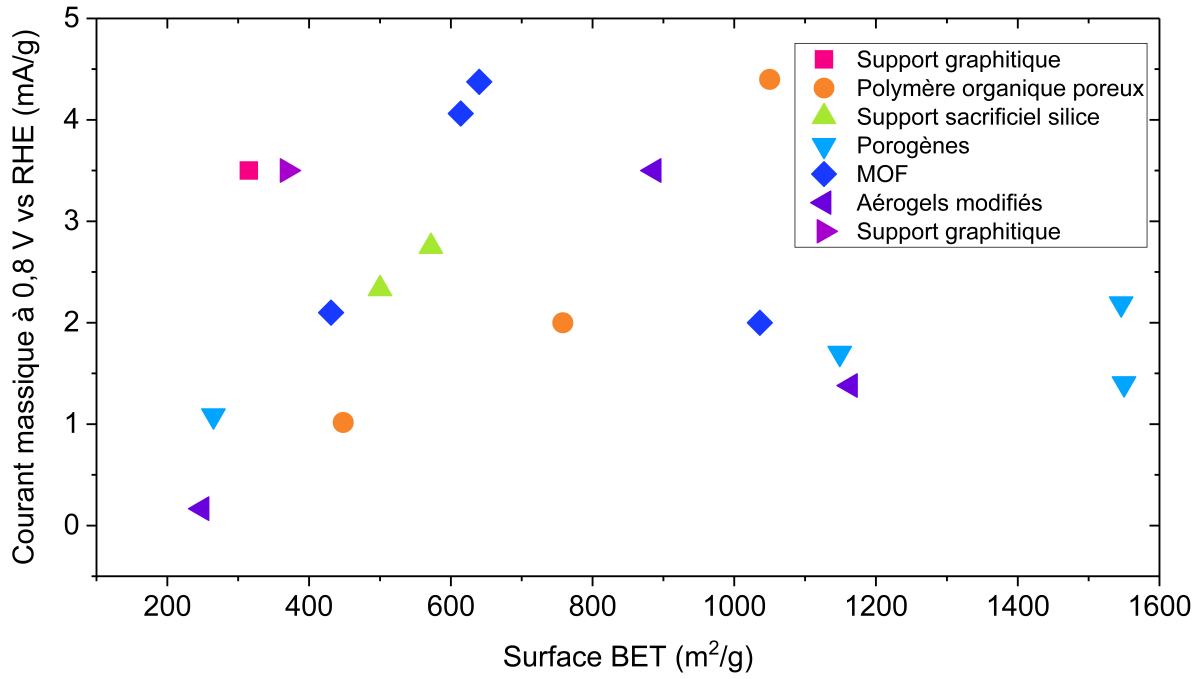


FIGURE 1.27 – Densité de courant massique en fonction de la surface BET pour les différents matériaux.

Il est intéressant de noter l'absence de lien direct entre la surface spécifique et l'activité catalytique observée. Ainsi, un matériau avec une surface spécifique inférieure à 400 m^2/g peut avoir une activité supérieure à un matériau de surface spécifique supérieure à 1000 m^2/g. En effet, les matériaux ayant de grandes surfaces spécifiques sont majoritairement microporeux ce qui favorise la formations de sites moins actifs et moins accessibles.

Le passage en revue des différentes approches utilisées pour la formation des catalyseurs Fe-N-C a mis en évidence la diversité de matériaux actifs qu'il est possible d'obtenir. La voie aérogel qui est très peu étudiée présente un attrait par la diversité de structures qu'elle permet d'obtenir. C'est cette voie qui est choisie dans ces travaux. La partie suivante présente les connaissances à l'état de l'art concernant les structures de type aérogel, cryogel et xérogel. Cette revue bibliographique est orientée vers la fabrication de matériaux actifs pour la catalyse de l'ORR via des sites Fe-N-C, c'est pourquoi les structures incorporant de l'azote ou des métaux sont plus particulièrement détaillées.

1.3 Aérogels, cryogels et xérogels de carbone

La première fabrication d'aérogel date des années 1930, période pendant laquelle les gels sont un objet d'étude important. Le séchage de gels par voie supercritique a permis d'obtenir un matériau sec avec la structure d'un gel humide [147]. Un aérogel est défini comme un matériau fabriqué par voie sol-gel et séché par voie supercritique [148]. Les termes cryogel et xérogel désignent les matériaux séchés par lyophilisation et par évaporation respectivement. Cependant, le mot aérogel est parfois utilisé pour divers matériaux poreux obtenus par séchage d'un gel indépendamment de la méthode de séchage. Les gels étudiés historiquement sont à base de silice et ce type de matériau reste aujourd'hui très étudié (63% des publications contenant le mot aérogel traitent d'aérogels de silice).
La méthode sol-gel est à l'origine du développement des aérogels car elle permet la formation de gel ordonné poreux [149]. La synthèse s'effectue à basse température en milieu aqueux ou alcoolique et permet d'obtenir un matériau qui peut être facilement mis sous forme de couche fine ou de bloc monolithique avant d'être séché. Enfin, une étape de frittage à haute température peut être utilisée pour obtenir un matériau céramique poreux. La formation du gel se fait en deux phases, le sol et le gel. La phase de sol consiste en la formation de polymères organiques ou inorganiques sous la forme de colloïdes. Ces particules de taille inférieure à 100 nm se repoussent entre elles ce qui empêche leur sédimentation. Dans une seconde phase qui peut être déclenchée par la température, une variation de pH ou la cinétique de la réaction, les colloïdes polymérisent entre eux formant un réseau 3D solide de colloïdes. Le solvant de polymérisation est présent dans le réseau solide ce qui correspond à la définition d'un gel. Selon la nature du solvant le matériau obtenu est appelé hydrogel ou alcogel, pour un solvant aqueux ou alcoolique respectivement.
La première synthèse d'aérogel organique est effectuée en 1989 par Pekala [150–152] à partir de résorcinol et de formaldéhyde. La polymérisation 3D des précurseurs organiques permet de former un gel aqueux nommé hydrogel organique. Ce gel est ensuite séché par l'une des méthodes décrites dans la partie 1.3.4. Les aérogels, cryogel ou xerogels organiques obtenus peuvent ensuite être pyrolysés en atmosphère inerte. Les matériaux obtenus sont appelés aérogel de carbone. Ils peuvent avoir des surfaces spécifiques de 500 à plus de 1000 m^2/g [153]. La variété de paramètres influant sur la morphologie du matériau carboné obtenu rend cette méthode intéressante pour diverses applications [154]. La porosité des aérogels de carbone en fait de bons isolants thermiques (conductivité thermique dans l'air de $0,03$ W/m/K [155]) mais également des absorbants performants. La grande surface développée par ces matériaux et leur bonne conductivité électronique (conductivité électronique à température ambiante de 20 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ [155]) en font des candidats de choix pour les électrodes de super-condensateur. Il est possible d'adapter la surface spécifique et la distribution de taille de pores des matériaux obtenus en faisant varier les conditions de synthèse. Des études sont menées notamment sur l'effet des ratios de précurseurs, la concentration de réactifs en solution mais aussi le pH du milieu réactionnel ainsi que les conditions de séchage et de pyrolyse [156–158]. Parmi les diverses études menées sur les aérogels de carbone, peu de précurseurs différents sont étudiés. Le résorcinol et le formaldéhyde sont utilisés dans la plupart des synthèses de la littérature. Le formaldéhyde est une molécule simple, accessible et très réactive. La structure du résorcinol le rend particulièrement approprié pour une polymérisation 3D avec 3 sites fortement réactifs. D'autres matériaux sont appelés aérogels de carbone sans répondre à la définition établie par Pekala. Par exemple, des gels sont fabriqués à partir de polymères mis dans des conditions appropriées pour qu'ils gélifient (solvant, température, agitation). De même, les matériaux fabriqués par gélification et séchage de structures graphitiques comme les oxydes de graphène [159, 160] et les nanotubes de carbone [161, 162] sont appelés aérogel de carbone. Cependant, dans cette étude,

seuls les matériaux formés par polymérisation in-situ de polymères organiques formant un gel sont considérés. En effet, cette approche permet de contrôler la composition et la structure du matériau et de la faire varier par ajout de précurseurs supplémentaires. Les étapes de séchage et de pyrolyse des gels sont étudiées indépendamment de la méthode de synthèse. Avant séchage, la structure polymère formée est appelée hydrogel. Dans les études reportées, les paramètres de synthèse des hydrogels sont modifiés et les structures séchées et pyrolysées sont caractérisées. Dans les parties suivantes, on s'attache à étudier la paramétrisation de la synthèse d'hydrogels indépendamment de l'impact du séchage et de la pyrolyse.

1.3.1 Synthèses d'aérogels de carbone standards

Les aérogels de carbone dits standards sont fabriqués selon la méthode développée par Pekala à la fin des années 1980 [151, 163, 164]. Les précurseurs organiques sont le résorcinol et le formaldéhyde. Ils sont mis en présence en milieu aqueux avec du carbonate de sodium comme catalyseur. Un gel se forme dans le volume de solution initial. Le mécanisme réactionnel de la formation du gel et les paramètres qui déterminent sa morphologie finale sont étudiés pour pouvoir établir un protocole adapté aux différentes applications voulues pour le matériau final.

Mécanisme de réaction

La condensation du résorcinol avec le formaldéhyde a une cinétique qui dépend du pH avec une vitesse minimale pour des valeurs du pH entre 3 et 4 [165]. Ainsi, on parle de catalyse acide pour des valeur du pH inférieures à 3 et de catalyse basique au delà de 4. En milieu basique, le résorcinol et le formaldéhyde réagissent ensemble par une substitution électrophile du formaldéhyde sur un des sites riches en électron du résorcinol. Cette réaction est très rapide grâce à la grande densité électronique au niveau des sites 2, 4 et 6 du résorcinol. C'est le carbone 2 qui a la plus forte densité électronique car il est en alpha des deux groupes hydroxyle, cependant sa position entraine une gêne stérique qui le rend moins réactif que les sites 4 et 6. Cette réaction forme des résorcinols hydroxyméthylé (Figure 1.28-A) qui forment des intermédiaires quinone en libérant un ion hydroxyde (Figure 1.28-B). Ces intermédiaires se condensent ensuite rapidement pour former des ponts méthylène ou éther (Figure 1.28-C). Ainsi, l'étape de condensation nécessite une certaine acidité pour former les quinones. Le formaldéhyde se place en position 4 et 6 préférentiellement mais le site 2 peut également réagir si la stœchiométrie le permet. Avec une stoechiométrie 1 : 1 seuls les sites 4 et 6 sont utilisés et le polymère formé est alors linéaire, on parle alors de résine résorcinol-formaldéhyde Novolak.

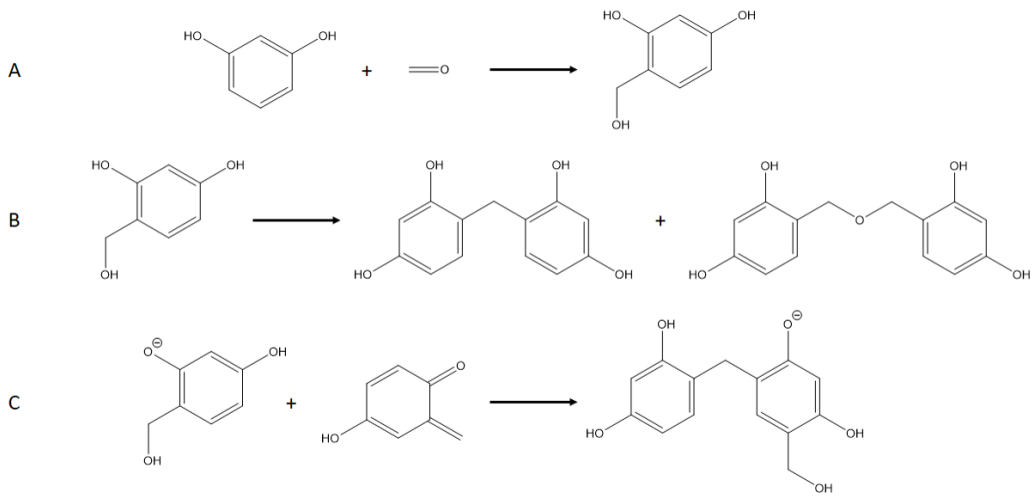


FIGURE 1.28 – Etapes du mécanisme de polymérisation : A-Addition du formaldéhyde sur le résorcinol, B-Formation de méthide quinone et C-Condensation des quinones et méthylols.

En milieu acide, le formaldéhyde est protoné et se substitue à un proton des carbones réactifs du résorcinol. La fonction hydroxyméthyle formée est alors très instable et un carbocation est formé par élimination d'eau. Le carbonium réagit alors avec un résorcinol protoné pour former un pont méthylène [165](Figure 1.29).

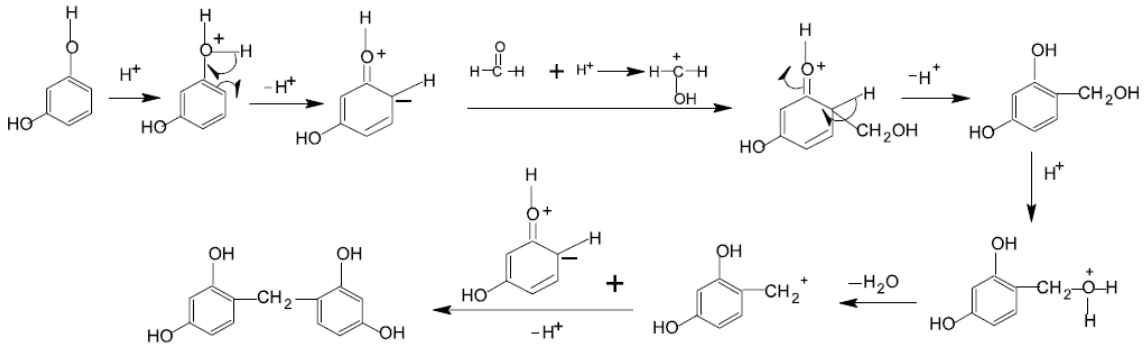


FIGURE 1.29 – Formation de ponts méthylène en milieu acide.

Pour former un gel, le formaldéhyde doit être en excès pour réagir également en position 2 et ainsi avoir permettre la formation de grandes chaines polymères. Dans la première phase dite de sol, des chaînes courtes et réticulées forment des clusters aussi appelés colloïdes. Ils sont en suspension stable en solution jusqu'au point de gélification à partir duquel les particules arrêtent de croitre et réticulent entre elles. La taille des particules colloïdales formées jusqu'à la gélification est déterminante pour la morphologie finale de l'aérogel. Avec beaucoup de colloïdes de petite taille la surface spécifique finale sera plus grande qu'avec des gros colloïdes. La quantité de particules en croissance, leur taille et le point de gélification sont définis par les paramètres de synthèse (Température de polymérisation, pH de la solution, ratio de précurseurs). Les effets connus des différents leviers de synthèse sur les propriétés finales du matériau sont présentés dans les parties suivantes.

Température et temps de réaction

La réaction de gélification se fait en deux temps, la formation d'hydroxyles (ou hydroxyméthyle) puis la condensation des groupes hydroxyméthyles formés. La première étape se produit dès la température ambiante mais la condensation se produit entre 60 et 90 °C [166]. La température initialement utilisée par Pekala et reprise ensuite dans la plupart des publications est de 85°C [150]. Un quelconque effet de la température de réaction sur la morphologie finale dans l'intervalle de température donné n'a pas été observé à ce jour. En revanche, des montées en température alternatives sont utilisées pour tenter de réduire le temps de gélation mais conduisent à des surface spécifiques réduites [167, 168]. Le temps de réaction a un effet important sur la morphologie finale du gel mais dépend largement des autres paramètres de réaction. En effet, quand les réactifs organiques sont en forte concentration dans le milieu aqueux, la gélification se produit plus rapidement [150]. Les colloïdes formés dans la phase de sol sont plus rapidement déstabilisés et donc commencent la condensation qui provoque la gélification. La gélification peut se faire en quelques heures dans certains cas mais le matériau est généralement laissé plusieurs jours pour permettre une réticulation totale des chaînes polymériques. Une solution acide peut aussi être ajoutée pour terminer la réticulation du gel [150]. Une polymérisation pendant 7 jours à 85°C semble suffisante pour atteindre la réticulation maximale.

pH de la solution initiale et quantité de catalyseur

La gélification peut s'effectuer en milieu acide ou en milieu basique avec deux mécanismes différents qui conduisent à différents types de morphologies pour le matériau final.

Milieu basique

Les synthèses sont dites en milieu basique quand le pH initial est supérieur à 4. Dans ces cas, la gélification s'effectue en deux phases distinctes. Une valeur du pH élevée favorise la formation des ions résorcinates pour permettre l'attaque du formaldéhyde sur les sites 2, 4 ou 6 du résorcinol, les formes mésomères sont représentées sur la Figure 1.30. Les résorcinols hydroxymétylés sont la base des clusters de polymérisation qui forment la phase sol. Quand il y a beaucoup de carbonate beaucoup de clusters se forment. Les résorcinols anioniques ne réagissent pas ensemble car ils se repoussent les uns les autres mais il reste des résorcinol non ioniques avec lesquels ils réagissent faisant ainsi croitre les clusters. La réaction de polymérisation tend à acidifier la solution, en effet, le polymère est plus conjugué ce qui facilite le départ des protons des groupements hydroxyles [169]. Quand le résorcinol est entièrement consommé, il ne reste alors que des formaldéhydes qui forment des groupement hydroxyméthyles à la surface des clusters. Les différents clusters réagissent alors ensemble, c'est la condensation et le passage à la phase de gel [151]. Le nombre et donc la taille des clusters sont régulés par le pH. En effet, quand les résorcinols sont déprotonés en grande quantité ils forment un grand nombre de petits clusters. A l'inverse, quand il y a très peu de clusters en croissances ils sont amenés à grossir d'avantage pour permettre la consommation de tout le résorcinol avant la phase de gélification qui est donc plus tardive.

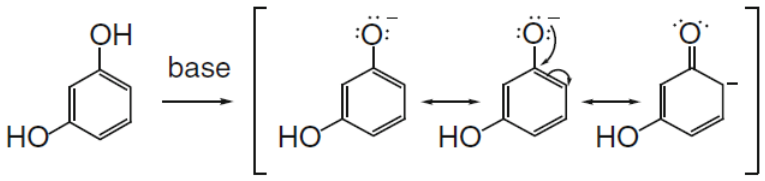


FIGURE 1.30 – Formes mésomères du résorcinol en milieu basique.

Cet effet du pH est difficile à décorréler de l'effet de la quantité de catalyseur utilisé. En effet, dans la littérature, le pH est très rarement mesuré. La quantité de catalyseur basique (Na_2CO_3) est indiquée en ratio molaire R/C pour Résorcinol/Catalyseur. R/C est généralement compris entre 50 et 300 avec une baisse de la surface spécifique quand le ratio augmente [156, 170]. Il a été montré par RMN du carbone que l'augmentation de la quantité de catalyseur favorisait la formation des ponts méthylènes et donc la réticulation du gel [170]. Les valeurs de R/C ne peuvent être comparées que pour des taux de solide équivalents. En effet, puisque le carbonate de sodium sert d'ajusteur de pH, c'est la concentration molaire dans le milieu qui importe. Le pH et le ratio R/C sont deux paramètres (proportionnels au taux de solide) qui doivent avoir le même effet sur la morphologie du matériau. Dans ce cas, le carbonate de sodium peut être remplacé par n'importe quelle espèce basique pour faire varier le pH, les valeurs de R/C ne sont alors plus comparables avec les matériaux fabriqués avec du carbonate de sodium. Quand l'effet du pH est mesuré celui-ci est ajusté par des acides ou base fortes. Dans un premier cas, le carbonate de sodium est utilisé comme catalyseur dans des concentrations fixées et le pH est ajusté par de l'acide nitrique [158, 171]. La première étude conclut sur un effondrement de la surface spécifique aux valeurs de pH élevées. La deuxième étude, qui vise à établir l'influence des différents paramètres et leur corrélation, conclut que l'augmentation du pH de 5,5 à 7 amène une nette augmentation de la surface spécifique. Ces résultats, pourtant issus du même groupe semblent se contredire. Dans un second cas, le pH est ajusté avec de la soude sans utiliser de carbonate de sodium [172]. Les résultats obtenus correspondent à ce qui était observé dans la première étude de Lin et al. [158] avec cependant un décalage d'une demie unité de pH pour l'effondrement de la surface spécifique (Figure 1.31). Les deux différences principales entre les deux méthodes de synthèse sont le taux de solide (35% pour Job et Al. vs 5% pour Lin et Al.), la température de pyrolyse (800°C vs 1050°C) et le temps de gélification (3 jours vs 7 jours). La gélification plus rapide peut s'expliquer par l'augmentation du taux de solide, cependant il est contre intuitif que la pyrolyse à plus basse température amène à un effondrement à des pH plus faibles.

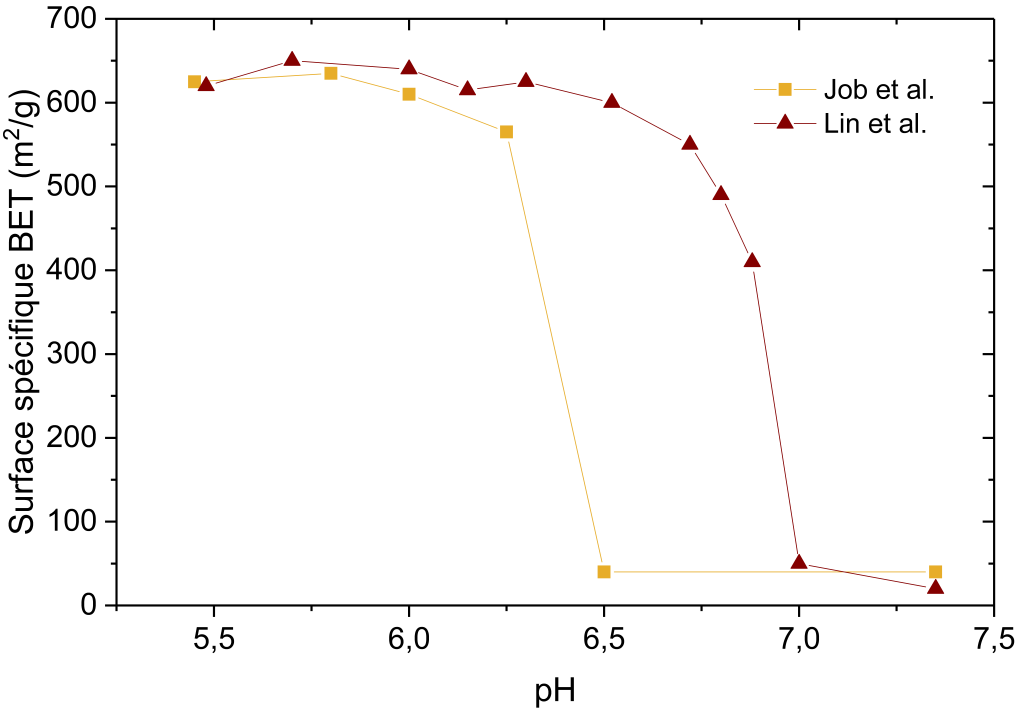
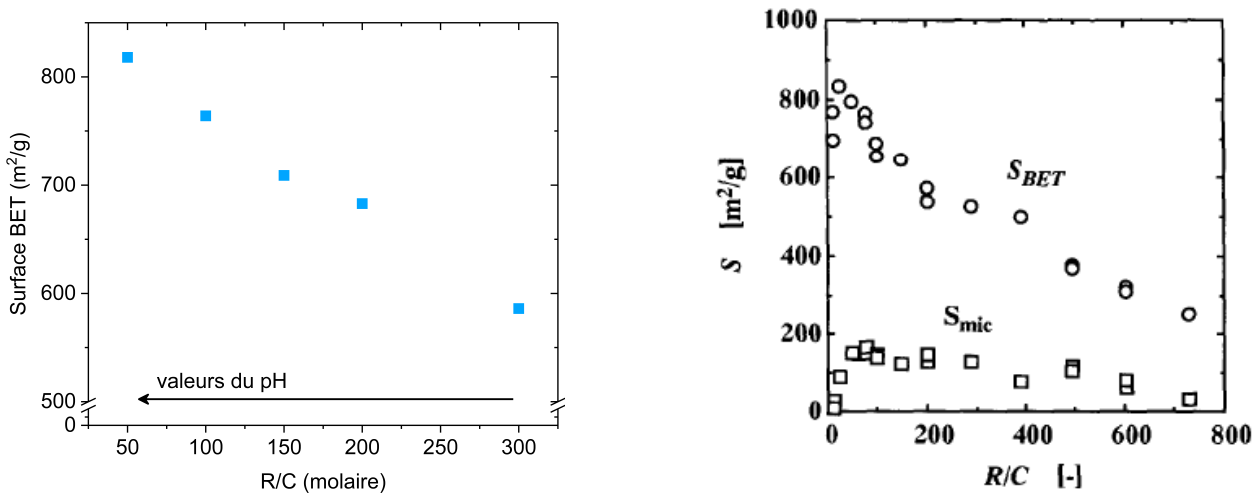


FIGURE 1.31 – Surface BET pour 2 séries de xérogels ; Job et al. [172] (NaOH, 35%sol, pyrolyse à 800 °C) ; Lin et al. [158] (Na_2CO_3 + pH avec HNO_3, 5%sol, pyrolyse à 1050 °C).

En effet, il a été montré que la pyrolyse au delà de 800°C diminue la surface spécifique [171, 173]. Pour les deux études, il semble qu'à des valeurs de pH élevées la condensation se fait moins facilement ce qui affaiblit la structure 3D du gel. Les deux études ont en commun d'étudier des xérogels qui sont donc séchés par évaporation. Cette méthode de séchage est la moins douce pour le squelette organique qui subit des forces capillaires importantes. Le réseau a donc tendance à s'effondrer quand la structure n'est pas suffisamment réticulée comme c'est le cas aux valeurs de pH supérieures à 6,5 Pour les matériaux des deux études. Il semble qu'aucune étude équivalente pour des matériaux aérogels, séchés avec du CO_2 supercritique n'ait été rapportée à ce jour.
Si le pH est rarement mesuré, l'impact de la quantité de carbonate de sodium introduit a été largement évalué. Le phénomène de forte diminution de la surface spécifique aux grandes concentrations de catalyseur (qui correspond à un pH élevé) ne semble pas avoir lieu pour les aérogels et la surface spécifique augmente quand la quantité de catalyseur (le pH) augmente. Ce résultat est rapportés par deux groupes pour des taux de solide de 5% (Figure 1.32a) et de 16%(Figure 1.32b).



(a) Taux de solide de 5% [156]. (b) Taux de solide de 16% [174].

FIGURE 1.32 – Surfaces spécifiques en fonction du ratio molaire R/C avec Na_2CO_3 comme catalyseur pour deux taux de solide différents

Cependant, le pH n'atteint alors peut être pas les valeurs supérieures à 7 pour lesquelles l'effondrement a été observé pour les xérogels dont le pH était mesuré [158, 172].
La nature du catalyseur utilisé est rarement modifiée. Dans le plan d'expérience de la référence [175] l'effet des carbonates de sodium et de potassium mais aussi de leurs acides conjugués est évalué sans toutefois mesurer le pH. Il est donc difficile de déterminer si la nature du contre-ion a un effet sur la gélification.

Milieu acide

En milieu acide, le formaldéhyde est protoné ce qui catalyse la réaction de substitution du groupement hydroxyméthyle sur le résorcinol. Il n'y a donc pas de formation de résorcinolates qui se repoussent et la phase de réticulation est anticipée. La morphologie en collier de perle observée en milieu basique est alors moins visible en milieu acide comme montré sur la Figure 1.33. La catalyse acide peut se faire avec des acides inorganiques forts tels que l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique [176, 177]. Dans d'autres cas les acides organiques sont utilisés [178–180]. Il semble que lorsque la réaction démarre avec des faibles quantités de catalyseur (pH élevé pour un milieu acide, pH>4) la gélification soit inhomogène ou qu'il y ait précipitation plutôt que gélification [180]. La fabrication de gels en milieu acide est également possible en milieu organique. L'acétone a par exemple été utilisée en complément d'un catalyseur acide [181]. La plus grande surface spécifique est obtenue pour le gel contenant le moins de catalyseur acide avec 1900 m^2/g. Ainsi, bien que la catalyse acide soit moins étudiée que la catalyse basique, il semble possible d'obtenir des matériaux aux morphologies compatibles avec celles attendues pour le matériau final.

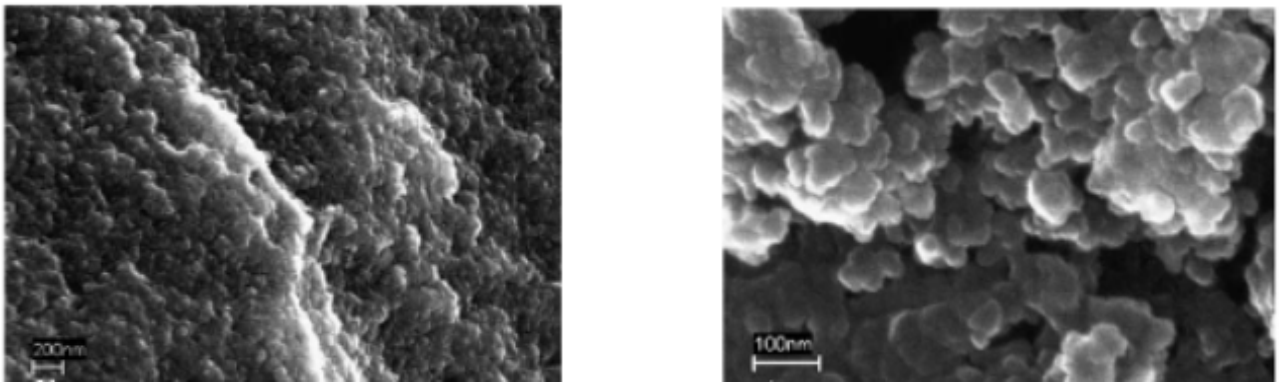


FIGURE 1.33 – Images MEB de matériaux synthétisés en milieu acide (droite) et basique (gauche) [178]

Contrôle du pH

La présence de catalyseur basique permet de retarder la phase de condensation alors que la catalyse acide permet de faire simultanément l'hydroxyméthylation et la condensation. Quand la phase d'hydroxyméthylation est longue une grande quantité de particules sont formées et après condensation, une morphologie en chapelet de petites particules est obtenue. Quand les deux phases ont lieu en parallèle les particules sont moins distinctes. La morphologie obtenue est donc modifiable en faisant varier le pH de début de synthèse [182]. Il peut également être envisagé d'ajouter un acide en cours de synthèse pour déclencher la phase de condensation et ainsi contrôler précisément la croissance des particules [183, 184].

Ratio de précurseurs

Le formaldéhyde et le résorcinol insérés en ratio 1/1 forment un polymère linéaire également appelé résine Novolak. En effet, chaque résorcinol est hydroxyméthylé une fois par un formaldéhyde et peut réagir avec un autre résorcinol hydroxyméthylé sur un site non substitué (Figure 1.34).

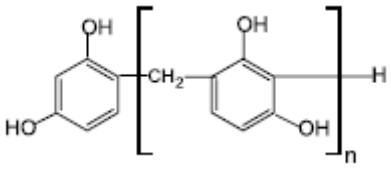


FIGURE 1.34 – Résine Novolak® formée avec un ratio R/F =1.

Afin de substituer les trois sites du résorcinol, le formaldéhyde doit être intégré en excès. Le ratio privilégié est R/F = 0,5 soit 2 équivalents formaldéhyde [157, 158, 164, 167, 171, 172]. D'autres ratios R/F sont très rarement étudiés. Cependant, une étude a été menée en milieu acide pour trouver le ratio optimal [176]. Le nombre d'équivalents formaldéhyde a été étudié de 2 à 10 et la surface spécifique a été mesurée pour chacun des matériaux formés (Figure 1.35).

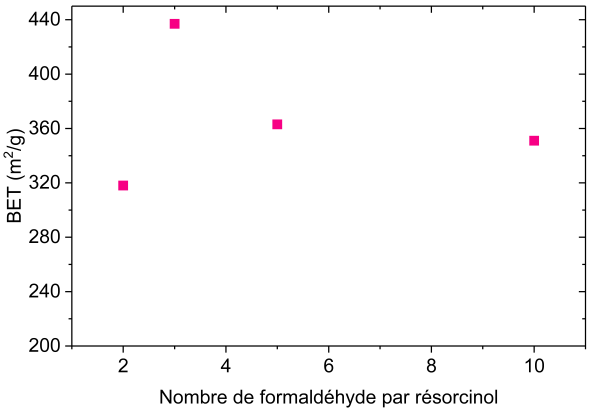


FIGURE 1.35 – Surface spécifique BET en fonction du nombre d'équivalents de formaldéhyde pour des gels synthétisés en milieu acide pendant 24h [176].

Le ratio optimal semble être de 3 équivalents de formaldéhyde par résorcinol. Les résultats obtenus dans cette étude concernent une synthèse dans l'acétonitrile et avec une catalyse par de l'acide chlorhydrique et ne sont donc pas forcément transposables en milieu aqueux.

Taux de solide

Le taux de solide représente la masse de réactif organique par rapport au volume de solvant. C'est un paramètre équivalent à la densité théorique du gel et à la concentration des réactifs dans le milieu. Il est souvent défini comme la masse de réactifs organiques divisé par le volume de solvant [150, 171].

$$\%sol = \frac{m_{\text{monomère}}}{V_{\text{solvant}}}$$

Le taux de solide initialement utilisé par Pekala est de 5%. Cette valeur a ensuite souvent été reprise, cependant, la façon de présenter ce paramètre varie largement dans la littérature. Les informations qui sont données sont parfois le ratio molaire R/W pour Résorcinol/Eau [172, 185], le ratio R/W exprimé en g/mL [157, 186], la densité théorique exprimée en kg/m^3 [173]. Il est possible de ramener toutes ces informations au taux de solide pour comparer les valeurs des différents publications de la littérature. Des taux de solide allant de 2% [156] à plus de 60% [187] sont utilisés pour former des gels. Quand le taux de solide augmente, la taille moyenne des mésopores semble diminuer [157]. Cependant, quand le %sol varie les concentrations de catalyseur et de précurseurs organiques varient ce qui modifie le pH d'un matériau à l'autre bien que cette donnée ne soit pas mesurée. Le taux de solide influence la distribution de taille de pores, il est donc difficile de conclure directement quant à son impact sur la surface spécifique. La cinétique de réaction est elle aussi influencée par la dilution des espèces ainsi des matériaux avec un taux de solide différents pour lesquels la réaction est stoppée au même moment ne sont pas au même stade du processus de gélification [150]. L'étape de réticulation est donc importante pour terminer la gélification et ainsi comparer les matériaux avec un taux de solide variable. Dans leur étude paramétrique, Zanto et al. concluent qu'après une période de gélification d'une semaine le taux variant de 5% à 20% n'avait pas d'influence sur la surface spécifique et le volume des pores [171]. Ainsi, il semble qu'après une période de gélification suffisamment grande pour permettre la réticulation complète du système le taux de solide ait très peu d'influence sur la morphologie du gel.

Le système Résorcinol-Formaldéhyde détaillé dans cette partie présente beaucoup de paramètres

dont l'impact sur la structure est étudié. Les aérogels d'intérêt pour la synthèse de catalyseurs Fe-N-C doivent intégrer des atomes d'azote et de fer. Il existe moins d'études de ces systèmes plus complexes. Les deux parties suivantes visent à rassembler les informations concernant l'incorporation dans des hydrogels d'azote et de métaux de transition.

1.3.2 Dopage en azote d'aérogels de carbone

Les aérogels de carbone désignent dans la plupart des cas des matériaux issus de la gélification du résorcinol et du formaldéhyde. Cependant, d'autres précurseurs peuvent être utilisés pour obtenir des structures chimiques différentes. Les molécules utilisées en substitution du résorcinol doivent posséder plusieurs fonctions chimiques pour contribuer au réseau 3D. L'utilisation de monomères azotés en remplacement ou en complément du résorcinol permet d'obtenir des matériaux graphitiques dopés à l'azote après l'étape de pyrolyse [186, 188].

Aérogels Mélamine-Formaldéhyde

Quelques années après la publication de ses travaux sur les gels résorcinol-formaldéhyde, Pekala a publié une étude dans laquelle il compare des gels résorcinol-formaldéhyde à des gels mélamine-formaldéhyde [164].

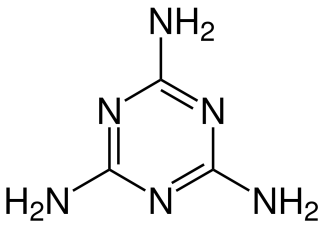


FIGURE 1.36 – Molécule de mélamine ou 1,3,5-triazine-2,4,6-triamine.

La mélamine est une molécule comportant six atomes d'azote, dont trois sous forme d'amine primaire (Figure 1.36). L'hydroxy-méthylation peut s'effectuer deux fois par groupement amine. La réaction de la mélamine avec le formaldéhyde permet la formation d'une résine thermostable commercialisée sous le nom de Formica® [189]. Dans le protocole donné par Pekala, la mélamine est utilisée dans un ratio M/F = 0,3. Les deux monomères sont d'abord intégrés dans l'eau en milieu basique pour permettre l'hydroxyméthylation des groupements amines puis un acide est ajouté pour déclencher la gélification [164, 190, 191]. Des oligomères pré-polymérisés peuvent aussi être utilisés. Dans ce cas les résines sont mises en milieu acide pour provoquer la condensation des chaines [164, 192, 193]. Les aérogels obtenus par ces méthodes sont poreux et riches en azote mais les morphologies finales sont moins adaptables que pour les matériaux à base de résorcinol. L'effet du pH se limite à réguler la cinétique de la réaction et les propriétés optiques de transparence et non la distribution de taille de pores [192].

Aérogels Mélamine-Résorcinol-Formaldéhyde

Afin d'obtenir une plus grande diversité de morphologies et de faire varier la quantité d'azote introduite, il est aussi possible de réaliser une co-polymérisation du résorcinol et de la mélamine [186, 188, 194, 195]. La quantité d'atome d'azote présents dans le matériau final est modifiée en variant le ratio M/R pour Mélamine/Résorcinol. Le dopage des aérogels de carbone par des atomes d'azote

permet d'améliorer la capacitance du matériau final avec des ratios M/R optimaux [186]. Cependant, l'augmentation de la quantité d'azote provoque une augmentation du désordre des plans graphitiques ce qui réduit la conductivité du matériau [195]. Des études évaluent l'effet du ratio R/M pour des valeurs allant de 0,07 à 120 [186, 195, 196]. Dans les trois cas présentés sur la Figure 1.37 en orange, rouge et bleu, du carbonate de calcium ou de la soude sont utilisés comme catalyseurs pour des valeurs de pH autour de 6 (+ ou - 1 unité de pH). Le recoupement des trois ensembles de données montre un lien logarithmique entre le ratio M/R et la surface BET obtenue. Chacune des études comparées ici fait un point de référence sans mélamine.

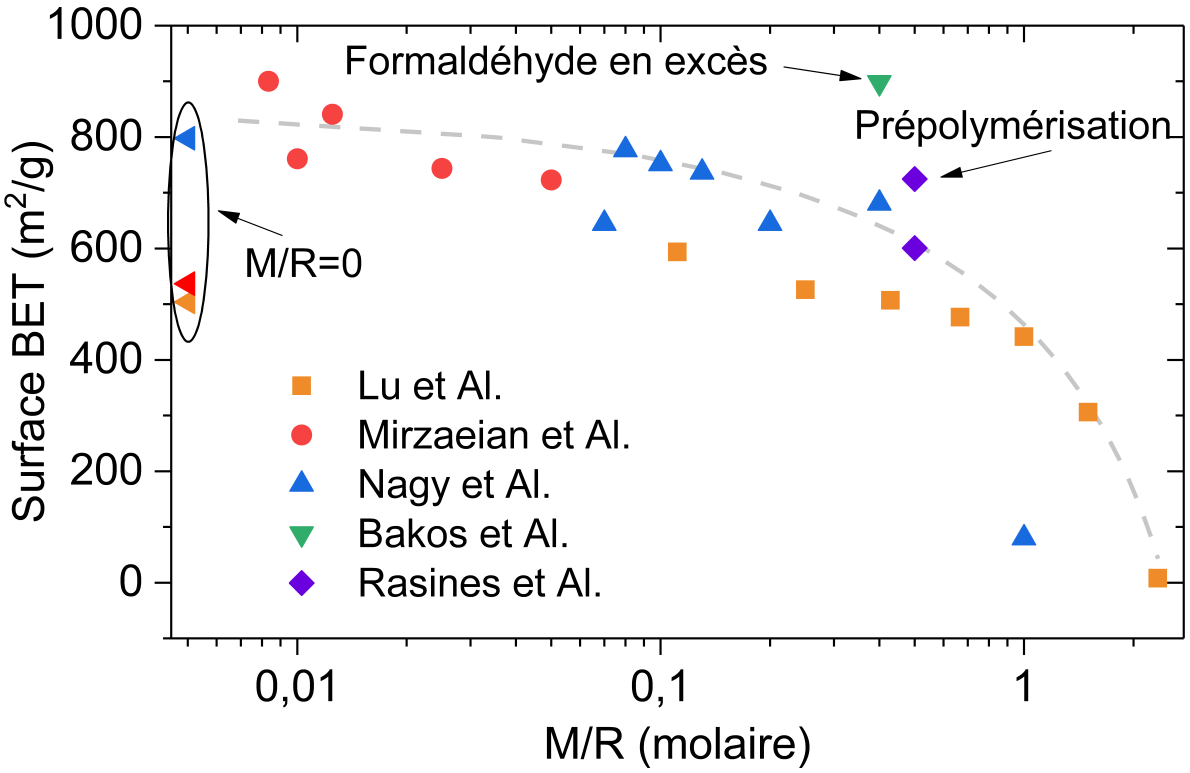


FIGURE 1.37 – Surface spécifique BET mesurée en fonction du ratio molaire M/R pour les matériaux fabriqués par Lu et al. [195], Mirzaeian et al. [186], Nagy et al. [196], Bakos et al. [188] et Rasines et Al. [197].

Les matériaux fabriqués par Nagy et al. [196] sont séchés par CO_2 supercritique ce qui explique la grande surface spécifique mesurée. La tendance semble être une décroissance de la surface spécifique quand la quantité de mélamine augmente. La discontinuité en surface spécifique entre les matériaux ne contenant pas de mélamine et ceux en contenant peut être due à une modification du mécanisme de gélification. Pour ces trois synthèses, le ratio molaire (R+M)/F utilisé était proche de 0,5 (+ ou - 0,1). Cependant, des surfaces spécifiques supérieures à la tendance présentée ont été obtenues pour un matériau avec un ratio molaire $(R+M)/F = 0,2$ [188]. En effet, pour les mélanges binaires mélamine formaldéhyde le ratio M/F de 0,3 est utilisé, il peut donc être approprié d'augmenter la quantité de formaldéhyde utilisée pour un système mixte par rapport au système résorcinol-formaldéhyde.
Dans les structures copolymérisées, les deux monomères peuvent ne pas être répartis de façon homogène dans le gel formé. Notamment, des structures cœur-coquille avec un cœur riche en azote et une coquille plus riche en carbone ont été reportées [194, 198]. Dans les deux cas, il semble que la mélamine réagit rapidement avec le formaldéhyde pour former le cœur des particules de gel. Les systèmes binaires à base de résorcinol et à base de mélamine ne réagissent pas avec les mêmes mécanismes, ni

dans les mêmes conditions. Il peut donc être intéressant de les mettre en présence après une étape de pré-polymérisation [197]. Un mélange résorcinol-formaldéhyde-catalyseur est porté 1h à 40 °C et un mélange mélamine-formaldéhyde-catalyseur est porté 30 min à 70 °C. Les deux solutions sont ensuite mélangées pour former un gel mixte résorcinol-mélamine. L'étape de prépolymérisation permet d'obtenir des surfaces spécifiques supérieures (Figure 1.37).

Autres précurseurs d'aérogels azotés

La mélamine est appropriée pour le dopage à l'azote car elle se substitue de façon homologue au résorcinol. Cependant, le dopage à l'azote peut s'effectuer par d'autres biais. La pyrolyse à haute température sous atmosphère NH_3 permet d'optimiser la morphologie à partir du système résorcinol-formaldéhyde qui est maitrisé tout en dopant à l'azote [199]. La pyrolyse sous atmosphère réductrice provoque à la fois la graphitisation et l'attaque du squelette organique. Quand la température et la durée de la pyrolyse en atmosphère NH_3 augmente la microporosité est fortement augmentée. Cependant, au-delà de 850 °C la quantité d'atomes d'azote diminue. En effet, les atomes d'azote sont plus facilement éliminés que les atomes de carbone quand les températures de pyrolyse augmentent [190].
L'aniline et la pyridine sont des composés azotés qui peuvent réagir par leur fonction amine avec le formaldéhyde. Cependant, elles sont mono-fonctionalisées et ne peuvent donc pas former une structure 3D sans présence de mélamine ou de résorcinol. Des mélanges de composés sont donc effectués pour évaluer l'effet de ces précurseurs [200]. Les surfaces spécifiques maximales sont obtenues pour les matériaux résorcinol-mélamine classiques, mais la répartition des atomes d'azote au sein des particules et la quantité d'azote introduite peuvent être modulées par l'utilisation de ces précurseurs azotés.
Certains précurseurs carbonés peuvent eux aussi être sélectionnés pour obtenir des propriétés spécifiques. Par exemple, une fonction acide carboxylique peut être ajoutée afin de permettre la coordination d'ions métalliques. Dans ces synthèses, le résorcinol est substitué par du dHMBA, un dérivé du résorcinol présentant un groupement acide carboxylique en position 2, et réagit avec de la mélamine et du formaldéhyde [142]. Cependant, la perte d'un des sites réactifs du résorcinol diminue la réticulation du gel ce qui réduit la surface spécifique finale des matériaux (118 m^2/g). Pour contrer cela, une partie du dHMBA est remplacée par un résorcinol méthylé [201]. La surface spécifique est alors augmentée jusqu'à 461 m^2/g.
Des aérogels de carbone dopés à l'azote peuvent aussi être préparés à partir de molécules bio-sourcées [202–206]. Le terme aérogel est alors une extension de la définition utilisée dans ce document. En effet, les gels ne sont pas issus d'une synthèse de type sol-gel mais les matériaux formés ont des structures proches. L'utilisation de molécules biosourcées est toujours présentée comme un avantage majeur de ces procédés du fait de l'origine des réactifs. Cependant, la morphologie des matériaux est plus difficile à contrôler du fait de la diversité chimique généralement présente au sein des matières premières utilisées.

Pour obtenir des sites actifs Fe-N-C après séchage et pyrolyse du gel, il est important d'introduire du fer dans la structure du gel. Cet ajout peut avoir un impact sur l'hydrogel formé. Très peu d'études portent sur les aérogels dopés à la fois à l'azote et au fer, c'est pourquoi la partie suivante se concentre principalement sur le dopage d'hydrogels résorcinol-formaldéhyde avec des métaux de transition.

1.3.3 Dopage métallique d'aérogels de carbone

Le dopage par des métaux d'aérogels résorcinol-formaldéhyde permet d'obtenir des structures carbonées intégrant des oxydes métalliques après pyrolyse. C'est cette application qui est majoritairement visée dans les études présentées. Les sels métalliques peuvent être ajoutés aux différentes étapes de la formation du gel ce qui donne des structures différentes.

Dopage métallique in-situ

Des précurseurs de métaux de transition peuvent remplacer le carbonate de sodium qui est utilisé dans les synthèses classiques résorcinol-formaldéhyde [207, 208]. Le dopage métallique semble diminuer la surface spécifique obtenue par rapport au gel non dopé. Cependant, dans le cas du nickel, quand la quantité de métal augmente, la surface spécifique augmente [207]. Ce phénomène peut s'expliquer par une variation du pH. En effet, certains métaux sont introduits sous forme de sels d'acétate et leur concentration modifie donc le pH initial de la synthèse qui est un paramètre important, comme explicité dans les parties précédentes. Le pH initial peut être régulé indépendamment des sels de métaux introduits pour contrôler la structure formée [169]. Cependant, le système est complexifié par la présence des sels de métaux qui peuvent avoir un effet sur la variation du pH au cours de la gélification. En effet, la polymérisation du système résorcinol-formaldéhyde entraine une baisse de l'ordre de deux unités de pH qui contribue à la catalyse de la réaction de condensation et donc la réticulation.
La nature du métal introduit semble modifier la surface spécifique du matériau à concentration égale avant pyrolyse [169]. Il est également possible que l'effet de la pyrolyse soit modifié en présence des différents métaux qui peuvent catalyser la graphitisation de la structure organique. La mesure des intensités relatives des bandes D et G en spectroscopie Raman permet de voir des différences d'état de graphitisation pour les différents métaux [207, 209]. Le fer est un bon catalyseur de la graphitisation.
Pour les systèmes résorcinol-formaldéhyde classiques, les métaux sont intégrés in-situ à hauteur de 1% massique et jusqu'à 6% [207]. Après pyrolyse la concentration massique obtenue varie peu (<1% de variation). Des oxydes métalliques ou des métaux au degré d'oxydation 0 sont formés lors de la pyrolyse et identifiés par diffraction de rayons X. [209].
Dans le cadre de la synthèse d'aérogel en tant que catalyseur Fe-N-C, Wang et al. présentent une synthèse incorporant de l'acétate ou de l'acétylacetate de fer [146]. Certains hydrogels fabriqués sont déstabilisés par la présence d'acétate de fer en trop grande quantité.
L'introduction de métaux de transition dans la synthèse complexifie le système et sa compréhension. Cependant, cela permet d'introduire le métal au plus près du matériau.

Ajout de métaux après synthèse

Les espèces métalliques peuvent également être ajoutées après la gélification du système. Ainsi, la synthèse est effectuée dans un système connu et maitrisable. La partie plus complexe est alors l'incorporation dans la structure des espèces métalliques. Avec une étape d'imprégnation en milieu aqueux, Sarapuu et al. ont obtenu un hydrogel avec des sels métalliques dissous dans les pores [142]. Pour permettre une bonne adsorption des métaux sur ou dans la structure organique un résorcinol substitué par une fonction acide carboxylique a été choisi. Les étapes de séchage et de pyrolyse se font alors comme pour un gel classique. Avec cette méthode, le métal n'est présent qu'à la surface des pores et il est difficile de contrôler la quantité de métal introduite car elle dépend de l'accessibilité des pores.
Le métal peut aussi potentiellement être introduit après l'étape de pyrolyse [187]. L'aérogel de carbone

subit une activation chimique avec de l'acide nitrique puis de la potasse avant de subir une seconde pyrolyse, le sel de cuivre est alors imprégné en milieu aqueux sur l'aérogel activé. Enfin, une dernière étape de recuit sous azote hydrogéné permet de réduire le cuivre déposé à basse température (350 °C). Le traitement à la potasse permet d'augmenter la quantité de cuivre incorporée au matériau final de 2% massique.

Les parties précédentes ont présenté es différentes voies possibles pour modifier les hydrogels pour obtenir une structure organique contenant de l'azote et du fer. Les gels obtenus doivent ensuite être séchés et pyrolysés. Ces deux étapes permettent l'obtention de matériaux poreux et conducteurs.

1.3.4 Méthodes de séchage et de pyrolyse

Une fois les hydrogels obtenus par polymérisation sol-gel, ils doivent être séchés pour retirer le solvant de la structure et ainsi obtenir un gel sec. La méthode de séchage est déterminante pour le maintien d'une structure poreuse 3D. Le matériau organique obtenu peut ensuite être pyrolysé pour former une structure graphitisée. La température et l'atmosphère de pyrolyse sont alors déterminantes pour la porosité finale obtenue.

Séchage des hydrogels

La phase de séchage de l'hydrogel, selon les contraintes qu'elle impose à la structure 3D peut entraîner un effondrement des pores. Il existe différentes stratégies de séchage qui présentent chacune des avantages et des contraintes.

Le séchage supercritique (Figure 1.38-A) est celui qui impose le moins de contraintes à la structure [150]. Le procédé consiste à remplacer le solvant du gel par du CO_2 liquide puis à faire passer le CO_2 à l'état supercritique. Le CO_2 liquide n'est pas miscible avec l'eau, il n'est donc pas possible d'échanger directement l'eau par du CO_2 dans l'enceinte de séchage. L'acétone est souvent utilisée comme solvant intermédiaire entre l'eau et le CO_2 pour sa miscibilité avec ces deux composés. Le transfert de solvant s'effectue par des bains de trempage du gel sur plusieurs jours. Le transfert de l'acétone vers le CO_2 se fait dans l'autoclave de séchage supercritique. L'acétone doit être intégralement remplacée au sein de la structure du gel avant le passage du CO_2 à l'état supercritique (70 bar, 31 °C). Au delà du point critique, le CO_2 a la viscosité des gaz et la densité des liquides. Ainsi, le passage de l'état liquide à supercritique puis de l'état supercritique à l'état gazeux se fait sans exercer de tension capillaires sur les pores de la structure 3D. Le CO_2 est utilisé le plus couramment car l'état supercritique est atteint pour des conditions de pression et de température douces.
Le séchage par évaporation (Figure 1.38-B) consiste à diminuer la pression et/ou augmenter la température pour éliminer le solvant. Cette méthode conduit à une forte tension capillaire sur les pores et un effondrement des pores est plus souvent observé. Cependant, cet effondrement peut être limité en contrôlant l'évaporation par une baisse de la pression ou une augmentation de la température très lente [172]. Un transfert de solvant de l'eau vers l'acétone peut également être utilisé pour faciliter l'évaporation [210]
La lyophilisation consiste en une étape de congélation et une étape de sublimation du solvant (Figure 1.38-C). La congélation doit être effectuée rapidement pour limiter la croissance des cristaux de solvant et éviter la déformation de la structure. L'immersion dans l'azote liquide est généralement utilisée car elle permet une congélation rapide et uniforme du gel. L'étape de sublimation s'effectue sous vide avec

un serpentin refroidi qui condense l'eau sublimée par l'enceinte sous vide.

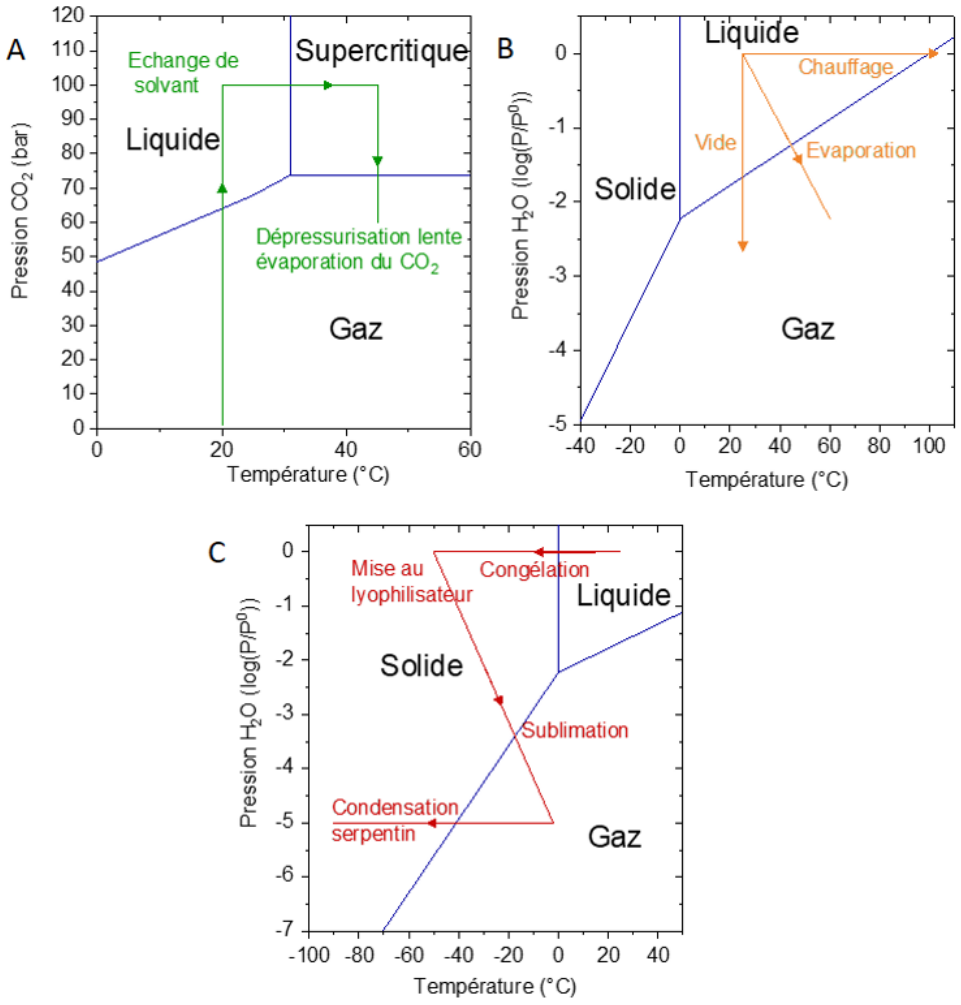


FIGURE 1.38 – Diagrammes de phases impliqués dans chacune des voies de séchage A-Séchage par CO_2 supercritique (aérogel) ; B-Séchage par évaporation (xérogel) et C-Séchage par lyophilisation (cryogel).

L'effet du mode de séchage sur la morphologie finale des matériaux est très important. Les contraintes appliquées à la structure carbonée, notamment dans le cas de l'évaporation, peuvent effondrer la structure et ainsi diminuer fortement la surface spécifique [171]. Quand les gels sont peu réticulés (fortes valeurs de pH, faible R/C) de grandes surfaces spécifiques peuvent être atteintes mais la structure est alors fragile et un séchage supercritique est nécessaire pour ne pas l'effondrer. La Figure 1.39, issue de la référence [171] synthétise des résultats obtenus pour des aérogels et xérogels de différente composition.

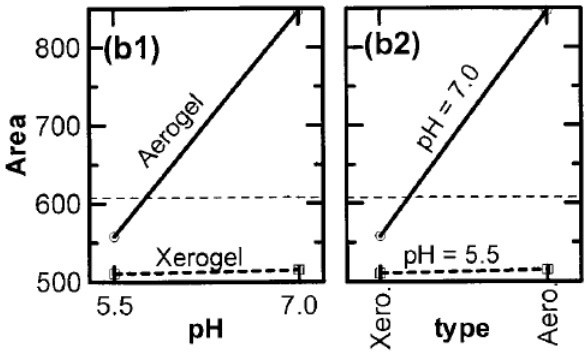


FIGURE 1.39 – Corrélation entre l'effet du type de séchage et du pH initial sur la surface spécifique obtenue en m^2/g [171].

Le pH initial de la solution et le type de séchage sont les deux paramètres identifiés comme ayant la plus grande incidence sur la surface spécifique des gels dans cette étude. Le séchage par évaporation qui forme les xérogels atténue les différences de surface spécifique dues au pH. La lyophilisation permet d'obtenir une large variété de structures mais ne permet pas d'obtenir des monolithes comme c'est le cas avec le séchage par CO_2 supercritique [211]. L'étape de congélation qui précède la sublimation peut entrainer la formation de cristaux de glace qui détruisent la structure si les pores sont larges. Ainsi, pour garder intacte la structure du gel, une méthode de séchage qui limite les contraintes est à privilégier. Un compromis est à atteindre entre les besoins de contrôle de la structure et la facilité de mise en œuvre des différentes méthodes de séchage.

Les gels secs obtenus par les différentes voies de séchage sont des structures organiques poreuses désordonnées. Une étape de traitement thermique est nécessaire pour obtenir des matériaux carbonés conducteurs.

Méthodes de pyrolyse

L'étape de pyrolyse permet de passer d'un gel organique a un gel de carbone. Les températures de pyrolyse vont de 500 °C à plus de 2000 °C mais sont quasiment toujours comprises entre 700 °C et 1050 °C. Les températures permettant de former des aérogels et cryogels de carbone correspondent à ce qui est utilisé pour former les sites Fe-N-C dans les différentes voies de synthèse présentées dans la Partie 1.2.4. Le traitement thermique se fait en atmosphère neutre d'argon ou d'azote. L'augmentation de la température de pyrolyse provoque l'effondrement des pores les plus grands et développe la microporosité au détriment de la mésoporosité [157]. Le lien entre la surface spécifique BET et la température de pyrolyse est difficile à généraliser comme c'est visible sur la Figure 1.40.

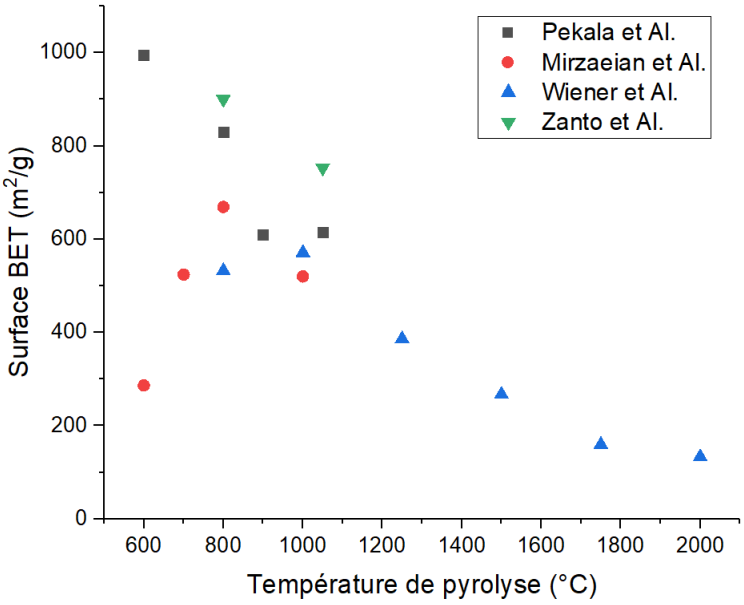


FIGURE 1.40 – Surface spécifique BET obtenue par différents groupes en fonction de la température de pyrolyse sous atmosphère neutre, issu des données de [164, 171, 173, 210].

Les résultats semblent cependant converger vers une forte diminution de la surface spécifique au delà de 1000 °C. Au delà de 1250 °C, la structure poreuse s'effondre totalement et des valeurs de surface spécifiques de l'ordre de la centaine de m^2/g sont obtenues. La pyrolyse permet de passer d'une structure organique à une structure graphitique. Lors de cette modification une partie des atomes de carbone, hydrogène, oxygène et parfois azote sont évacués ce qui se traduit par une perte de masse importante visible sur la Figure 1.41.

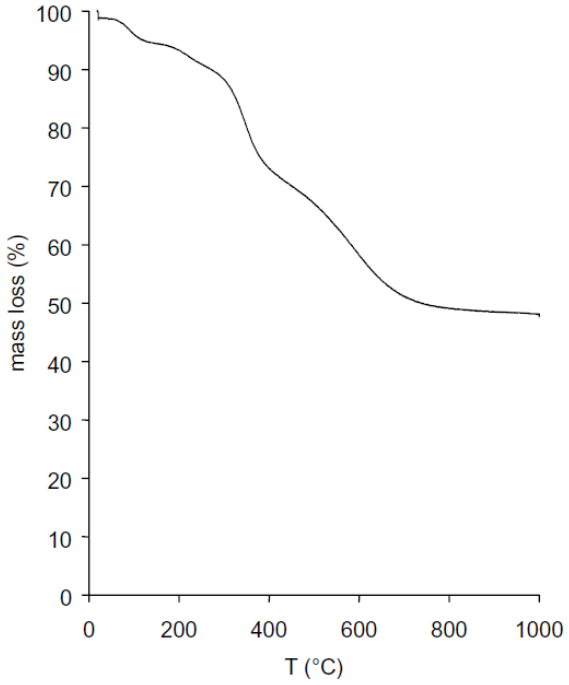


FIGURE 1.41 – Analyse thermo-gravimétrique de la pyrolyse d'un xérogel résorcinol-formaldéhyde [172].

Le gel organique est très désordonné et il est donc impossible d'obtenir un squelette uniquement graphitique. La graphitisation de l'aérogel peut être quantifiée par spectroscopie Raman. Les bandes D (1360 $c^{-1}m$) et G (1580 $c^{-1}m$) correspondent respectivement aux zones désordonnées et ordonnées du carbone et leur intensité relative permet d'estimer le taux de graphitisation du matériau. L'organisation du matériau augmente avec la température de pyrolyse [173, 212].
Le traitement thermique sous atmosphère d'ammoniac permet le dopage de la structure carbonée en atomes d'azote mais diminue le rendement massique obtenu par rapport aux atmosphères neutres [199].
Des pyrolyses sous atmosphère oxydante de CO_2 peuvent également être réalisées en second traitement pour une activation chimique qui augmente significativement la surface spécifique (de 600 à 1600 m^2/g) [210].

Conclusion

Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons sont envisagées par les autorités gouvernementales comme une technologie d'avenir de la mobilité verte. Cette technologie propose une densité de puissance importante et permet un fonctionnement sans émission de gaz à effet de serre en sortie de véhicule. Cependant, une montée en maturité de la technologie et le déploiement d'une filière hydrogène sont nécessaires pour son développement sur le marché global. En effet, la PEMFC est un système électrochimique complexe qui implique des flux de matière en phase gazeuse, liquide et solide. De nombreux éléments composant l'empilement technologique sont optimisables afin d'améliorer le dispositif sur les deux volets principaux que sont l'augmentation de la durabilité des matériaux et la diminution du coût global. Des études de vieillissement des différents composants en fonctionnement sont menées pour augmenter la durée de vie du système. En parallèle, les composants les plus coûteux tendent à être substitués à isoperformance. Le platine nécessaire au bon fonctionnement des PEMFC à l'état de l'art actuel représente une contrainte en terme de coût et d'accessibilité de la ressource. Ce métal rare est utilisé comme catalyseur de réaction à l'anode et à la cathode pour un chargement total d'environ $0,4$ g/kW. Pour réduire la quantité de platine nécessaire, les structures Fe-N-C ont été identifiées comme une alternative possible comme catalyseur à la cathode. Les équipes de recherche du Dr Jaouen du CNRS de Montpellier (France) et du Pr Atanassov de l'Université d'Irvine (Etats-Unis) sont les plus actifs dans ce domaine et des avancées majeures ont été réalisées ces cinq dernières années. Ces sites actifs sans platine sont formés lors de la mise en présence de fer avec une structure contenant de l'azote et du carbone. De nombreuses voies de synthèse ont été explorées pour fabriquer des matériaux contenant une grande densité de sites actifs. Ce n'est que très récemment que des méthodes de caractérisations spectroscopiques ont permis de mieux comprendre les mécanismes de formation des sites ouvrant la voie à un développement rationalisé de nouveaux matériaux. Les voies de synthèse privilégiées comme la méthode de support sacrificiel et la modification de structures organo-métalliques impliquent aujourd'hui des précurseurs coûteux et des protocoles difficiles à étendre à grande échelle.
Dans ce travail, des structures poreuses carbonées à base d'aérogels ou de cryogels de carbone sont utilisées comme base pour la formation de catalyseurs Fe-N-C. Ces matériaux sont obtenus par séchage et pyrolyse d'un hydrogel organique. La synthèse d'hydrogels est peu coûteuse et facilement industrialisable. Les aérogels sont obtenus par séchage d'un hydrogel au CO_2 supercritique après un échange de solvant. Leur synthèse est donc difficile à réaliser à grande échelle. En revanche, les cryogels impliquent un simple procédé de lyophilisation qui est couramment présent dans les procédés industriels. C'est donc ce mode de séchage qui sera utilisé dans ces travaux.
La littérature décrit assez précisément la synthèse d'hydrogels organiques à base de résorcinol et de formaldéhyde en milieu alcalin. Ce système de base est bien connu et largement décrit depuis les travaux de Pekala au début des années 1990. Le dopage à l'azote des hydrogels est parfois réalisé par une copolymérisation d'un monomère azoté tel que la mélamine. En revanche, assez peu d'études présentent des systèmes plus complexes intégrant à la fois de l'azote et des métaux de transition. La paramétrisation de la synthèse d'hydrogels permet de former une grande diversité de structures poreuses. Le rôle du pH de synthèse et des ratios de précurseurs est particulièrement fondamental pour ajuster la composition et la porosité des matériaux fabriqués. Ainsi, nous disposons de plusieurs leviers pour modifier la structure de la matrice carbonée et ainsi modifier la nature et la densité de sites actifs accessibles. La voie "Hydrogel" nous semble donc idéale pour la synthèse de catalyseurs de type Fe-N-C pour l'ORR. En faisant un lien entre les matériaux synthétisés et l'activité catalytique obtenue, les paramètres clés pour l'amélioration de performances pourront être identifiés. La densité de sites actifs, leur activité

propre et leur accessibilité sont autant de caractéristiques à optimiser pour améliorer l'activité globale des matériaux.

Bibliographie

[1] Oliver Gröger, Hubert A. Gasteiger et Jens-Peter Suchsland : Review—Electromobility : Batteries or Fuel Cells ? *Journal of The Electrochemical Society*, 162(14):A2605, octobre 2015.

[2] International Energy Agency : CO2 Emissions from Fuel Combustion, 2019.

[3] Jess Shankleman : The Electric Car Revolution Is Accelerating. *Bloomberg.com*, 2017.

[4] International Energy Agency : Number of electric cars in circulation in selected countries, 2013-2017, IEA, Paris, 2019.

[5] K. Kojima et K. Fukazawa : Current Status and Future Outlook of Fuel Cell Vehicle Development in Toyota. *ECS Transactions*, 69(17):213–219, octobre 2015.

[6] Toyota Mirai | 100 % visionnaire. 0 % d'émissions., avril 2020. www.toyota.fr/new-cars/mirai.

[7] Hyundai NEXO. www.hyundai.fr/gamme/vehicules-hybrides-electriques-suv/nexo/decouvrir.

[8] Clarity 2020 | Honda Canada. www.honda.ca.

[9] International Energy Agency : National and sub-national fuel cell electric vehicle targets for selected countries, 2018-2030, IEA, Paris, 2019.

[10] Roberto Álvarez Fernández, Fernando Beltrán Cilleruelo et Iñaki Villar Martínez : A new approach to battery powered electric vehicles : A hydrogen fuel-cell-based range extender system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(8):4808–4819, mars 2016.

[11] Neelima Mahato, Amitava Banerjee, Alka Gupta, Shobit Omar et Kantesh Balani : Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology : A review. *Progress in Materials Science*, 72:141–337, juillet 2015.

[12] S. H. Jensen, C. Graves, M. Mogensen, C. Wendel, R. Braun, G. Hughes, Z. Gao et S. A. Barnett : Large-scale electricity storage utilizing reversible solid oxide cells combined with underground storage of CO2 and CH4. *Energy & Environmental Science*, 8(8):2471–2479, juillet 2015.

[13] Andrew L. Dicks : Molten carbonate fuel cells. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8(5):379–383, octobre 2004.

[14] Sijie Wu, Houcheng Zhang et Meng Ni : Performance assessment of a hybrid system integrating a molten carbonate fuel cell and a thermoelectric generator. *Energy*, 112:520–527, octobre 2016.

[15] Shimshon Gottesfeld, Dario R. Dekel, Miles Page, Chulsung Bae, Yushan Yan, Piotr Zelenay et Yu Seung Kim : Anion exchange membrane fuel cells : Current status and remaining challenges. *Journal of Power Sources*, 375:170–184, janvier 2018.

[16] Andrew Michael Park, Zbyslaw R. Owczarczyk, L. E. Garner, Ami C. Yang-Neyerlin, Hai Long, C. M. Antunes, Matthew R. Sturgeon, M. J. Lindell, Steven J. Hamrock,

Michael Yandrasits et Bryan S. Pivovar : Synthesis and Characterization of Perfluorinated Anion Exchange Membranes. *ECS Transactions*, 80(8):957, août 2017.

[17] Travis J. Omasta, Xiong Peng, Hamish A. Miller, Francesco Vizza, Lianqin Wang, John R. Varcoe, Dario R. Dekel et William E. Mustain : Beyond 1.0 W cm-2 Performance without Platinum : The Beginning of a New Era in Anion Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(15):J3039, septembre 2018.

[18] Lianqin Wang, Emanuele Magliocca, Emma L. Cunningham, William E. Mustain, Simon D. Poynton, Ricardo Escudero-Cid, Mohamed M. Nasef, Julia Ponce-González, Rachida Bance-Souahli, Robert C. T. Slade, Daniel K. Whelligan et John R. Varcoe : An optimised synthesis of high performance radiation-grafted anion-exchange membranes. *Green Chemistry*, 19(3):831–843, février 2017.

[19] Dong Won Kang, Minjung Kang, Hongryeol Yun, Hyein Park et Chang Seop Hong : Emerging Porous Solid Electrolytes for Hydroxide Ion Transport. *Advanced Functional Materials*, 31(19):2100083, 2021.

[20] T. B. Ferriday et Peter Hugh Middleton : Alkaline fuel cell technology - A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(35):18489–18510, mai 2021.

[21] Dario R. Dekel : Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 375:158–169, janvier 2018.

[22] Jaana Lilloja, Elo Kibena-Põldsepp, Ave Sarapuu, Mounika Kodali, Yechuan Chen, Tristan Asset, Maike Käärik, Maido Merisalu, Päärn Paiste, Jaan Aruväli, Alexey Treshchalov, Mihkel Rähn, Jaan Leis, Väino Sammelselg, Steven Holdcroft, Plamen Atanassov et Kaido Tammeveski : Cathode Catalysts Based on Cobalt- and Nitrogen-Doped Nanocarbon Composites for Anion Exchange Membrane Fuel Cells. *ACS Applied Energy Materials*, 3(6):5375–5384, juin 2020.

[23] Jaana Lilloja, Marek Mooste, Elo Kibena-Põldsepp, Ave Sarapuu, Barr Zulevi, Arvo Kikas, Helle-Mai Piirsoo, Aile Tamm, Vambola Kisand, Steven Holdcroft, Alexey Serov et Kaido Tammeveski : Mesoporous iron-nitrogen co-doped carbon material as cathode catalyst for the anion exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources Advances*, 8:100052, avril 2021.

[24] Jasper Biemolt, John C. Douglin, Ramesh K. Singh, Elena S. Davydova, Ning Yan, Gadi Rothenberg et Dario R. Dekel : An Anion-Exchange Membrane Fuel Cell Containing Only Abundant and Affordable Materials. *Energy Technology*, 9(4):2000909, 2021.

[25] Wenchao Sheng, Hubert A. Gasteiger et Yang Shao-Horn : Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Platinum : Acid vs Alkaline Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(11):B1529, septembre 2010.

[26] Urszula Tylus, Qingying Jia, Kara Strickland, Nagappan Ramaswamy, Alexey Serov, Plamen Atanassov et Sanjeev Mukerjee : Elucidating Oxygen Reduction Active Sites in Pyrolyzed Metal–Nitrogen Coordinated Non-Precious-Metal Electrocatalyst Systems. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(17):8999–9008, mai 2014.

[27] Surbhi Sharma et Bruno G. Pollet : Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review. *Journal of Power Sources*, 208:96–119, juin 2012.

[28] Vladimir Neburchilov, Jonathan Martin, Haijiang Wang et Jiujun Zhang : A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 169(2): 221–238, juin 2007.

[29] S. K. Kamarudin, F. Achmad et W. R. W. Daud : Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(16):6902–6916, août 2009.

[30] Etienne Rivard, Michel Trudeau et Karim Zaghib : Hydrogen Storage for Mobility : A Review. *Materials*, 12(12):1973, janvier 2019.

[31] Keri B. Cantrell, Thomas Ducey, Kyoung S. Ro et Patrick G. Hunt : Livestock waste-to-bioenergy generation opportunities. *Bioresource Technology*, 99(17):7941–7953, novembre 2008.

[32] Carlo N Hamelinck et André P. C Faaij : Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass. *Journal of Power Sources*, 111(1):1–22, septembre 2002.

[33] Thomas Gaumont : Résistance protonique d'électrodes de piles à combustible à membrane (PEMFC) : effets de l'humidité et des dégradations. Thèse, 2017.

[34] Laure Guetaz, Miguel Lopez-Haro, Sylvie Escribano, Arnaud Morin, Gerard Gebel, David A. Cullen, Karren L. More et Rod L. Borup : Catalyst-Layer Ionomer Imaging of Fuel Cells. *ECS Transactions*, 69(17):455, septembre 2015.

[35] Ministère de la transition écologique et solidaire : Plan De Déploiement De L'hydrogène Pour La Transition Énergétique, 2018. Rapport.

[36] Ministerial Council on Renewable Energy, et Hydrogen and Related Issues : Basic Hydrogen Strategy, décembre 2017.

[37] Nicola Armaroli et Vincenzo Balzani : The Hydrogen Issue. *ChemSusChem*, 4(1):21–36, janvier 2011.

[38] Belete B. Beyene et Chen-Hsiung Hung : Recent progress on metalloporphyrin-based hydrogen evolution catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, 410:213234, mai 2020.

[39] Sebastiano Bellani, Maria Rosa Antognazza et Francesco Bonaccorso : Carbon-Based Photocathode Materials for Solar Hydrogen Production. *Advanced Materials*, 31(9):1801446, 2019.

[40] Frank E. Osterloh : Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting. *Chemical Society Reviews*, 42(6):2294–2320, février 2013.

[41] Jianbo Wu et Hong Yang : Platinum-Based Oxygen Reduction Electrocatalysts. *Accounts of Chemical Research*, 46(8):1848–1857, août 2013.

[42] TANAKA Precious Metals|Platinum and Platinum Ruthenium Alloy/Carbon Catalysts for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEFCs). tanaka-preciousmetals.com/us/products/detail/PEFCs.

[43] Lorenzo Usai, Christine Roxanne Hung, Felipe Vásquez, Max Windsheimer, Odne Stokke Burheim et Anders Hammer Strømman : Life cycle assessment of fuel cell systems for light duty vehicles, current state-of-the-art and future impacts. *Journal of Cleaner Production*, 280:125086, janvier 2021.

[44] Andrew Simons et Christian Bauer : A life-cycle perspective on automotive fuel cells. *Applied Energy*, 157:884–896, novembre 2015.

[45] National Minerals Information Center : Platinum-Group Metals Statistics and Information, 2019. www.usgs.gov/centers/nmic/platinum-group-metals-statistics-and-information.

[46] European Commission, Hydrogen Europe et Hydrogen Europe Research : Multi - Annual Work Plan 2014 - 2020, 2018. Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking : www.fch.europa.eu/page/multi-annual-work-plan.

[47] Lei Zhang, David P. Wilkinson, Yuyu Liu et Jiujun Zhang : Progress in nanostructured (Fe or Co)/N/C non-noble metal electrocatalysts for fuel cell oxygen reduction reaction. *Electrochimica Acta*, 262:326–336, 2018.

[48] H. A. Gasteiger, J. E. Panels et S. G. Yan : Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading. *Journal of Power Sources*, 127(1):162–171, mars 2004.

[49] Minhua Shao, Qiaowan Chang, Jean-Pol Dodelet et Regis Chenitz : Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Chemical Reviews*, 116(6):3594–3657, mars 2016.

[50] Adina Morozan, Bruno Jousselme et Serge Palacin : Low-platinum and platinum-free catalysts for the oxygen reduction reaction at fuel cell cathodes. *Energy & Environmental Science*, 4(4):1238, 2011.

[51] Yao Nie, Li Li et Zidong Wei : Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction. *Chemical Society Reviews*, 44(8):2168–2201, 2015.

[52] Frédéric Jaouen, Deborah Jones, Nathan Coutard, Vincent Artero, Peter Strasser et Anthony Kucernak : Toward Platinum Group Metal-Free Catalysts for Hydrogen/Air Proton-Exchange Membrane Fuel Cells. *Johnson Matthey Technology Review*, 62(2):231–255, avril 2018.

[53] Tristan Asset, Raphaël Chattot, Marie Fontana, Benjamin Mercier-Guyon, Nathalie Job, Laetitia Dubau et Frédéric Maillard : A Review on Recent Developments and Prospects for the Oxygen Reduction Reaction on Hollow Pt-alloy Nanoparticles. *ChemPhysChem*, 19(13):1552–1567, 2018.

[54] Michael K. Carpenter, Thomas E. Moylan, Ratandeep Singh Kukreja, Mohammed H. Atwan et Misle M. Tessema : Solvothermal Synthesis of Platinum Alloy Nanoparticles for Oxygen Reduction Electrocatalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 134(20):8535–8542, mai 2012.

[55] Zhenmeng Peng, Jianbo Wu et Hong Yang : Synthesis and Oxygen Reduction Electrocatalytic Property of Platinum Hollow and Platinum-on-Silver Nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 22(3):1098–1106, février 2010.

[56] Aram Oh, Hionsuck Baik, Dong Shin Choi, Jae Yeong Cheon, Byeongyoon Kim, Heejin Kim, Seong Jung Kwon, Sang Hoon Joo, Yousung Jung et Kwangyeol Lee : Skeletal Octahedral Nanoframe with Cartesian Coordinates via Geometrically Precise Nanoscale Phase Segregation in a Pt@Ni Core–Shell Nanocrystal. *ACS Nano*, 9(3):2856–2867, mars 2015.

[57] Laetitia Dubau, Tristan Asset, Raphaël Chattot, Céline Bonnaud, Victor Vanpeene, Jaysen Nelayah et Frédéric Maillard : Tuning the Performance and the Stability of Porous Hollow PtNi/C Nanostructures for the Oxygen Reduction Reaction. *ACS Catalysis*, 5(9):5333–5341, septembre 2015.

[58] Prasanna Mani, Ratndeep Srivastava et Peter Strasser : Dealloyed binary PtM3 (M=Cu, Co, Ni) and ternary PtNi3M (M=Cu, Co, Fe, Cr) electrocatalysts for the oxygen reduction

reaction : Performance in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 196(2):666–673, janvier 2011.

[59] Prasanna Mani, Ratndeep Srivastava et Peter Strasser : Dealloyed Pt-Cu Core-Shell Nanoparticle Electrocatalysts for Use in PEM Fuel Cell Cathodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(7):2770–2778, février 2008.

[60] Tristan Asset, Nathalie Job, Yan Busby, Alexandre Crisci, Vincent Martin, Vaios Stergiopoulos, Céline Bonnaud, Alexey Serov, Plamen Atanassov, Raphaël Chattot, Laetitia Dubau et Frédéric Maillard : Porous Hollow PtNi/C Electrocatalysts : Carbon Support Considerations To Meet Performance and Stability Requirements. *ACS Catalysis*, 8(2):893–903, février 2018.

[61] Vojislav R. Stamenkovic, Ben Fowler, Bongjin Simon Mun, Guofeng Wang, Philip N. Ross, Christopher A. Lucas et Nenad M. Marković : Improved Oxygen Reduction Activity on Pt3Ni(111) via Increased Surface Site Availability. *Science*, 315(5811):493–497, janvier 2007.

[62] Peng Lang, Nannan Yuan, Qianqian Jiang, Yichi Zhang et Jianguo Tang : Recent Advances and Prospects of Metal-Based Catalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Energy Technology*, 8(3):1900984, 2020.

[63] A. S. Gago, Y. Luo et N. Alonso-Vante : Chalcogenide Electrocatalysts for Energy Conversion Fuel Cell. *In* Klaus Wandelt, éditeur : *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, pages 419–445. Elsevier, Oxford, janvier 2018.

[64] Shelagh Ferguson-Miller et Gerald T. Babcock : Heme/Copper Terminal Oxidases. *Chemical Reviews*, 96(7):2889–2908, janvier 1996.

[65] Nicolas Mano, Jose L. Fernandez, Yousung Kim, Woonsup Shin, Allen J. Bard et Adam Heller : Oxygen Is Electroreduced to Water on a "Wired" Enzyme Electrode at a Lesser Overpotential than on Platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 125(50):15290–15291, décembre 2003.

[66] James A. Cracknell, Kylie A. Vincent et Fraser A. Armstrong : Enzymes as Working or Inspirational Electrocatalysts for Fuel Cells and Electrolysis. *Chemical Reviews*, 108(7):2439–2461, juillet 2008.

[67] Raymond Jasinski : A New Fuel Cell Cathode Catalyst. *Nature*, 201(4925):1212–1213, mars 1964.

[68] V. S. Bagotzky, M. R. Tarasevich, K. A. Radyushkina, O. A. Levina et S. I. Andrusyova : Electrocatalysis of the oxygen reduction process on metal chelates in acid electrolyte. *Journal of Power Sources*, 2(3):233–240, février 1978.

[69] Jean-Pol Dodelet : Oxygen Reduction in PEM Fuel Cell Conditions : Heat-Treated Non-Precious Metal-N4 Macrocycles and Beyond. *In* José H. Zagal, Fethi Bedioui et Jean-Pol Dodelet, éditeurs : *N4-Macrocyclic Metal Complexes*, pages 83–147. Springer, New York, NY, 2006.

[70] Svitlana Pylypenko, Sanjoy Mukherjee, Tim S. Olson et Plamen Atanassov : Non-platinum oxygen reduction electrocatalysts based on pyrolyzed transition metal macrocycles. *Electrochimica Acta*, 53(27):7875–7883, novembre 2008.

[71] Ulrike I. Koslowski, Irmgard Abs-Wurmbach, Sebastian Fiechter et Peter Bogdanoff : Nature of the Catalytic Centers of Porphyrin-Based Electrocatalysts for the ORR : A Correlation

of Kinetic Current Density with the Site Density of Fe-N4 Centers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(39):15356–15366, octobre 2008.

[72] Frédéric Jaouen, Juan Herranz, Michel Lefèvre, Jean-Pol Dodelet, Ulrike I. Kramm, Iris Herrmann, Peter Bogdanoff, Jun Maruyama, Toru Nagaoka, Arnd Garsuch, Jeff R. Dahn, Tim Olson, Svitlana Pylypenko, Plamen Atanassov et Eugene A. Ustinov : Cross-Laboratory Experimental Study of Non-Noble-Metal Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 1(8):1623–1639, 2009.

[73] Ulrike I. Kramm, Michel Lefèvre, Nicholas Larouche, Dieter Schmeisser et Jean-Pol Dodelet : Correlations between Mass Activity and Physicochemical Properties of Fe/N/C Catalysts for the ORR in PEM Fuel Cell via 57Fe Mössbauer Spectroscopy and Other Techniques. *Journal of the American Chemical Society*, 136(3):978–985, janvier 2014.

[74] Kateryna Artyushkova, Alexey Serov, Santiago Rojas-Carbonell et Plamen Atanassov : Chemistry of Multitudinous Active Sites for Oxygen Reduction Reaction in Transition Metal–Nitrogen–Carbon Electrocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(46):25917–25928, novembre 2015.

[75] Kateryna Artyushkova, Santiago Rojas-Carbonell, Carlo Santoro, Elizabeth Weiler, Alexey Serov, Roxanne Awais, Rohan Rajeev Gokhale et Plamen Atanassov : Correlations between Synthesis and Performance of Fe-Based PGM-Free Catalysts in Acidic and Alkaline Media : Evolution of Surface Chemistry and Morphology. *ACS Applied Energy Materials*, 2(8): 5406–5418, août 2019.

[76] Luigi Osmieri, Rajesh K. Ahluwalia, Xiaohua Wang, Hoon T. Chung, Xi Yin, A. Jeremy Kropf, Jaehyung Park, David A. Cullen, Karren L. More, Piotr Zelenay, Deborah J. Myers et K. C. Neyerlin : Elucidation of Fe-N-C electrocatalyst active site functionality via in-situ X-ray absorption and operando determination of oxygen reduction reaction kinetics in a PEFC. *Applied Catalysis B : Environmental*, 257:117929, novembre 2019.

[77] Yansong Zhu, Bingsen Zhang, Xin Liu, Da-Wei Wang et Dang Sheng Su : Unravelling the Structure of Electrocatalytically Active Fe–N Complexes in Carbon for the Oxygen Reduction Reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(40):10673–10677, 2014.

[78] Jingkun Li et Frédéric Jaouen : Structure and activity of metal-centered coordination sites in pyrolyzed metal–nitrogen–carbon catalysts for the electrochemical reduction of O2. *Current Opinion in Electrochemistry*, 9:198–206, juin 2018.

[79] Jingkun Li, Li Jiao, Evan Wegener, Lynne Larochelle Richard, Ershuai Liu, Andrea Zitolo, Moulay Tahar Sougrati, Sanjeev Mukerjee, Zipeng Zhao, Yu Huang, Fan Yang, Sichen Zhong, Hui Xu, A. Jeremy Kropf, Frédéric Jaouen, Deborah J. Myers et Qingying Jia : Evolution Pathway from Iron Compounds to Fe1(II)–N4 Sites through Gas-Phase Iron during Pyrolysis. *Journal of the American Chemical Society*, 142(3):1417–1423, janvier 2020.

[80] Li Jiao, Jingkun Li, Lynne LaRochelle Richard, Qiang Sun, Thomas Stracensky, Ershuai Liu, Moulay Tahar Sougrati, Zipeng Zhao, Fan Yang, Sichen Zhong, Hui Xu, Sanjeev Mukerjee, Yu Huang, David A. Cullen, Jae Hyung Park, Magali Ferrandon, Deborah J. Myers, Frédéric Jaouen et Qingying Jia : Chemical vapour deposition of Fe–N–C oxygen reduction catalysts with full utilization of dense Fe–N4 sites. *Nature Materials*, pages 1–7, juin 2021. Bandiera_abtest : a Cg_type : Nature Research Journals Primary_atype : Research Pu-

blisher : Nature Publishing Group Subject_term : Electrocatalysis ;Fuel cells Subject_term_id : electrocatalysis ;fuel-cells.

[81] Akiyoshi Kuzume, Enrique Herrero et Juan M. Feliu : Oxygen reduction on stepped platinum surfaces in acidic media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 599(2):333–343, janvier 2007.

[82] Frédéric Jaouen, Michel Lefèvre, Jean-Pol Dodelet et Mei Cai : Heat-Treated Fe/N/C Catalysts for O2 Electroreduction : Are Active Sites Hosted in Micropores ? *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(11):5553–5558, mars 2006.

[83] Tristan Asset et Plamen Atanassov : Iron-Nitrogen-Carbon Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Joule*, 4(1):33–44, janvier 2020.

[84] Nagappan Ramaswamy, Urszula Tylus, Qingying Jia et Sanjeev Mukerjee : Activity Descriptor Identification for Oxygen Reduction on Nonprecious Electrocatalysts : Linking Surface Science to Coordination Chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 135(41):15443–15449, octobre 2013.

[85] Jingkun Li, Sebastian Brüller, Dinesh C. Sabarirajan, Nastaran Ranjbar-Sahraie, Moulay Tahar Sougrati, Sara Cavaliere, Deborah Jones, Iryna V. Zenyuk, Andrea Zitolo et Frédéric Jaouen : Designing the 3D Architecture of PGM-Free Cathodes for H2/Air Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *ACS Applied Energy Materials*, 2(10):7211–7222, octobre 2019.

[86] M.B. Sassin, Y. Garsany, R.W. Atkinson, R.M.E. Hjelm et K.E. Swider-Lyons : Understanding the interplay between cathode catalyst layer porosity and thickness on transport limitations en route to high-performance PEMFCs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(31):16944–16955, juin 2019.

[87] Chang Hyuck Choi, Claudio Baldizzone, Jan-Philipp Grote, Anna K. Schuppert, Frédéric Jaouen et Karl J. J. Mayrhofer : Stability of Fe-N-C Catalysts in Acidic Medium Studied by Operando Spectroscopy. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(43):12753–12757, 2015.

[88] Kavita Kumar, Laetitia Dubau, Michel Mermoux, Jingkun Li, Andrea Zitolo, Jaysen Nelayah, Frédéric Jaouen et Frédéric Maillard : On the Influence of Oxygen on the Degradation of Fe-N-C Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(8):3235–3243, 2020.

[89] Kavita Kumar, Pryanka Gairola, Mathieu Lions, Nastaran Ranjbar-Sahraie, Michel Mermoux, Laetitia Dubau, Andrea Zitolo, Frédéric Jaouen et Frédéric Maillard : Physical and Chemical Considerations for Improving Catalytic Activity and Stability of Non-Precious-Metal Oxygen Reduction Reaction Catalysts. *ACS Catalysis*, 8(12):11264–11276, décembre 2018.

[90] Chang Hyuck Choi, Hyung-Kyu Lim, Min Wook Chung, Gajeon Chon, Nastaran Ranjbar Sahraie, Abdulrahman Altin, Moulay-Tahar Sougrati, Lorenzo Stievano, Hyun Seok Oh, Eun Soo Park, Fang Luo, Peter Strasser, Goran Dražić, Karl J. J. Mayrhofer, Hyungjun Kim et Frédéric Jaouen : The Achilles' heel of iron-based catalysts during oxygen reduction in an acidic medium. *Energy & Environmental Science*, 11(11):3176–3182, novembre 2018.

[91] Geunsu Bae, Min Wook Chung, Sang Gu Ji, Frédéric Jaouen et Chang Hyuck Choi : pH Effect on the H2O2-Induced Deactivation of Fe-N-C Catalysts. *ACS Catalysis*, 10(15):8485–8495, août 2020.

[92] P. L. Antonucci, L. Pino, N. Giordano et G. Pinna : A comparative analysis of structural and surface effects in the electrochemical corrosion of carbons. *Materials Chemistry and Physics*, 21(5):495–506, mai 1989.

[93] Jingkun Li, Qingying Jia, Sanjeev Mukerjee, Moulay-Tahar Sougrati, Goran Drazic, Andrea Zitolo et Frédéric Jaouen : The Challenge of Achieving a High Density of Fe-Based Active Sites in a Highly Graphitic Carbon Matrix. *Catalysts*, 9(2):144, février 2019. Number : 2 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute.

[94] Michel Lefèvre, Eric Proietti, Frédéric Jaouen et Jean-Pol Dodelet : Iron-Based Catalysts with Improved Oxygen Reduction Activity in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Science*, 324(5923): 71–74, 2009.

[95] Álvaro García, María Retuerto, Carlota Dominguez, Laura Pascual, Pilar Ferrer, Diego Gianolio, Aida Serrano, Pia Assmann, Daniel G. Sanchez, Miguel A. Peña et Sergio Rojas : Fe doped porous triazine as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in acid electrolyte. *Applied Catalysis B : Environmental*, 264:118507, mai 2020.

[96] Eric Proietti, Frédéric Jaouen, Michel Lefèvre, Nicholas Larouche, Juan Tian, Juan Herranz et Jean-Pol Dodelet : Iron-based cathode catalyst with enhanced power density in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Nature Communications*, 2:416, 2011.

[97] Hanguang Zhang, Hoon T. Chung, David A. Cullen, Stephan Wagner, Ulrike I. Kramm, Karren L. More, Piotr Zelenay et Gang Wu : High-performance fuel cell cathodes exclusively containing atomically dispersed iron active sites. *Energy & Environmental Science*, 12(8):2548–2558, août 2019.

[98] Kathrin Ebner, Juan Herranz, Viktoriia A. Saveleva, Bae-Jung Kim, Sebastian Henning, Marlène Demicheli, Frank Krumeich, Maarten Nachtegaal et Thomas J. Schmidt : Fe-Based O2-Reduction Catalysts Synthesized Using Na2CO3 as a Pore-Inducing Agent. *ACS Applied Energy Materials*, 2(2):1469–1479, février 2019.

[99] Xi Yin, Ling Lin, Hoon T. Chung, Siddharth Komini Babu, Ulises Martinez, Geraldine M. Purdy et Piotr Zelenay : Effects of MEA Fabrication and Ionomer Composition on Fuel Cell Performance of PGM-Free ORR Catalyst. *ECS Transactions*, 77(11):1273, juillet 2017.

[100] Sarah Stariha, Kateryna Artyushkova, Alexey Serov et Plamen Atanassov : Non-PGM membrane electrode assemblies : Optimization for performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(42):14676–14682, novembre 2015.

[101] Tim S. Olson, Kate Chapman et Plamen Atanassov : Non-platinum cathode catalyst layer composition for single Membrane Electrode Assembly Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *Journal of Power Sources*, 183(2):557–563, septembre 2008.

[102] Daniel Malko, Thiago Lopes, Edson A. Ticianelli et Anthony Kucernak : A catalyst layer optimisation approach using electrochemical impedance spectroscopy for PEM fuel cells operated with pyrolysed transition metal-N-C catalysts. *Journal of Power Sources*, 323:189–200, août 2016.

[103] Chang Hyuck Choi, Claudio Baldizzone, George Polymeros, Enrico Pizzutilo, Olga Kasian, Anna K. Schuppert, Nastaran Ranjbar Sahraie, Moulay-Tahar Sougrati, Karl J. J. Mayrhofer et Frédéric Jaouen : Minimizing Operando Demetallation of Fe-N-C Electrocatalysts in Acidic Medium. *ACS Catalysis*, 6(5):3136–3146, mai 2016.

[104] Alexey Serov, Kateryna Artyushkova, Ellazar Niangar, Chunmei Wang, Nilesh Dale, Frederic Jaouen, Moulay-Tahar Sougrati, Qingying Jia, Sanjeev Mukerjee et Plamen Atanassov : Nano-structured non-platinum catalysts for automotive fuel cell application. *Nano Energy*, 16:293–300, septembre 2015.

[105] Qingying Jia, Nagappan Ramaswamy, Urszula Tylus, Kara Strickland, Jingkun Li, Alexey Serov, Kateryna Artyushkova, Plamen Atanassov, Jacob Anibal, Cenk Gumeci, Scott Calabrese Barton, Moulay-Tahar Sougrati, Frederic Jaouen, Barr Halevi et Sanjeev Mukerjee : Spectroscopic insights into the nature of active sites in iron–nitrogen–carbon electrocatalysts for oxygen reduction in acid. *Nano Energy*, 29:65–82, novembre 2016.

[106] Moulay Tahar Sougrati, Vincent Goellner, Anna K. Schuppert, Lorenzo Stievano et Frédéric Jaouen : Probing active sites in iron-based catalysts for oxygen electro-reduction : A temperature-dependent 57Fe Mössbauer spectroscopy study. *Catalysis Today*, 262:110–120, mars 2016.

[107] Viktoriia A. Saveleva, Kathrin Ebner, Lingmei Ni, Grigory Smolentsev, Daniel Klose, Andrea Zitolo, Elena Marelli, Jingkun Li, Marisa Medarde, Olga V. Safonova, Maarten Nachtegaal, Frédéric Jaouen, Ulrike I. Kramm, Thomas J. Schmidt et Juan Herranz : Potential-Induced Spin Changes in Fe/N/C Electrocatalysts Assessed by In Situ X-ray Emission Spectroscopy. *Angewandte Chemie International Edition*, 60(21):11707–11712, 2021.

[108] Ulrike I. Kramm, Juan Herranz, Nicholas Larouche, Thomas M. Arruda, Michel Lefèvre, Frédéric Jaouen, Peter Bogdanoff, Sebastian Fiechter, Irmgard Abs-Wurmbach, Sanjeev Mukerjee et Jean-Pol Dodelet : Structure of the catalytic sites in Fe/N/C-catalysts for O2-reduction in PEM fuel cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(33):11673, 2012.

[109] Tzonka Mineva, Ivana Matanovic, Plamen Atanassov, Moulay-Tahar Sougrati, Lorenzo Stievano, Martin Clémancey, Amélie Kochem, Jean-Marc Latour et Frédéric Jaouen : Understanding Active Sites in Pyrolyzed Fe–N–C Catalysts for Fuel Cell Cathodes by Bridging Density Functional Theory Calculations and 57Fe Mössbauer Spectroscopy. *ACS Catalysis*, 9(10):9359–9371, octobre 2019.

[110] Daniel Malko, Anthony Kucernak et Thiago Lopes : In situ electrochemical quantification of active sites in Fe–N/C non-precious metal catalysts. *Nature Communications*, 7(1):1–7, octobre 2016.

[111] Fang Luo, Chang Hyuck Choi, Mathias J.M. Primbs, Wen Ju, Shuang Li, Nathaniel D. Leonard, Arne Thomas, Frédéric Jaouen et Peter Strasser : Accurate Evaluation of Active-Site Density (SD) and Turnover Frequency (TOF) of PGM-Free Metal–Nitrogen-Doped Carbon (MNC) Electrocatalysts using CO Cryo Adsorption. *ACS Catalysis*, 9(6):4841–4852, juin 2019.

[112] Mathias Primbs, Yanyan Sun, Aaron Roy, Daniel Malko, Asad Mehmood, Moulay-Tahar Sougrati, Pierre-Yves Blanchard, Gaetano Granozzi, Tomasz Kosmala, Giorgia Daniel, Plamen Atanassov, Jonathan Sharman, Christian Durante, Anthony Kucernak, Deborah Jones, Frédéric Jaouen et Peter Strasser : Establishing reactivity descriptors for platinum group metal (PGM)-free Fe–N–C catalysts for PEM fuel cells. *Energy & Environmental Science*, 13(8):2480–2500, août 2020.

[113] Xi Yin, Hoon T. Chung, Ulises Martinez, Ling Lin, Kateryna Artyushkova et Piotr Zelenay : PGM-Free ORR Catalysts Designed by Templating PANI-Type Polymers Containing Functional Groups with High Affinity to Iron. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(7):F3240–F3245, janvier 2019.

[114] Gang Wu, Karren L. More, Christina M. Johnston et Piotr Zelenay : High-Performance Electrocatalysts for Oxygen Reduction Derived from Polyaniline, Iron, and Cobalt. *Science*, 332(6028):443–447, avril 2011.

[115] Gang Wu, Christina M. Johnston, Nathan H. Mack, Kateryna Artyushkova, Magali Ferrandon, Mark Nelson, Juan S. Lezama-Pacheco, Steven D. Conradson, Karren L. More, Deborah J. Myers et Piotr Zelenay : Synthesis–structure–performance correlation for polyaniline–Me–C non-precious metal cathode catalysts for oxygen reduction in fuel cells. *Journal of Materials Chemistry*, 21(30):11392–11405, juillet 2011.

[116] Federico Roncaroli, Emiliano S. Dal Molin, Federico A. Viva, Mariano M. Bruno et Emilia B. Halac : Cobalt and Iron Complexes with N-heterocyclic Ligands as Pyrolysis Precursors for Oxygen Reduction Catalysts. *Electrochimica Acta*, 174:66–77, 2015.

[117] Yuta Tanaka, Akira Onoda, Shin-ichi Okuoka, Tomoyuki Kitano, Koki Matsumoto, Takao Sakata, Hidehiro Yasuda et Takashi Hayashi : Nonprecious-metal Fe/N/C Catalysts Prepared from pi-Expanded Fe Salen Precursors toward an Efficient Oxygen Reduction Reaction. *ChemCatChem*, 10(4):743–750, février 2018.

[118] Jianshe Huang, Qingqing Lu, Xiao Ma et Xiurong Yang : Bio-inspired FeN $_5$$ moieties anchored on a three-dimensional graphene aerogel to improve oxygen reduction catalytic performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(38):18488–18497, 2018.

[119] Joseph H. Dumont, Ulises Martinez, Kateryna Artyushkova, Geraldine M. Purdy, Andrew M. Dattelbaum, Piotr Zelenay, Aditya Mohite, Plamen Atanassov et Gautam Gupta : Nitrogen-Doped Graphene Oxide Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *ACS Applied Nano Materials*, 2(3):1675–1682, mars 2019.

[120] Zhen-Yu Wu, Xing-Xing Xu, Bi-Cheng Hu, Hai-Wei Liang, Yue Lin, Li-Feng Chen et Shu-Hong Yu : Iron Carbide Nanoparticles Encapsulated in Mesoporous Fe-N-Doped Carbon Nanofibers for Efficient Electrocatalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(28):8179–8183, 2015.

[121] Yuta Nabae, Yongbo Kuang, Masayuki Chokai, Takeo Ichihara, Ayano Isoda, Teruaki Hayakawa et Tsutomu Aoki : High performance Pt-free cathode catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells prepared from widely available chemicals. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(30):11561–11564, juillet 2014.

[122] Masayuki Chokai, Masataka Taniguchi, Shogo Moriya, Katsuyuki Matsubayashi, Tsuyoshi Shinoda, Yuta Nabae, Shigeki Kuroki, Teruaki Hayakawa, Masa-aki Kakimoto, Jun-ichi Ozaki et Seizo Miyata : Preparation of Carbon Alloy Catalysts from a Polyhydroxyamide with Iron Phthalocyanine via a Poly-biphenylenebisoxazole Composite. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 23(4):459–464, 2010.

[123] Shengwen Yuan, Jiang-Lan Shui, Lauren Grabstanowicz, Chen Chen, Sean Commet, Briana Reprogle, Tao Xu, Luping Yu et Di-Jia Liu : A Highly Active and Support-Free Oxygen Reduction Catalyst Prepared from Ultrahigh-Surface-Area Porous Polyporphyrin. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(32):8349–8353, 2013.

[124] Noam Zion, David A. Cullen, Piotr Zelenay et Lior Elbaz : Heat-Treated Aerogel as a Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(6): 2483–2489, 2020.

[125] Pajarito Powder. pajaritopowder.com/.

[126] Alexey Serov, Kateryna Artyushkova et Plamen Atanassov : Fe-N-C Oxygen Reduction Fuel Cell Catalyst Derived from Carbendazim : Synthesis, Structure, and Reactivity. *Advanced Energy Materials*, 4(10):1301735, 2014.

[127] Md Mosaddek Hossen, Kateryna Artyushkova, Plamen Atanassov et Alexey Serov : Synthesis and characterization of high performing Fe-N-C catalyst for oxygen reduction reaction (ORR) in Alkaline Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, 375:214–221, 2018.

[128] Hai-Wei Liang, Wei Wei, Zhong-Shuai Wu, Xinliang Feng et Klaus Müllen : Mesoporous Metal–Nitrogen-Doped Carbon Electrocatalysts for Highly Efficient Oxygen Reduction Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 135(43):16002–16005, octobre 2013.

[129] Donghun Kim, Niels P. Zussblatt, Hoon T. Chung, Shona M. Becwar, Piotr Zelenay et Bradley F. Chmelka : Highly Graphitic Mesoporous Fe,N-Doped Carbon Materials for Oxygen Reduction Electrochemical Catalysts. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(30):25337–25349, août 2018.

[130] Karina Elumeeva, Jiawen Ren, Markus Antonietti et Tim-Patrick Fellinger : High Surface Iron/Cobalt-Containing Nitrogen-Doped Carbon Aerogels as Non-Precious Advanced Electrocatalysts for Oxygen Reduction. *ChemElectroChem*, 2(4):584–591, 2015.

[131] Davide Menga, Francisco Ruiz-Zepeda, Léonard Moriau, Martin Šala, Friedrich Wagner, Burak Koyutürk, Marjan Bele, Urša Petek, Nejc Hodnik, Miran Gaberščček et Tim-Patrick Fellinger : Active-Site Imprinting : Preparation of Fe–N–C Catalysts from Zinc Ion–Templated Ionothermal Nitrogen-Doped Carbons. *Advanced Energy Materials*, 9(43): 1902412, 2019.

[132] Wei Ding, Li Li, Kun Xiong, Yao Wang, Wei Li, Yao Nie, Siguo Chen, Xueqiang Qi et Zidong Wei : Shape Fixing via Salt Recrystallization : A Morphology-Controlled Approach To Convert Nanostructured Polymer to Carbon Nanomaterial as a Highly Active Catalyst for Oxygen Reduction Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 137(16):5414–5420, avril 2015.

[133] Hanguang Zhang, Hannah Osgood, Xiaohong Xie, Yuyan Shao et Gang Wu : Engineering nanostructures of PGM-free oxygen-reduction catalysts using metal-organic frameworks. *Nano Energy*, 31:331–350, janvier 2017.

[134] Jian-Rong Li, Yuguang Ma, M. Colin McCarthy, Julian Sculley, Jiamei Yu, Hae-Kwon Jeong, Perla B. Balbuena et Hong-Cai Zhou : Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, 255(15):1791–1823, août 2011.

[135] Myunghyun Paik Suh, Hye Jeong Park, Thazhe Kootteri Prasad et Dae-Woon Lim : Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks. *Chemical Reviews*, 112(2):782–835, février 2012.

[136] Kara Strickland, Elise Miner, Qingying Jia, Urszula Tylus, Nagappan Ramaswamy, Wentao Liang, Moulay-Tahar Sougrati, Frédéric Jaouen et Sanjeev Mukerjee : Highly active oxygen reduction non-platinum group metal electrocatalyst without direct metal–nitrogen coordination. *Nature Communications*, 6(1):1–8, juin 2015.

[137] Yijie Deng, Bin Chi, Xinlong Tian, Zhiming Cui, Ershuai Liu, Qingying Jia, Wenjun Fan, Guanghua Wang, Dai Dang, Minsi Li, Ketao Zang, Jun Luo, Yongfeng Hu, Shijun Liao, Xueliang Sun et Sanjeev Mukerjee : g-c3n4 promoted MOF derived hollow carbon nanopolyhedra doped with high density/fraction of single Fe atoms as an ultra-high performance non-precious catalyst towards acidic ORR and PEM fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(9):5020–5030, 2019.

[138] Teng Liu, Pingping Zhao, Xing Hua, Wei Luo, Shengli Chen et Gongzhen Cheng : An Fe–N–C hybrid electrocatalyst derived from a bimetal–organic framework for efficient oxygen reduction. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(29):11357–11364, juillet 2016.

[139] Hanguang Zhang, Sooyeon Hwang, Maoyu Wang, Zhenxing Feng, Stavros Karakalos, Langli Luo, Zhi Qiao, Xiaohong Xie, Chongmin Wang, Dong Su, Yuyan Shao et Gang Wu : Single Atomic Iron Catalysts for Oxygen Reduction in Acidic Media : Particle Size Control and Thermal Activation. *Journal of the American Chemical Society*, 139(40):14143–14149, octobre 2017.

[140] Qingxue Lai, Lirong Zheng, Yanyu Liang, Jianping He, Jingxiang Zhao et Junhong Chen : Metal–Organic-Framework-Derived Fe-N/C Electrocatalyst with Five-Coordinated Fe-Nx Sites for Advanced Oxygen Reduction in Acid Media. *ACS Catalysis*, 7(3):1655–1663, mars 2017.

[141] Talha Al-Zoubi, Yu Zhou, Xi Yin, Blanka Janicek, Chengjun Sun, Charles E. Schulz, Xiaohui Zhang, Andrew A. Gewirth, Pinshane Huang, Piotr Zelenay et Hong Yang : Preparation of Nonprecious Metal Electrocatalysts for the Reduction of Oxygen Using a Low-Temperature Sacrificial Metal. *Journal of the American Chemical Society*, 142(12):5477–5481, mars 2020.

[142] A. Sarapuu, L. Samolberg, K. Kreek, M. Koel, L. Matisen et K. Tammeveski : Cobalt- and iron-containing nitrogen-doped carbon aerogels as non-precious metal catalysts for electrochemical reduction of oxygen. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 746:9–17, 2015.

[143] Dongsheng Xia, Ruozheng Wang, Yinping Wei, Lin Gan et Feiyu Kang : Melamine-sponge-derived non-precious fuel cell electrocatalyst with hierarchical pores and tunable nitrogen chemical states for exceptional oxygen reduction reaction activity. *Materials Today Energy*, 9:271–278, 2018.

[144] Hong Jin, Huamin Zhang, Hexiang Zhong et Jianlu Zhang : Nitrogen-doped carbon xerogel : A novel carbon-based electrocatalyst for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane (PEM) fuel cells. *Energy & Environmental Science*, 4(9):3389, 2011.

[145] Giorgia Daniel, Enrico Foltran, Riccardo Brandiele, Luca Nodari, Roberto Pilot, Enzo Menna, Gian Andrea Rizzi, Abdirisak Ahmed Isse, Christian Durante et Armando Gennaro : Platinum-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction : Fe-Nx modified mesoporous carbon prepared from biosources. *Journal of Power Sources*, 402:434–446, octobre 2018.

[146] Youling Wang et Sandrine Berthon-Fabry : One-Pot Synthesis of Fe-N-Containing Carbon Aerogel for Oxygen Reduction Reaction. *Electrocatalysis*, 12(1):78–90, janvier 2021.

[147] S. S. Kistler : Coherent Expanded-Aerogels. *The Journal of Physical Chemistry*, 36(1):52–64, janvier 1932.

[148] N. Hüsing et U. Schubert : Aerogels - Airy Materials : Chemistry, Structure, and Properties. *Angewandte Chemie - International Edition*, 37(1-2):22–45, 1998.

[149] Larry L. Hench et Jon K. West : The sol-gel process. *Chemical Reviews*, 90(1):33–72, janvier 1990.

[150] R. W. Pekala : Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *Journal of Materials Science*, 24(9):3221–3227, septembre 1989.

[151] R. W. Pekala, C. T. Alviso et J. D. LeMay : Organic aerogels : microstructural dependence of mechanical properties in compression. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 125(1):67–75, novembre 1990.

[152] R. W Pekala, C. T Alviso, X Lu, J Gross et J Fricke : New organic aerogels based upon a phenolic-furfural reaction. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 188(1):34–40, juillet 1995.

[153] R.W. Pekala, J.C. Farmer, C.T. Alviso, T.D. Tran, S.T. Mayer, J.M. Miller et B. Dunn : Carbon aerogels for electrochemical applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225(1-3):74–80, 1998.

[154] Feng Li, Lijing Xie, Guohua Sun, Qingqiang Kong, Fangyuan Su, Yufang Cao, Jiacheng Wei, Aziz Ahmad, Xiangyun Guo et Cheng-Meng Chen : Resorcinol-formaldehyde based carbon aerogel : Preparation, structure and applications in energy storage devices. *Microporous and Mesoporous Materials*, 279:293–315, mai 2019.

[155] Xianping Lu, Ove Nilsson, Jochen Fricke et Richard W. Pekala : Thermal and electrical conductivity of monolithic carbon aerogels. *Journal of Applied Physics*, 73(2):581–584, janvier 1993.

[156] R. W. Pekala et D. W. Schaefer : Structure of organic aerogels. 1. Morphology and scaling. *Macromolecules*, 26(20):5487–5493, septembre 1993.

[157] H. Tamon, H. Ishizaka, T. Araki et M. Okazaki : Control of mesoporous structure of organic and carbon aerogels. *Carbon*, 36(9):1257–1262, septembre 1998.

[158] C. Lin et J.A. Ritter : Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels. *Carbon*, 35(9):1271–1278, 1997.

[159] Han Hu, Zongbin Zhao, Wubo Wan, Yury Gogotsi et Jieshan Qiu : Ultralight and Highly Compressible Graphene Aerogels. *Advanced Materials*, 25(15):2219–2223, 2013.

[160] Zhong-Shuai Wu, Shubin Yang, Yi Sun, Khaled Parvez, Xinliang Feng et Klaus Müllen : 3D Nitrogen-Doped Graphene Aerogel-Supported Fe3O4 Nanoparticles as Efficient Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 134(22):9082–9085, juin 2012.

[161] M. B. Bryning, D. E. Milkie, M. F. Islam, L. A. Hough, J. M. Kikkawa et A. G. Yodh : Carbon Nanotube Aerogels. *Advanced Materials*, 19(5):661–664, 2007.

[162] Hui Xu, Xiaoru Li, Peiyao Li, Lichun Ma, Hongyan Li, Longlong Shi, Mingye Wang, Hongen Chen et Guojun Song : Enhancing mechanical performances of polystyrene composites via constructing carbon nanotube/graphene oxide aerogel and hot pressing. *Composites Science and Technology*, 195:108191, juillet 2020.

[163] R. W. Pekala et F. M. Kong : A synthetic route to organic aerogels - mechanism, structure, and properties. *Le Journal de Physique Colloques*, 50(C4):C4–33–C4–40, avril 1989.

[164] R. W. Pekala, C. T. Alviso, F. M. Kong et S. S. Hulsey : Aerogels derived from multifunctional organic monomers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 145:90–98, janvier 1992.

[165] Raj B. Durairaj : Resorcinol Based Resins and Applications. *In Resorcinol : Chemistry, Technology and Applications*, pages 179–261. Springer, Berlin, Heidelberg, 2005.

[166] Eva Kinnertová et Václav Slovák : Kinetics of resorcinol–formaldehyde polycondensation by DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 134(2):1215–1222, novembre 2018.

[167] M. Wiener, G. Reichenauer, T. Scherb et J. Fricke : Accelerating the synthesis of carbon aerogel precursors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 350:126–130, décembre 2004.

[168] R Saliger, V Bock, R Petricevic, T Tillotson, S Geis et J Fricke : Carbon aerogels from dilute catalysis of resorcinol with formaldehyde. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 221(2):144–150, décembre 1997.

[169] Nathalie Job, René Pirard, José Marien et Jean-Paul Pirard : Synthesis of transition metal-doped carbon xerogels by solubilization of metal salts in resorcinol–formaldehyde aqueous solution. *Carbon*, 42(15):3217–3227, janvier 2004.

[170] Igor L. Moudrakovski, Christopher I. Ratcliffe, John A. Ripmeester, Li-Qiong Wang, Gregory J. Exarhos, Theodore F. Baumann et Joe H. Satcher : Nuclear Magnetic Resonance Studies of Resorcinol-Formaldehyde Aerogels. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(22): 11215–11222, juin 2005.

[171] Emily J. Zanto, Shaheen A. Al-Muhtaseb et James A. Ritter : Sol-Gel-Derived Carbon Aerogels and Xerogels :- Design of Experiments Approach to Materials Synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(13):3151–3162, juin 2002.

[172] Nathalie Job, René Pirard, José Marien et Jean-Paul Pirard : Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol–gel process. *Carbon*, 42(3):619–628, 2004.

[173] M. Wiener, G. Reichenauer, F. Hemberger et H. P. Ebert : Thermal Conductivity of Carbon Aerogels as a Function of Pyrolysis Temperature. *International Journal of Thermophysics*, 27(6):1826–1843, novembre 2006.

[174] H. Tamon, H. Ishizaka, M. Mikami et M. Okazaki : Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *Carbon*, 35(6): 791–796, janvier 1997.

[175] Toshihide Horikawa, Jun'ichi Hayashi et Katsuhiko Muroyama : Controllability of pore characteristics of resorcinol–formaldehyde carbon aerogel. *Carbon*, 42(8):1625–1633, janvier 2004.

[176] Sudhir Mulik, Chariklia Sotiriou-Leventis et Nicholas Leventis : Time-Efficient Acid-Catalyzed Synthesis of Resorcinol-Formaldehyde Aerogels. *Chemistry of Materials*, 19(25):6138–6144, décembre 2007.

[177] Celia I Merzbacher, Steven R Meier, Jeremy R Pierce et Michelle L Korwin : Carbon aerogels as broadband non-reflective materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 285(1):210–215, juin 2001.

[178] D. Fairén-Jiménez, F. Carrasco-Marín et C. Moreno-Castilla : Porosity and surface area of monolithic carbon aerogels prepared using alkaline carbonates and organic acids as polymerization catalysts. *Carbon*, 44(11):2301–2307, septembre 2006.

[179] Theodore F. Baumann, Marcus A. Worsley, T. Yong-Jin Han et Joe H. Satcher : High surface area carbon aerogel monoliths with hierarchical porosity. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(29):3513–3515, juillet 2008.

[180] R. Brandt et J. Fricke : Acetic-acid-catalyzed and subcritically dried carbon aerogels with a nanometer-sized structure and a wide density range. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 350:131–135, décembre 2004.

[181] Olivier Barbieri, Françoise Ehrburger-Dolle, Thomas P Rieker, Gérard M Pajonk, Nicolas Pinto et A Venkateswara Rao : Small-angle X-ray scattering of a new series of organic aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 285(1):109–115, juin 2001.

[182] Ahmed M. ElKhatat et Shaheen A. Al-Muhtaseb : Advances in Tailoring Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels. *Advanced Materials*, 23(26):2887–2903, 2011.

[183] Jessica Laskowski, Barbara Milow et Lorenz Ratke : Subcritically dried resorcinol–formaldehyde aerogels from a base–acid catalyzed synthesis route. *Microporous and Mesoporous Materials*, 197:308–315, octobre 2014.

[184] Y. N. Feng, L. Miao, M. Tanemura, S. Tanemura et K. Suzuki : Effects of further adding of catalysts on nanostructures of carbon aerogels. *Materials Science and Engineering : B*, 148(1): 273–276, février 2008.

[185] Rafael A. Fonseca-Correa, Liliana Giraldo et Juan Carlos Moreno-Piraján : Thermodynamic study of adsorption of nickel ions onto carbon aerogels. *Heliyon*, 5(6):e01789, juin 2019.

[186] Mojtaba Mirzaeian, Qaisar Abbas, Des Gibson et Michal Mazur : Effect of nitrogen doping on the electrochemical performance of resorcinol-formaldehyde based carbon aerogels as electrode material for supercapacitor applications. *Energy*, 173:809–819, avril 2019.

[187] Jing Wang, Ruina Shi, Panpan Hao, Wei Sun, Shusen Liu, Zhong Li et Jun Ren : Influence of oxygen-containing groups of activated carbon aerogels on copper/activated carbon aerogels catalyst and synthesis of dimethyl carbonate. *Journal of Materials Science*, 53(3):1833–1850, février 2018.

[188] László Péter Bakos, Joshua Mensah, Krisztina László, Tamás Igricz et Imre Miklós Szilágyi : Preparation and characterization of a nitrogen-doped mesoporous carbon aerogel and its polymer precursor. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 134(2):933–939, novembre 2018.

[189] William F. Talbot : Manufacture of melamine-aldehyde condensation products. Brevet, octobre 1941. US2260239A Monsanto Chemicals Ltd.

[190] Takeshi Matsuoka, Hiroaki Hatori, Masaya Kodama, Junya Yamashita et Naoya Miyajima : Capillary condensation of water in the mesopores of nitrogen-enriched carbon aerogels. *Carbon*, 42(11):2346–2349, janvier 2004.

[191] Hongbo Ren, Jiayi Zhu, Yutie Bi, Yewei Xu, Lin Zhang et Chengwei Shang : Rapid fabrication of low density melamine–formaldehyde aerogels. *Journal of Porous Materials*, 25(2):351–358, avril 2018.

[192] Minh Ha Nguyen et Lê H. Dao : Effects of processing variable on melamine–formaldehyde aerogel formation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225:51–57, avril 1998.

[193] Yuki Nakanishi, Yosuke Hara, Wataru Sakuma, Tsuguyuki Saito, Kazuki Nakanishi et Kazuyoshi Kanamori : Colorless Transparent Melamine–Formaldehyde Aerogels for Thermal Insulation. *ACS Applied Nano Materials*, 3(1):49–54, janvier 2020.

[194] David Salinas-Torres, Alexandre F. Léonard, Vaios Stergiopoulos, Yan Busby, Jean-Jacques Pireaux et Nathalie Job : Effect of nitrogen doping on the pore texture of carbon xerogels based on resorcinol-melamine-formaldehyde precursors. *Microporous and Mesoporous Materials*, 256:190–198, janvier 2018.

[195] Cheng Lu, Yu Hui Huang, Jiang Sheng Hong, Yong Jun Wu, Juan Li et Ji Peng Cheng : The effects of melamine on the formation of carbon xerogel derived from resorcinol and formaldehyde and its performance for supercapacitor. *Journal of Colloid and Interface Science*, 524:209–218, août 2018.

[196] Balázs Nagy, Silvia Villar-Rodil, Juan M. D. Tascón, István Bakos et Krisztina László : Nitrogen doped mesoporous carbon aerogels and implications for electrocatalytic oxygen reduction reactions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 230:135–144, août 2016.

[197] Gloria Rasines, Pedro Lavela, Carlos Macías, María C. Zafra, José L. Tirado, José B. Parra et Conchi O. Ania : N-doped monolithic carbon aerogel electrodes with optimized features for the electrosorption of ions. *Carbon*, 83:262–274, mars 2015.

[198] P. J. M. Carrott, L. M. Marques et M. M. L. Ribeiro Carrott : Core-shell polymer aerogels prepared by co-polymerisation of 2,4-dihydroxybenzoic acid, resorcinol and formaldehyde. *Microporous and Mesoporous Materials*, 158:170–174, août 2012.

[199] Kyung Yeon Kang, Burtrand I. Lee et Jae Sung Lee : Hydrogen adsorption on nitrogen-doped carbon xerogels. *Carbon*, 47(4):1171–1180, avril 2009.

[200] María Pérez-Cadenas, Carlos Moreno-Castilla, Francisco Carrasco-Marín et Agustín F. Pérez-Cadenas : Surface Chemistry, Porous Texture, and Morphology of N-Doped Carbon Xerogels. *Langmuir*, 25(1):466–470, janvier 2009.

[201] Kristiina Kreek, Ave Sarapuu, Lars Samolberg, Urmas Joost, Valdek Mikli, Mihkel Koel et Kaido Tammeveski : Cobalt-Containing Nitrogen-Doped Carbon Aerogels as Efficient Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *ChemElectroChem*, 2(12):2079–2088, décembre 2015.

[202] Lei E, Wei Li, Chunhui Ma, Zhou Xu et Shouxin Liu : CO2-activated porous self-templated N-doped carbon aerogel derived from banana for high-performance supercapacitors. *Applied Surface Science*, 457:477–486, novembre 2018.

[203] Zheng Ling, Chang Yu, Xiaoming Fan, Shaohong Liu, Juan Yang, Mengdi Zhang, Gang Wang, Nan Xiao et Jieshan Qiu : Freeze-drying for sustainable synthesis of nitrogen doped porous carbon cryogel with enhanced supercapacitor and lithium ion storage performance. *Nanotechnology*, 26(37):374003, août 2015.

[204] Lin Zhu, Ya Wang, Yaxiong Wang, Liangjun You, Xiangqian Shen et Songjun Li : An environmentally friendly carbon aerogels derived from waste pomelo peels for the removal of organic pollutants/oils. *Microporous and Mesoporous Materials*, 241:285–292, mars 2017.

[205] Kenny Lee, Luba Shabnam, Shaikh Nayeem Faisal, Van Chinh Hoang et Vincent G. Gomes : Aerogel from fruit biowaste produces ultracapacitors with high energy density and stability. *Journal of Energy Storage*, 27:101152, février 2020.

[206] Natalia Guerrero-Alburquerque, Shanyu Zhao, Nour Adilien, Matthias M. Koebel, Marco Lattuada et Wim J. Malfait : Strong, Machinable, and Insulating Chitosan–Urea Aerogels : Toward Ambient Pressure Drying of Biopolymer Aerogel Monoliths. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(19):22037–22049, mai 2020.

[207] Abdalla Abdelwahab, Jesica Castelo-Quibén, José Vivo-Vilches, María Pérez-Cadenas, Francisco Maldonado-Hódar, Francisco Carrasco-Marín et Agustín Pérez-Cadenas : Electrodes Based on Carbon Aerogels Partially Graphitized by Doping with Transition Metals for Oxygen Reduction Reaction. *Nanomaterials*, 8(4):266, avril 2018.

[208] F. J. Maldonado-Hódar : Metal-doped carbon aerogels as catalysts for the aromatization of n-hexane. *Applied Catalysis A : General*, 408(1):156–162, novembre 2011.

[209] F. J. Maldonado-Hódar, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, Y. Hanzawa et Y. Yamada : Catalytic Graphitization of Carbon Aerogels by Transition Metals. *Langmuir*, 16(9):4367–4373, mai 2000.

[210] Mojtaba Mirzaeian et Peter J. Hall : The control of porosity at nano scale in resorcinol formaldehyde carbon aerogels. *Journal of Materials Science*, 44(10):2705–2713, mai 2009.

[211] Nathalie Job, Alexandre Théry, René Pirard, José Marien, Laurent Kocon, Jean-Noël Rouzaud, François Béguin et Jean-Paul Pirard : Carbon aerogels, cryogels and xerogels : Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials. *Carbon*, 43(12):2481–2494, octobre 2005.

[212] G. A. M Reynolds, A. W. P Fung, Z. H Wang, M. S Dresselhaus et R. W Pekala : The effects of external conditions on the internal structure of carbon aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 188(1):27–33, juillet 1995.

Chapitre 2

Synthèse et caractérisation de catalyseurs Fe-N-C à base de cryogel de carbone

2.1 Protocole de synthèse des cryogels de carbone Fe-N-C

La synthèse des matériaux présentés ici peut être découpée en trois étapes. La première est la formation d'un hydrogel par polymérisation sol-gel en milieu aqueux. La deuxième est une étape de séchage du gel obtenu par lyophilisation pour obtenir un matériau organique sec désigné comme cryogel organique. La troisième étape est un traitement thermique sous atmosphère inerte qui permet le passage d'un matériau organique à une structure de type graphitique que l'on désigne comme cryogel de carbone. Des sites actifs de type Fe-N-C sont fabriqués lors de l'étape de traitement thermique aussi appelée pyrolyse. Le schéma global de synthèse des matériaux est présenté sur la Figure 2.1. Cette méthode de synthèse en une étape a fait l'objet d'un brevet déposé en Août 2019 [1].

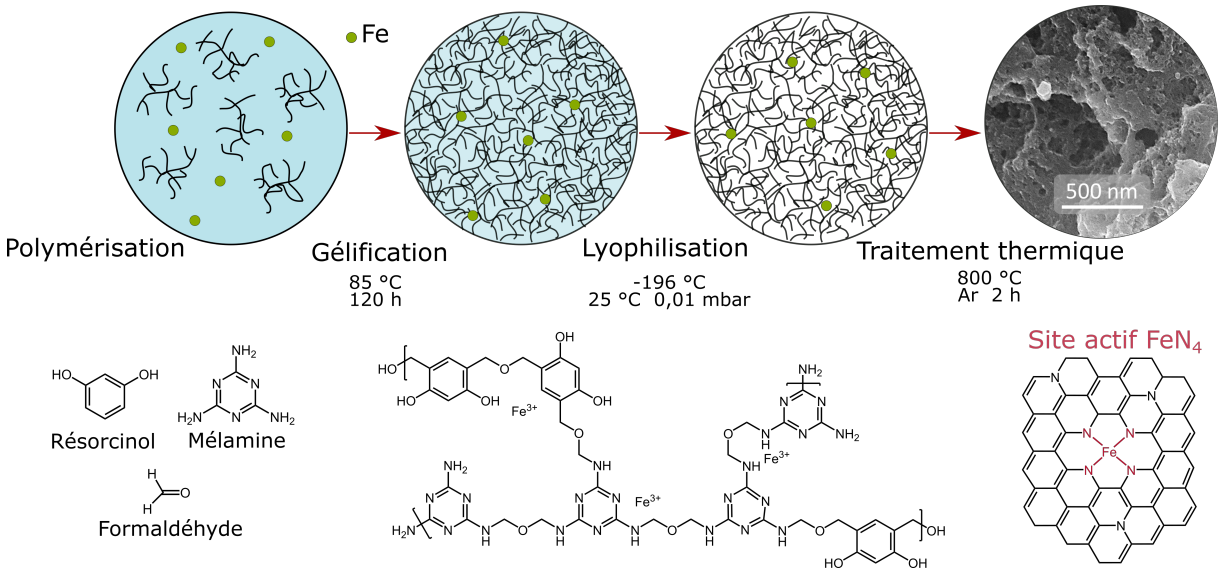


FIGURE 2.1 – Schéma global de la synthèse des cryogels de carbone fabriqués à base de nitrate de fer avec les structures moléculaires attendues à chaque étape. La structure du site actif représenté correspond au site inclus dans un plan de graphène qui est identifié comme le plus actif [2, 3]. Il existe différentes structures FeN_4 ou FeN_{2+2} qui peuvent être fabriquées [4].

2.1.1 Synthèse d'hydrogel

Les hydrogels sont fabriqués par copolymérisation du resorcinol et de la mélamine avec le formaldéhyde. Chacun des deux monomères peut réagir avec le formaldéhyde sur 3 sites différents pour former un réseau 3D mixte resorcinol-formaldéhyde. Le ratio molaire mélamine/resorcinol (M/R) est utilisé pour décrire la composition du système. Sauf précisé expressément, un ratio de 1 est utilisé. La mélamine est peu soluble dans l'eau à température ambiante ($3,2$ g/L à 25 °C pour une concentration moyenne utilisée de $12,1$ g/L).
Ainsi, dans une première étape, le résorcinol et la mélamine sont placés en solution dans l'eau pour être solubilisés à 70 °C sous agitation magnétique. La quantité d'eau utilisée est déterminée par le ratio massique d'espèces organiques sur les solvants. Les solvants considérés sont l'eau ajoutée et le mélange eau/méthanol dans lequel le formaldéhyde est stocké. Le taux de solide $\%_{sol}$ est calculé par la formule suivante :

$$\%_{sol} = \frac{m_{res} + m_{mel} + 0,37.m_{form}}{m_{eau} + 0,63.m_{form}} \tag{2.1}$$

Le taux de solide vaut 3% pour tous les matériaux fabriqués sauf précisé expressément. Cela correspond à une concentration molaire en réactif organique de $0,6$ mol/L.
Après 1h, une solution jaune clair est obtenue. Le précurseur de fer est alors ajouté. Les précurseurs de fer utilisés sont le nitrate de fer ($Fe(NO_3)_3$) et des macrocycles azotés qui coordonnent un atome de fer. Ces précurseurs sont utilisés dans les Chapitres 3 et 4 respectivement. Le nitrate de fer est soluble dans le milieu réactionnel et conduit à une baisse du pH. Ce n'est pas le cas des précurseurs macrocycliques qui sont pour la plupart insolubles et restent en suspension au cours de la synthèse sous agitation. Le pH peut être ajusté par ajout de solutions concentrées d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium. L'utilisation de solutions à 3 mol/L permet d'ajuster le pH avec seulement quelques gouttes pour rendre négligeable la dissolution du mélange tout en obtenant une valeur cible avec une précision de 0,1 unité de pH.
Le formaldéhyde est ensuite introduit sous agitation. Pour tous les ratios M/R utilisés, la quantité de formaldéhyde est choisie pour avoir un ratio molaire F/(R+M)=2. Le pot récipient de synthèse est ensuite placé à l'étuve à une température de 85 °C. Pour le cas des précurseurs insolubles, les synthèses sont réalisées dans un bain d'huile pour permettre une agitation pendant toute la durée de la gélification. Le formaldéhyde est utilisé en solution à 37% en masse dans un mélange eau/méthanol contenant entre 10 et 15% de méthanol.
Les synthèses standard sont réalisées avec 20 mmol de formaldéhyde, les gels formés ont donc un volume d'environ 53 mL. Cette quantité de gel fabriquée permet, une fois les étapes de séchage et de pyrolyse réalisées, d'avoir une quantité de catalyseur suffisante pour effectuer les caractérisations de base. Après 5 jours à 120 h dans l'étuve, les pots de synthèse contiennent des gels monolithiques de volume égal au volume de début de synthèse. La couleur, l'homogénéité et l'opacité des gels obtenus dépendent de la composition et du pH de début de synthèse. La Figure 2.2 représente différents aspects de gels macroscopiques.

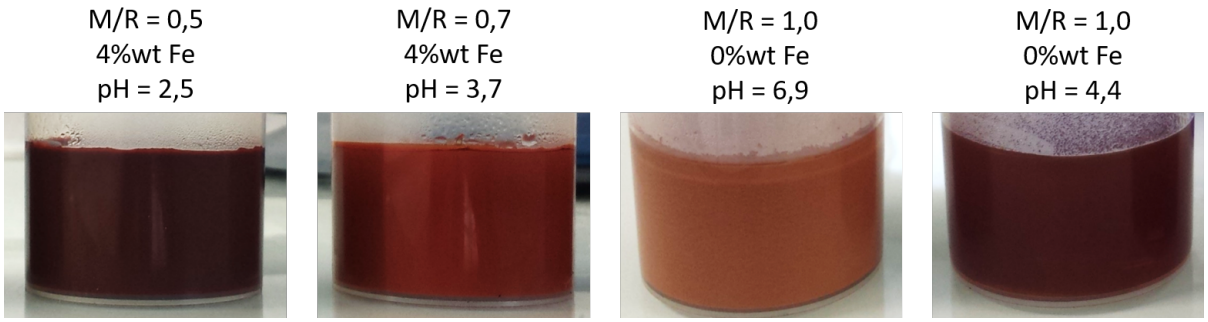


FIGURE 2.2 – Différents aspects macroscopiques des hydrogels en fin de synthèse. M/R désigne le ratio molaire mélamine/résorcinol, pours tous les gels présentés ici, le taux de solide vaut 3% et F/(R+M) = 2.

Les gels obtenus suite à l'étape de synthèse doivent ensuite être séchés pour former une structure organique poreuse.

2.1.2 Séchage par lyophilisation

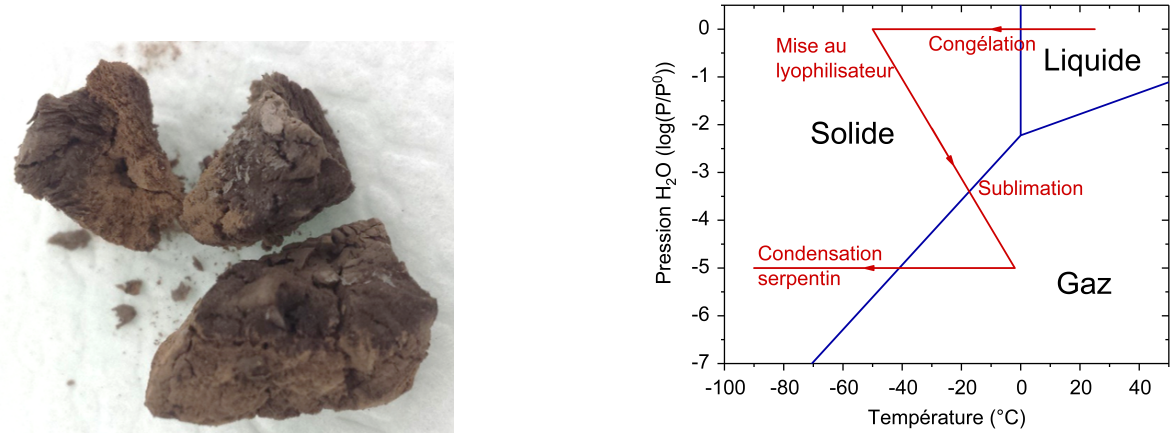
L'étape de lyophilisation permet de retirer l'eau des pores du gel sans en déstabiliser la structure. Elle consiste en une étape de congélation du solvant avant de le mettre sous vide pour que la glace soit sublimée lorsque la température augmente.

Congélation de l'hydrogel

Lors de l'étape de congélation, la formation de glace ne doit pas déformer les pores. La masse volumique de la glace formée doit être égale à celle de l'eau liquide. C'est le cas si la congélation est suffisamment rapide pour empêcher la formation de cristaux de glace. Pour cela, le gel monolithique est découpé en morceaux et immergé dans l'azote liquide (-196 °C). Le bloc de gel à congeler ne doit pas être trop volumineux car sinon la partie externe qui est rapidement congelée forme une couche isolante et l'eau du milieu de l'échantillon reste à l'état liquide.

Sublimation de la glace formée

Une fois l'azote liquide évaporé, le gel congelé est mis dans un bol de lyophilisation. Celui-ci est raccordé à l'enceinte du lyophilisateur sous vide à $0,01$ mbar. Lorsque le bol est branché, la pression remonte d'abord jusqu'à 20 mbar avec l'apport d'air par le bol puis elle redescend en quelques minutes grâce à la pompe. L'enceinte contient un serpentin à -90 °C qui sert de condenseur. Quand le gel se réchauffe dans son bol de lyophilisation jusqu'à la température ambiante, l'eau des pores se sublime dans l'enceinte et se solidifie sur le condenseur. Les changements d'état impliqués dans le processus de lyophilisation sont synthétisés sur le Figure 2.3b. Le gel est ainsi séché sans passer par une transition liquide-gaz qui exercerait une force capillaire sur les pores du matériau. Après 5 jours de lyophilisation, le bol est déconnecté de l'enceinte et des cryogels organiques sont récupérés. Les blocs de cryogel obtenus ont gardé la forme et le volume des hydrogels avant séchage mais ils sont devenus friables. Une photo de cryogel est présentée sur la Figure 2.3a.



(a) Photographie optique d'un gel Résorcinol-Mélamine-formaldéhyde (RFM) après lyophylisation.

(b) Schéma des changements de phases de l'eau lors de la lyophilisation.

FIGURE 2.3 – Cryogel sec et processus de lyophilisation

Un cryogel organique poreux est alors obtenu. Pour former une structure carbonée et former les sites actifs Fe-N-C, le matériau doit subir un traitement thermique sous atmosphère inerte.

2.1.3 Traitement thermique sous atmosphère inerte

La dernière étape de synthèse des cryogels de carbone est un traitement thermique sous atmosphère inerte d'argon. Pour tous les matériaux présentés, sauf précisé autrement, la température de pyrolyse est de 800 °C. Le traitement thermique est effectué dans un four tubulaire en quartz muni d'un contre tube lui aussi en quartz. Le cycle de pyrolyse implique un balayage du tube sous argon pour éliminer tout l'oxygène présent puis une montée en température en 4h de la température ambiante à 800 °C suivie d'un plateau de 2 h à cette température. Le chauffage est ensuite arrêté pour permettre une redescente du four à la température ambiante avec son inertie thermique. Le flux d'argon est régulé à 100 NL/h pendant toute la durée du traitement thermique. Une nacelle double, schématisée sur la Figure 2.4 a été fabriquée sur mesure pour pouvoir pyrolyser deux matériaux simultanément. La poudre noire de cryogel de carbone est récupérée et caractérisée. Lorsqu'un cryogel organique à base de mélamine est pyrolysé, un solide jaune clair est condensé en sortie du four. Il semble que ce soit un dérivé de mélamine. L'état de la nacelle doit être contrôlé avant utilisation. En effet, il semble que des espèces basiques soient libérées lors des traitements thermiques ce qui entraine une dégradation du quartz. Il perd alors sa transparence et des morceaux de silice peuvent être récupérés en fin de synthèse avec la poudre. Cette impureté à base de silice conduit à des pics parasites lors des mesures de diffraction par rayons X. L'utilisation d'une nacelle en alumine évite cet inconvénient.

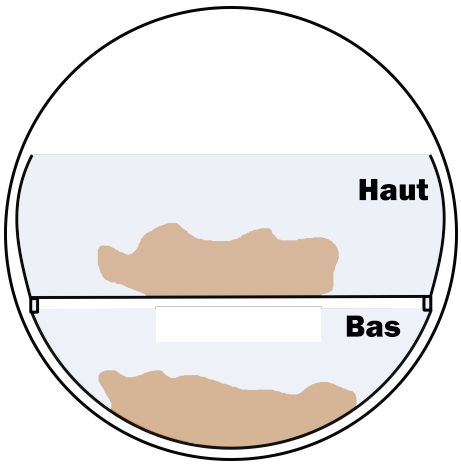


FIGURE 2.4 – Schéma de la nacelle double dans le contre-tube.

Suite à cette étape de traitement thermique, aussi appelée pyrolyse, un matériau carboné contenant de l'azote et du fer est obtenu.

2.2 Obtention d'hydrogels monolithiques homogènes

La méthode de synthèse développée ici peut facilement être parametrisée pour former une grande diversité de matériaux. Parmi eux, on souhaite déterminer les plus pertinents pour la catalyse de l'ORR par un mode de synthèse répétable. Pour cela, les hydrogels monolithiques sont à privilégier. Cette partie vise à identifier les paramètres clés qui influent sur l'homogénéité et la viscosité du gel formé.

2.2.1 Rôle des sels inorganiques

L'ajout de nitrate de fer fait baisser le pH de plusieurs unités. En effet, en milieu aqueux, des hydroxydes de fer se forment ce qui libère des protons et acidifie le milieu.

$$Fe(NO_3)_3 + 3H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+ + 3NO_3^-$$

Le carbonate de sodium est présenté comme un catalyseur de gélification dans la grande majorité des synthèses d'hydrogel de carbone comme discuté Partie 1.3.1. On souhaite vérifier que sa présence est essentielle à la gélification du système modifié étudié ici. Les effets du carbonate et du sel de fer sur le pH et la gélification sont étudiés dans le Tableau 2.1 et sur la Figure 2.5.

TABLEAU 2.1 – pH de début de synthèse pour différentes composition.

	5,1 wt% Fe (nitrate)	Absence de Fe
Na_2CO_3 (R/C=70)	2,1	7,2
Absence de Na_2CO_3	2,0	6,8

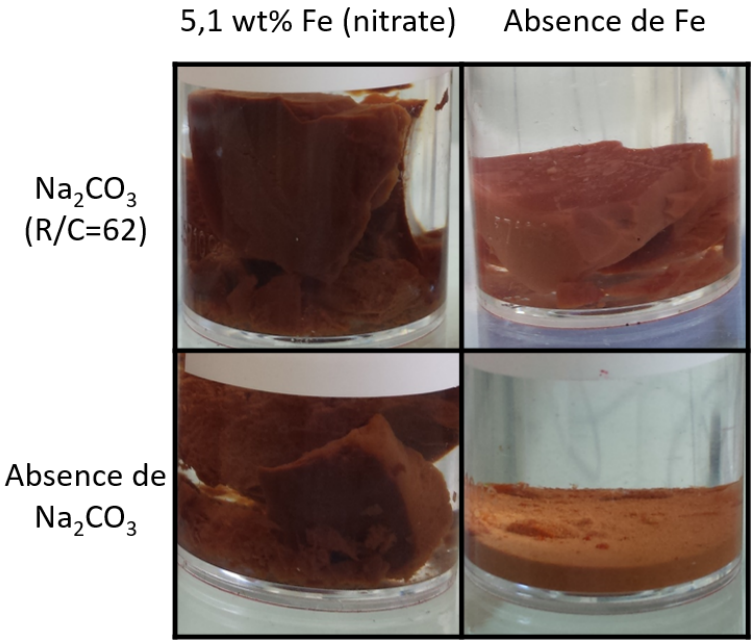


FIGURE 2.5 – Photographies des échantillons de gels obtenus par prélèvement après 24h de synthèse pour des synthèses contenant du fer et/ou du carbonate de sodium.

Les matériaux présentés ici sont tous fabriqués avec un ratio M/R=1 et un temps de gélification de 24 h. Il apparait que le pH ne change que très légèrement par ajout de carbonate de sodium. Cependant, cela fait une nette différence pour la polymérisation du matériau sans fer. En effet, lorsque le pH vaut 6,8 sans fer ni carbonate de sodium, il n'y a pas de gélification mais une précipitation. En revanche, à pH 7,2 il y a une gélification homogène et obtention d'un monolithe rose clair. Quand le nitrate de fer est présent, le pH descend de près de 5 unités. La présence de carbonate de sodium ne change alors que très légèrement le pH et l'aspect du gel est identique.
Ainsi, il apparait que la présence de carbonate de sodium n'est pas nécessaire à la gélification en présence de nitrate de fer. Dans la suite des synthèses, lorsque du nitrate de fer est utilisé, il n'y a pas d'ajout d'autre sel.

Les valeurs de pH semblent donc influer sur l'homogénéité de l'hydrogel. Le rôle du pH indépendamment du sel utilisé est évalué dans la partie suivante.

2.2.2 Effet du pH sur la gélification

Lorsque les quantités de fer sont variées, le pH de début de synthèse est modifié. Or, c'est un paramètre important pour l'obtention de monolithes homogènes. Afin de déterminer le type d'hydrogel obtenu en fonction du pH, celui-ci est modifié de plusieurs façon après l'ajout du précurseur de fer : par modification de la quantité de nitrate de fer, par introduction de soude, d'acide chlorhydrique ou de carbonate de sodium. L'aspect macroscopique final obtenu est reporté dans le graphe de la Figure 2.6. Cette représentation permet d'identifier des zones de pH pour lesquels les différents types de gel sont obtenus.

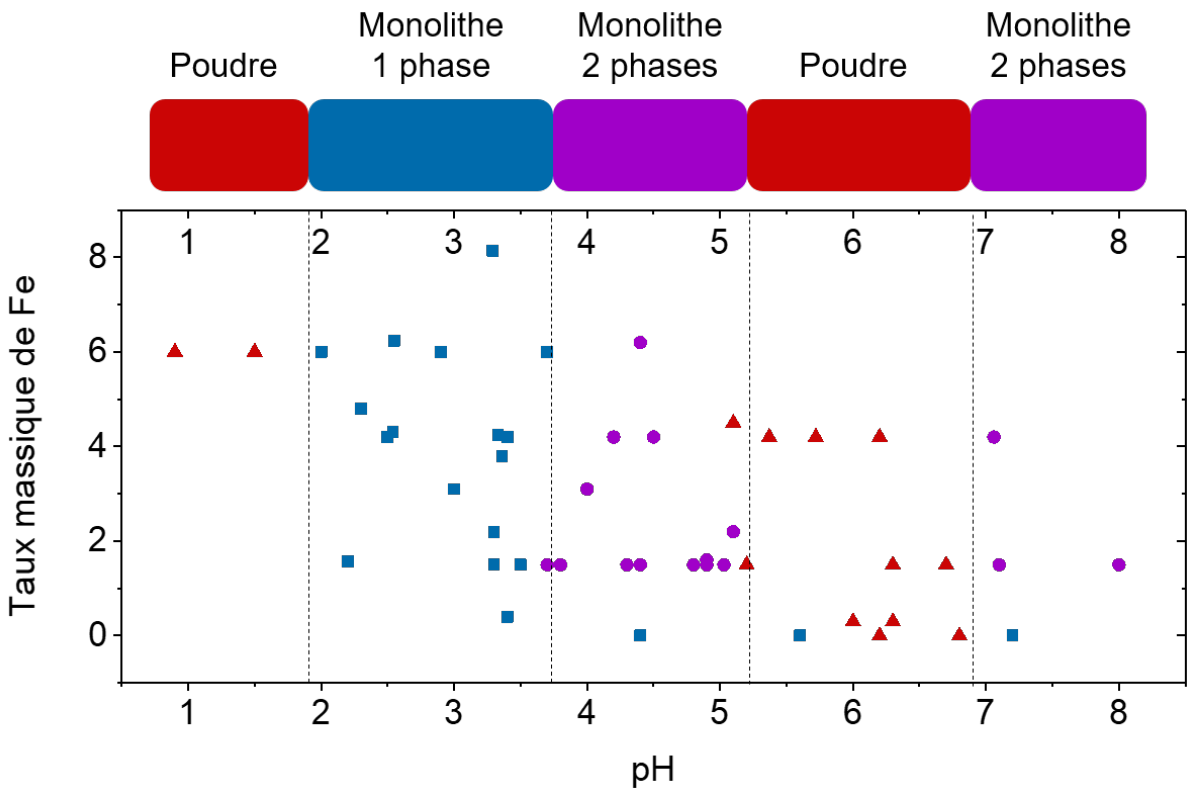


FIGURE 2.6 – Morphologie des gels obtenus en fonction du pH de synthèse.

Ainsi, il est possible de choisir l'aspect macroscopique du gel en adaptant la valeur du pH de début de synthèse. Dans un premier temps, seuls les gels monolithiques à une phase sont caractérisés. Les gels diphasique sont considérés dans un second temps, après séparation des deux phases. Les gels de type poudre sont très peu poreux et ne présentent donc pas d'intérêt pour la catalyse de l'ORR. Ces matériaux ne sont pas caractérisés.

Afin d'affiner le protocole de synthèse des hydrogels, la cinétique de réaction est étudiée dans la partie suivante.

2.3 Contrôle de la cinétique de gélification

Le système passe d'un état en solution à un état de gel. Cette transition se fait par condensation des chaînes polymères et la formation du gel peut donc être contrôlée par la cinétique de la réaction. La réticulation finale du gel augmente avec la durée de l'étape de condensation. Celle-ci est accélérée lorsque la concentration des espèces organiques réactives augmente dans le milieu. Ainsi, une solution plus diluée devra gélifier pendant une plus longue durée pour atteindre un degré de réticulation similaire.

2.3.1 Temps de gélification

Un suivi de gélification est réalisé pour des solutions avec 1,5 wt% de Fe à différents pH. Les photos des gels à différents moments de la polymérisation sont présentées sur la Figure 2.7.

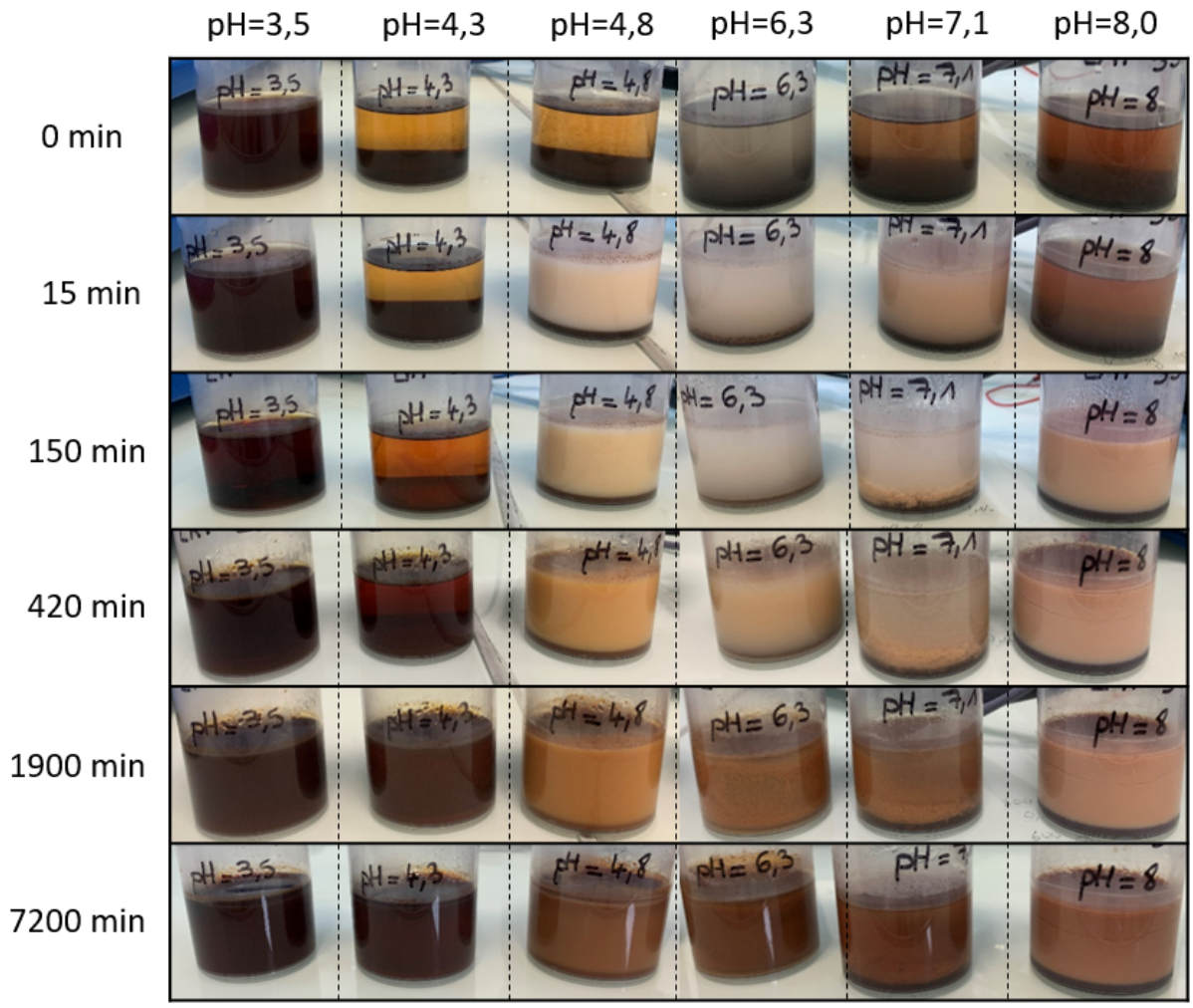


FIGURE 2.7 – Photographies de 6 gels formaldéhyde-résorcinol-mélamine préparés avec un pH de début de synthèse de 3,5 ; 4,3 ; 4,8 ; 6,3 ; 7,1 et 8,0 pour plusieurs temps de gélification entre 0 et 120h.

Pour la solution à pH 3,5 la solution est homogène et marron dés le début de la réaction. Dés 7h de réaction, un gel est obtenu qui peut être séché et caractérisé. Pour une valeur du pH de 4,3 la solution gélifie uniformément avec un assombrissement progressif du mélange réactionnel. Les solutions à pH 4,8 et 8,0 ont des comportements similaires avec un précipité sombre qui se forme rapidement au fond du pot et la gélification du surnageant avec une opacification puis un assombrissement. Pour les matériaux à pH 6,3 et 7,1 même après 120h la partie haute n'est pas gélifiée dans le volume du pot mais un dépôt marron se fait à la surface du récipient. On retrouve donc l'effet du pH sur la gélification finale qui était présenté dans la partie précédente. Un temps de gélification de 120h semble permettre d'atteindre un point de gélification stable pour les matériaux fabriqués avec 3% de solide quel que soit le pH utilisé.

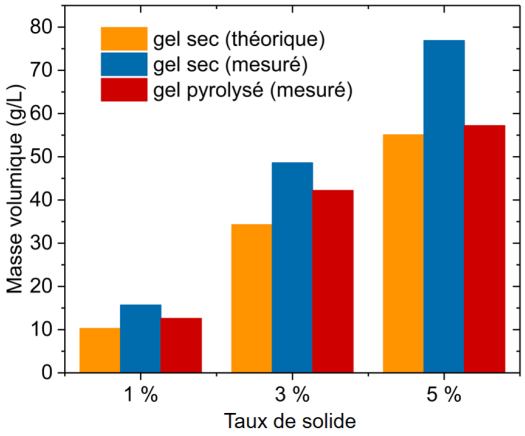
2.3.2 Concentration des espèces

L'augmentation de la concentration des monomères dans le milieu réactionnel accélère la polymérisation. A l'inverse, pour une solution très diluée, le temps de gel doit être augmenté. Des gels sont préparés avec des taux de solide de 1%, 3% et 5% et laissés 170 h à 85 °C. Les masses volumiques obtenues pour les 3 matériaux sont comparées sur la Figure 2.8. La masse volumique théorique $\rho_{sec\ theo}$

est calculée par la formule :

$$\rho_{sec\ theo} = \frac{m_{res} + m_{mel} + 0,37.m_{form}}{V_{solution}} \tag{2.2}$$

avec m_{res}, m_{mel} et m_{form} les masses introduite de résorcinol, mélamine et formaldéhyde respectivement exprimées en g et $V_{solution}$ le volume total de la synthèse exprimé en L. $\rho_{sec\ theo}$ est la masse volumique attendue pour le cryogel sec si tous les réactifs sont incorporés au gel.



Taux de solide	$\rho_{sec\ theo}$ (g/L)	$\rho_{sec\ mes}$ (g/L)	$\rho_{pyro\ mes}$ (g/L)
1%	11,3	15,7	12,6
3%	37,5	48,6	42,1
5%	60,4	76,9	57,2

FIGURE 2.8 – Masse volumique en fonction du taux de solide aux différentes étapes du gel.

La masse volumique effectivement mesurée après séchage est supérieure à ce qui est attendu ce qui laisse penser que la structure s'effondre légèrement lors du séchage. En revanche, après pyrolyse la masse volumique diminue ce qui pourrait s'expliquer par une perte de matière au sein de la structure poreuse sans effondrement. En faisant varier la concentration des espèces en solution il est possible d'obtenir des densités différentes. Dans la suite de cette étude, tous les matériaux sont fabriqués avec 3% de solide. Cette concentration permet de former des gels monolithiques pour des durées de polymérisation de 120 h. En effet, avec un taux de solide de 1%, le gel formé reste visqueux même après 170 h.

2.4 Caractérisation de la structure des cryogels

Les parties précédentes ont permis d'établir un protocole de synthèse des cryogels de carbone modifiés pour incorporer de l'azote et du fer. Dans les chapitres suivants, les paramètres de synthèse seront chacun modifiés pour obtenir une variété de structures de matériaux. Afin d'établir des relations entre la structure des cryogels et leurs performances électrochimiques, des méthodes d'analyse physico-chimiques sont mises en place et décrites ici.

2.4.1 Diffraction des rayons X

Les mesures de diffraction des rayons X sur poudre permettent d'identifier les structures cristallines présentes et de quantifier la proportion de matériau à l'état amorphe.

Acquisition des diffractogrammes de poudre

L'appareil utilisé est un diffractomètre Bruker D8 Advance avec une source de Cuivre (Raie $K\alpha_1$ $\lambda = 1,54$Å). La tension appliquée est de 40 kV et l'intensité du faisceau de 30 mA. Les angles 2Θ

entre 13 et 60° sont sondés ce qui correspond à des longueurs caractéristiques entre 1,54 et 6,80 Å. Un pas de 0,022° est utilisé avec un long temps de pose de 4 s/pas. Toutes les mesures de diffraction des rayons X sont réalisées avec le même pas et le même temps de pose par pas.
Une coupelle en verre de profondeur 1 mm de profondeur et de 2,5 cm de diamètre est remplie de poudre broyée et tassée. Les cryogels carbonés sont poreux et peu absorbants, la couche de 1 mm est donc parfois traversée dans son intégralité. Les échantillons ne peuvent alors pas être considérés comme infinis et les intensités des pics ne peuvent être comparées d'un échantillon à l'autre par simple superposition des spectres.

Identification des espèces présentes

Les plans de graphite ordonnés sont espacés de 3,4 Å formant un pic fin pour $2\theta = 26,2°$. Les zones de carbone amorphe sont constituées de plans désordonnés et donc plus distants les uns des autres. Cela forme une bosse large avant $2\theta = 26,2°$.
Les différentes espèces cristallines présentes sont identifiées à l'aide de la base de données de l'international center for diffraction data (ICDD). Elle répertorie les informations cristallographiques des espèces cristallines connues et permet d'attribuer les pics obtenus par DRX. Les phases cristallines présentes sur les différents matériaux étudiés sont répertoriées dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.2 – Espèces identifiées par DRX pour les cryogel modifiés avec de l'azote et de fer et références ICDD correspondantes.

Phase identifiée	Composition chimique	Référence ICDD	I/Ic	2θ (°)
Cohenite	Fe_3C	04-003-6492	2,0	**37,63** / **37,75** / **39,80** / **40,64** / **42,88** / **43,74** / **44,57** / **45,86** / **48,59** / **49,12** / **51,82**
Magnetite	Fe_3O_4	04-009-2284	5,2	**30,09** / **35,44** / **37,07** / **43,07**
Fer	Fe	04-014-0360	7,2	**44,67** / 65,03 / 82,35
Graphite	C	01-073-5918	2,3	**26,16** / **42,39** / **45,21**
Hematite	Fe_2O_3	00-033-0664	2,4	**33,15** / **35.61** / **54,09**

Quantification des phases cristallines et amorphes

Les phases cristallines présentes absorbent une partie des rayons X reçus lorsqu'elles sont traversées. Le ratio I/Ic permet de quantifier l'absorption des rayons X de chacune des phases. C'est le ratio d'intensité des pics obtenus pour un mélange 1/1 de l'espèce à étudier avec le corindon. Il est ainsi possible de normaliser les pics obtenus pour toutes les espèces cristallines identifiées et donc de connaitre la proportion de chacune dans le matériau grâce à la formule :

$$x_\phi = \frac{\frac{I_\phi}{\left(\frac{I}{Ic}\right)_\phi}}{\sum\limits_{\forall i = phase} \frac{I_i}{\left(\frac{I}{Ic}\right)_i}} \tag{2.3}$$

Avec I_ϕ l'intensité mesurée du pic principal correspondant à la phase ϕ et x_ϕ la fraction massique calculée.

Cette analyse est dite semi-quantitative car elle permet de quantifier les espèces uniquement par rapport aux autres espèces cristallines présentes dans un même échantillon. La phase amorphe ne peut être quantifiée en relatif pour un échantillon car son ratio I/Ic n'est pas connu. Cependant, une méthode absolue consiste à comparer l'intensité de la bosse amorphe $I_{amorphe\ echantillon}$ avec l'intensité de la bosse amorphe d'un matériau purement amorphe $I_{amorphe\ pur}$. C'est les cas pour les cryogels organiques préparés sans fer. La relation suivante est alors utilisée :

$$x_{wt} = \frac{I_{amorphe\ chantillon}}{I_{amorphe\ pur}} \times \frac{\mu_{chantillon}}{\mu_{ref}} \tag{2.4}$$

Avec μ_{ref} et $\mu_{chantillon}$ les coefficients d'absorption massiques de la référence amorphe et de l'échantillon analysé respectivement. Ce coefficient est propre à chaque matériau pour une longueur d'onde donnée. Il varie avec la composition élémentaire de l'échantillon et sa densité. En effet, certains atomes absorbent préférentiellement la longueur d'onde correspondant à la raie $K\alpha$ du Cuivre. C'est le cas du fer mais pas du carbone. Ainsi, quand la quantité de fer varie, les coefficients d'absorption varient fortement. De plus, les matériaux sont poreux et n'absorbent donc pas comme un bloc dense de composition élémentaire similaire. Pour chaque matériau pour lequel une analyse quantitative est réalisée, le coefficient d'absorption est évalué. Une feuille d'aluminium d'épaisseur connue est déposée au fond de la coupelle et le volume de la coupelle est complété par la poudre à analyser. Le pic correspondant à l'aluminium à $2\theta = 38,7°$ est écranté par la poudre. De plus, il est décalé vers les plus petits angles car la feuille d'aluminium n'est pas située sur le plan de référence. La profondeur de poudre sondée correspond donc au décalage de plan de référence de l'aluminium $\Delta h_{plan\ de\ ref}$. Cette hauteur est obtenue par la formule suivante :

$$\Delta h_{plan\ de\ ref} = \frac{sin(\Delta\theta) \times R}{cos(\theta_{mes})} \tag{2.5}$$

Avec R le rayon du goniomètre (217,5 mm), θ_{mes} l'angle de diffraction mesuré et $\Delta\theta$ la variation de l'angle mesuré par rapport à l'angle théorique ($2\theta = 38,47°$ pour le pic principal de l'aluminium).
Le coefficient d'absorption de la poudre $\mu_{lin\ echantillon}$ est ensuite obtenu par la formule suivante :

$$\mu_{lin\ echantillon} = \frac{-sin(\theta)}{2\Delta h_{plan\ de\ ref}} \times \ln\left(\frac{I_{Al\ ecrante}}{I_{Al\ pur}}\right) \tag{2.6}$$

Avec $I_{Al\ ecrante}$ et $I_{Al\ pur}$ les intensités des pics d'Aluminium ecranté et non ecranté respectivement.
Pour que la formule 2.4 soit valide, il faut considérer que l'échantillon est infini par rapport au faisceau incident. C'est-à-dire que l'absorption est suffisante pour que l'intégralité du faisceau soit absorbé ou diffusé au sein du matériau et donc ne le traverse pas. Les cryogels carbonés sont poreux et peu absorbants, la couche de 1 mm est donc traversée et les échantillons ne peuvent être considérés comme infinis. L'intensité diffusée par un échantillon fini d'épaisseur z s'exprime :

$$I(z) = \frac{KI_0S}{2\mu} \times \left[1 - e^{\frac{-2\mu z}{sin(\theta)}}\right] \tag{2.7}$$

Avec K une constante pour le matériau, S la surface balayée par le faisceau et μ le coefficient d'absorption linéique. Pour un échantillon infini l'équation se simplifie quand z tend vers $+\infty$:

$$I(\infty) = \frac{KI_0S}{2\mu} \tag{2.8}$$

Connaissant le coefficient d'absorption de chaque matériau, l'intensité du pic fini et l'épaisseur de

matériau effectivement traversée qui correspond à la profondeur de la coupelle de 1 mm, on calcule l'intensité infinie des pics considérés par la formule :

$$\frac{I(z)}{I(\infty)} = 1 - e^{\frac{-2\mu z}{sin(\theta)}} \tag{2.9}$$

L'équation 2.4 permet alors de calculer la fraction massique d'amorphe et de décrire entièrement les phases présentes et leur proportions avec les hypothèses suivantes :

- toutes les phases cristallines sont identifiées dans l'analyse semi-quantitative,
- les phases amorphes de tous les matériaux considérés sont similaires.

2.4.2 Adsorption d'azote à 77K

Des mesures d'absorption d'azote sont réalisées pour caractériser la porosité et la surface spécifique des matériaux synthétisés. La quantité d'azote adsorbée à la surface du matériau est mesurée pour chaque pression partielle d'azote dans le sens de l'adsorption et de la désorption. Les mesures sont effectuées à 77K pour permettre une bonne adsorption à la surface des matériaux car c'est une réaction exothermique qui est donc favorisée à basse température. On peut alors tracer des isothermes d'adsorption d'azote à partir desquels des modèles mathématiques permettent d'obtenir des informations sur la porosité des matériaux caractérisés. L'allure des isothermes donne des informations sur le type de porosité des matériaux. Elles sont classifiées par l'IUPAC en 6 types représentés sur la Figure 2.9 [5].

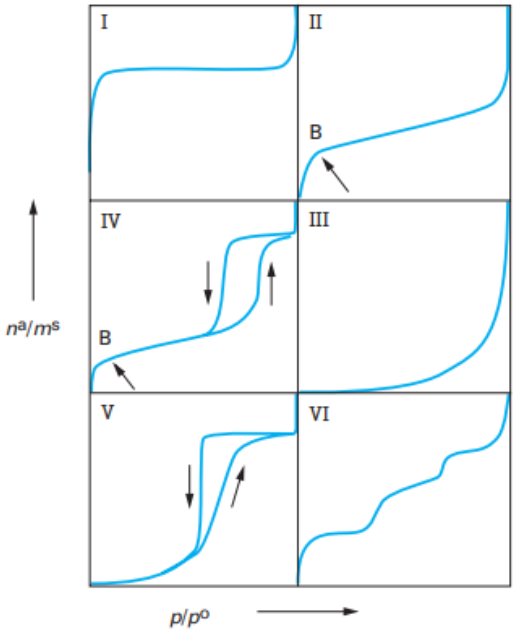


FIGURE 2.9 – Types d'isothermes d'adsorption définies par l'IUPAC. Type I :Microporeux, Type II : Non-poreux ou macroporeux, Type III : Affinité faible adsorbat-adsorbant et non poreux, Type IV : Mésoporeux, Type V : Affinité faible adsorbat-adsorbant et poreux, Type VI : Adsorption multicouches [6]. P/P^0 est la pression relative et n^a/m^s représente la quantité de molécules adsorbées à la surface du matériau

Les mesures sont réalisées sur un appareil Micromeritics Tristar II.
La poudre à caractériser est introduite dans une fiole munie d'un réducteur de volume. Pour une pré-

cision optimale, entre 20 et 40 m^2 de surface spécifiques doivent être introduits dans la fiole. Ainsi, si le matériau développe 200 m^2/g il faut mettre entre 100 et 200 mg de poudre pour avoir une bonne précision sans que l'équilibrage en pression ne prenne trop de temps. La fiole est mise sous vide et chauffage à 120 °C pendant 12 h. Les espèces adsorbées à la surface sont ainsi désorbées et le matériau est placé sous azote pur et pesé à nouveau. La masse obtenue après dégazage est utilisée comme référence pour la normalisation des quantités d'azote adsorbées exprimées en cm^3/g.
Lors de la mesure, les fioles plongées dans l'azote liquide sont soumises à des pressions relatives d'azote de plus en plus grande. Pour chaque valeur de pression initiale imposée, après équilibrage, la quantité d'azote adsorbée est déduite de la pression effectivement mesurée dans la fiole. L'isotherme est tracée dans le sens de l'adsorption puis de la désorption pour pouvoir éventuellement mesurer des hystérèses lors de la désorption.

Il existe plusieurs méthodes pour extraire des informations sur la porosité des matériaux à partir des isothermes d'adsorption. Des modèles permettent de déterminer la distribution de taille de pores pour la microporosité. Ces méthodes nécessitent l'enregistrement de points d'isotherme aux très faibles pression relatives. L'appareil utilisé ne permet pas d'atteindre les valeurs de pression requise rendant impossible l'utilisation de ces techniques d'exploitation. Les méthodes pouvant être utilisées sont présentées ci-dessous.

Surface spécifique (Méthode BET)

La méthode BET mise en place par Brunauer, Emmett et Teller permet d'obtenir la surface spécifique du matériau [7]. On considère que l'énergie d'adsorption de la première couche d'azote est spécifique au matériau mais que les couches supplémentaires ont toute la même énergie d'adsorption. Le point d'inflexion de l'isotherme correspond donc au recouvrement par une monocouche d'azote de la surface du matériau. A partir de la pente correspondant à l'adsorption des couches suivantes on remonte à la surface de la monocouche. En normalisant par la masse de matériau introduite, on remonte à la surface spécifique exprimée en m^2/g qui correspond à la surface spécifique du matériau. Dans le cas des matériaux microporeux (taille de pores inférieure à 2 nm) les pores les plus petits peuvent être bloqués par une molécule de N_2 qui est alors adsorbée sur deux côtés du pore. La surface totale est alors sous-estimée. Pour des plus gros micropores, il peut y avoir condensation capillaire et donc remplissage des pores avant le point d'inflexion ce qui surestime la surface spécifique. Pour les matériaux microporeux on parle donc de surface spécifique BET apparente.

Quantification des mésopores (Méthode BJH)

La méthode BJH développée par Barrett, Joyner et Halenda a pour but de quantifier la mésoporosité des matériaux dont l'isotherme possède une hystérèse (Type IV) [8]. L'intérieur des mésopores se recouvre d'azote petit à petit quand la pression relative augmente jusqu'à ce qu'un ménisque se forme et que l'intérieur se remplisse rapidement par capillarité. Lors de la désorption ces pores se vident jusqu'à formation du ménisque et vidange du pore. Il y a donc un décalage de pression entre l'adsorption et la désorption. A chaque pression relative considérée est associé un rayon de ménisque pour lequel les pores se vident. Ce rayon de courbure est associé à une taille de pores. La méthode BJH quantifie le nombre de pores qui se vident pour chaque pression partielle et donc permet de donner une distribution de taille de pores pour la zone de mésoporosité. Cependant, ce modèle n'est plus valable pour les matériaux comportant une continuité de taille de pores avec des micropores. En effet, à partir de la pression

relative de 0,42, correspondant à un diamètre de 3, 4 nm, tous les pores de taille inférieure se vident ce qui crée un maximum fictif dans la distribution pour cette taille de pore. Pour les matériaux très microporeux cette méthode n'est donc pas pertinente.

Quantification de microporosité-surface externe (Méthode t-plot)

La méthode t-plot permet de distinguer la surface microporeuse du reste de la surface appelée surface externe. En effet, les macropores peuvent se recouvrir de plusieurs couches de molécules adsorbée ce qui n'est pas le cas des micropores qui, une fois remplis ne participent plus à l'adsorption. Les mésopores se remplissent d'abord comme les macropores par adsorption multicouches puis lors du remplissage capillaire la quantité adsorbée augmente rapidement. On trace alors la quantité d'azote adsorbée en fonction de l'épaisseur de couche attendue pour un matériau non-poreux pour chaque pression. Les formes de courbe-t obtenues pour les différents types de matériau sont représentées Figure 2.10.

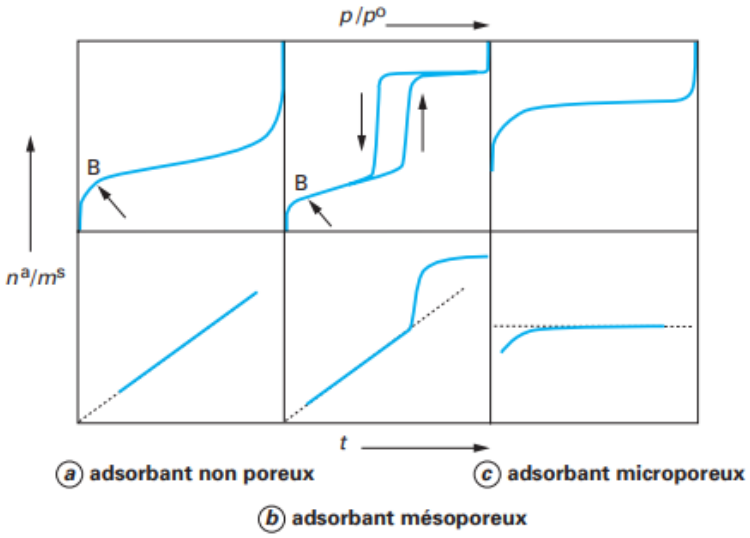


FIGURE 2.10 – Isothermes d'adsorption et de courbes-t correspondantes pour des matériaux non-poreux, mésoporeux et microporeux [6].

Cette "courbe-t" est une droite pour un matériau non-poreux pour lequel la quantité d'azote est proportionnelle à l'épaisseur théorique de couche. Pour un matériau avec de la microporosité, la quantité adsorbée finie par former une droite dont la pente est proportionnelle à la surface qui continue de se remplir en multicouche nommée surface externe. Pour les matériaux mésoporeux, le début de la courbe-t est une droite comme pour un matériau non-poreux et la pente permet de connaitre la surface externe. Les surfaces micro-poreuses peuvent ensuite être obtenues par différence avec la surface BET totale.

2.4.3 Spectroscopie Raman

La structure carbonée des gels pyrolysés est caractérisée par spectroscopie Raman avec un laser de longueur d'onde λ=532 nm et une puissance P=1 mW. Ces analyses sont réalisées au CEA Leti par Denis Rouchon. Les spectres sont décomposés par fonction Gaussienne avec 4 pics de fréquence variant autour de 1216, 1350, 1500 et 1590 cm^{-1}. Les fréquences vers 1350 et 1590 cm^{-1} sont attribuables respectivement aux modes de vibrations D et G. Le mode D correspond à la présence de structures

désordonnées, et le mode G est typique d'une structure ordonnée. L'origine des deux autres pics à 1216 et 1500 cm^{-1} est difficile à attribuer. Les ratios d'intensité I_D/I_G sont calculés pour caractériser l'état de graphitisation. Le ou les pics dans la zone au delà de 2000 cm^{-1} permettent de connaitre le régime d'organisation de la structure carbonée.

2.4.4 Analyse élémentaire C, H, N, S

La composition des cryogels en carbone, azote, hydrogène et souffre avant ou après traitement thermique est déterminée par analyse élémentaire. Un analyseur Elementar Unicube est utilisé avec un détecteur à conductivité thermique. Les matériaux sont pesés et disposés dans des coupelles de pesée en étain. Ils sont ensuite entièrement décomposés sous forme de CO_2, H_2O, NO_2, SO_2 et de cendres dues aux composés inorganiques. Les gaz résultants sont alors séparés dans une colonne et analysés en sortie. On obtient le taux massique en carbone, azote, hydrogène et souffre du matériau.

2.4.5 Microscopie électronique à balayage

Des images des matériaux sont réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB). L'appareil utilisé est un FEG-SEM LEO 1530 de la marque Zeiss. Les poudres sont placées sur un support conducteur dans la chambre sous vide. Des électrons sont envoyés sur le matériau avec une tension de 15 kV. Les électrons renvoyés par le matériau sont récupérés et analysés par le détecteur situé au dessus de l'échantillon (détecteur In Lense). Les cryogels carbonés sont de bons conducteurs électroniques ce qui permet de faire des images avec une forte tension électronique sans détériorer l'échantillon.
Les assemblages membrane électrode fabriqués sont observés en coupe après enrobage dans une résine polymère et polissage. Un dépôt de carbone de 5 mm est effectué à la surface de la résine polie pour assurer la conduction électronique. La surface conductrice est reliée au socle en métal avec du scotch carboné pour permettre l'évacuation des charges.

Les méthodes de caractérisation présentées permettent de connaitre les structures fabriquées lors de la variation des divers paramètres de synthèse. Elles doivent être associées à des caractérisations électrochimiques pour établir les compositions chimiques, porosités et états de graphitisation qui sont favorables à l'activité catalytique pour l'ORR.

2.5 Détermination des propriétés électrocatalytiques des matériaux

L'application visée des matériaux fabriqués est la catalyse de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons. Afin de caractériser les propriétés catalytiques des matériaux, des tests électrochimiques sont réalisés. Deux dispositifs sont utilisés. Le premier est un montage à trois électrodes en électrolyte liquide. Le matériau catalytique est déposé sur une électrode tournante (RDE pour Rotating Disk Electrode) qui permet de contrôler l'accès de l'oxygène à la surface du catalyseur déposé en couche fine. Cette analyse ne requiert pas une grande quantité de catalyseur et est donc effectuée systématiquement pour tous les matériaux fabriqués. Les matériaux les plus performants dans ce système sont synthétisés en plus grande quantité pour être caractérisés en monocellule. Le matériau catalytique est alors déposé sur une membrane pour former un assemblage membrane électrode (AME). Ces deux techniques sont complémentaires et sont chacune mises en place en prenant en compte les contraintes qui leur sont propres pour la préparation des électrodes.

2.5.1 Activité catalytique en électrolyte liquide

L'étude des propriétés catalytiques en électrolyte liquide permet d'observer rapidement la présence ou non de sites actifs pour l'ORR. Les mesures sont réalisées dans un montage à trois électrodes dans lequel l'électrode de travail est un disque de carbone vitreux sur lequel est déposé le catalyseur à tester. La rotation de cette électrode en fonctionnement permet de contrôler le flux d'oxygène qui parvient jusqu'à la surface du catalyseur. On parle alors de technique RDE. Les protons sont apportés par l'électrolyte acide qui assure le pont ionique entre l'électrode de travail, lieu de l'ORR et la contre électrode où une oxydation se fait pour permettre l'équilibre des charges.

Fabrication d'électrodes

Les catalyseurs sont dispersés dans une encre à base de diméthyleformamide (DMF). Ce solvant permet une bonne dispersion des matériaux synthétisés. Le Nafion® qui est utilisé comme conducteur protonique en électrolyte solide est utilisé ici comme liant pour l'encre. Pour 5 mg de catalyseur, 800 µL de DMF et 50 µL de solution de Nafion® à 5% massique (D520) sont utilisés. Les encres sont formulées pour permettre un dépôt de goutte de 10 µL sur une surface de $0,196\ \text{cm}^2$ et obtenir un chargement en catalyseur de $0,3\ \text{mg/cm}^2$.
Une masse précise de catalyseur entre 2 et 10 mg est placée dans un vial de 4 mL et le volume correspondant de DMF est introduit. Le mélange est placé aux ultrasons pendant 30 min puis le Nafion® est ajouté. Après 10 min supplémentaires aux ultrasons une encre homogène est récupérée et stockée sur un agitateur par rouleau pendant 24 h maximum avant d'être caractérisée.
La surface du disque de carbone vitreux est nettoyée à l'éthanol et polie avec de la pâte diamantée avant chaque dépôt. Une goutte de 10 µL de l'encre est déposée à la surface du disque puis l'embout est placé à l'étuve à 90 °C sous vide. Après 15 minutes, le DMF est évaporé et une électrode homogène est obtenue. Une photographie par microscope optique est représentée sur la Figure 2.11.

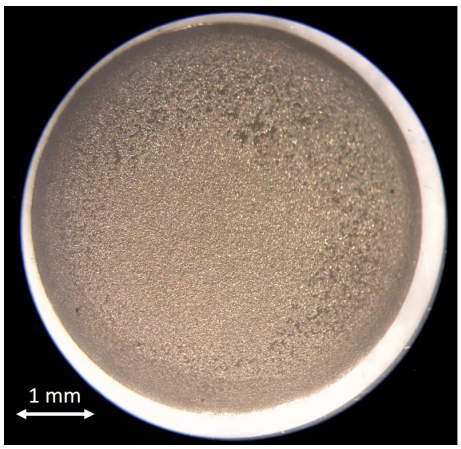


FIGURE 2.11 – Photographie d'un dépôt de catalyseur Fe-N-C synthétisé sur embout de carbone vitreux de $0,196\ \text{cm}^2$ pour caractérisation par RDE.

Montage électrochimique

Un montage à trois électrodes est réalisé dans une cellule électrochimique telle que représentée sur la Figure 2.12. La référence utilisée est une électrode au sulfate mercureux (MSE) de potentiel 0,65 V vs NHE. NHE désigne une électrode de référence dont la définition est donnée dans la partie suivante. La contre électrode est un morceau de carbone vitreux. L'électrolyte utilisé est une solution d'acide

sulfurique à pH 1 (0,1 M) saturée en O_2. Un potentiel est imposé entre l'électrode de référence de potentiel fixe et l'électrode de travail sur laquelle est déposée le matériau catalytique. Les électrons captés lors de la réaction de réduction de l'oxygène au niveau de l'électrode de travail sont apportés par la contre électrode qui effectue des oxydations. Ainsi, les mesures de tension et de courant se font séparément et il n'y a pas de circulation d'électrons entre l'électrode de référence et l'électrode de travail.

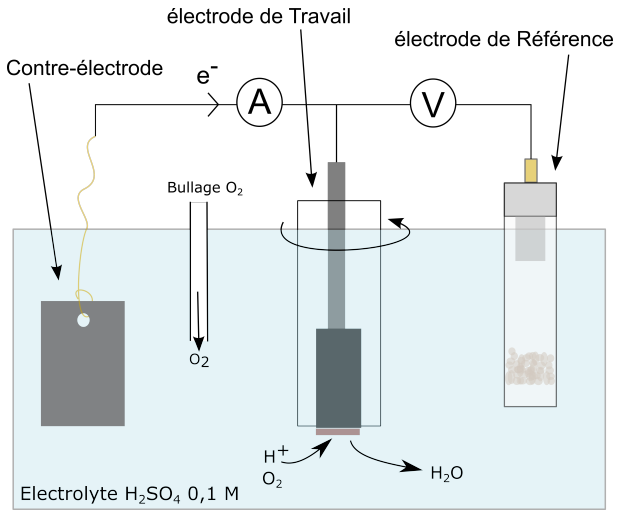


FIGURE 2.12 – schéma du montage à trois électrodes utilisé pour la caractérisation par RDE.

L'électrode de travail est déposée sur un embout rotatif relié à une électrode tournante. La vitesse de rotation de l'électrode exprimée en rotation par minute (rpm) est contrôlée précisément par un boitier dédié (Pine instrument). Un potensiostat Bio-Logic VSP est utilisé pour effectuer les mesures électrochimiques.

Protocole de mesure

Les mesures en électrolyte liquide sont réalisées dans un but de comparaison des matériaux les uns avec les autres. Pour cela, un protocole simple et répétable est mis en place. Pour chaque encre, 3 dépôts différents sont caractérisés. Avant introduction de l'électrode dans la cellule, une goutte d'électrolyte est déposée avec une pipette à la surface de l'électrode pour mouiller la surface et éviter la formation de bulle. L'électrode est plongée dans l'électrolyte et un film fin d'air est visible à la surface de l'électrode qui disparait lors des premiers cycles. Les tensions imposées par le potensiostat sont des différences de potentiel qui s'expriment donc toujours vis à vis d'une référence précisée. Les liens entre les différentes références utilisées sont donnés sur la Figure 2.13.

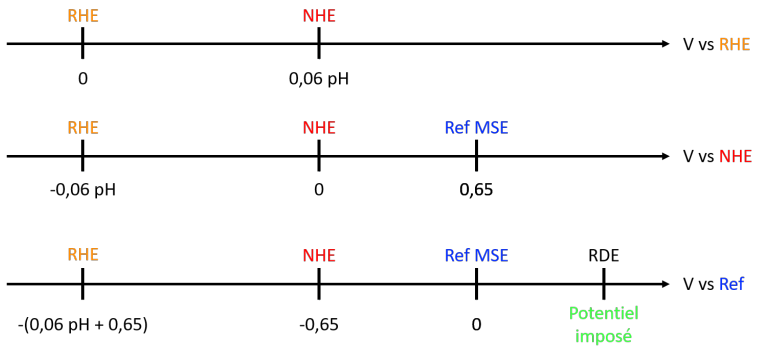


FIGURE 2.13 – Valeur des potentiels d'électrode en fonction de la référence utilisée.

Le potentiel vis à vis de la RHE (Reversible Hydrogen Electrode) est utilisé pour comparer des résultats obtenus avec différentes électrodes de référence et différents pH. Le potentiel de cette référence correspond au potentiel d'un fil de platine en contact avec de l'hydrogène pur à une pression de 1 bar trempé dans l'électrolyte de travail. L'électrode de référence MSE utilisée a un potentiel fixe indiqué par le fabricant vis à vis de la NHE qui est l'électrode normale à hydrogène dont le potentiel vis à vis de la RHE dépend du pH de l'électrolyte. Le potentiel subi par l'électrode de travail lors des mesures ($E_{Travail\ vs\ Ref}$) peut être exprimé en potentiel vis à vis du potentiel RHE par la formule suivante :

$$E_{Travail\ vs\ RHE} = E_{Travail\ vs\ Ref} + E_{Ref\ vs\ NHE} + E_{NHE\ vs\ RHE} \tag{2.10}$$

Or, on connait $E_{Ref\ vs\ NHE} = 0,65V$ et $E_{NHE\ vs\ RHE} = 0,06 \times pH$. Ainsi,

$$E_{Travail\ vs\ RHE} = E_{Travail\ vs\ Ref} + 0,65 + 0,06 \times pH \tag{2.11}$$

Comme l'électrolyte est à pH 1, il faut ajouter 0,71 au potentiel mesuré par rapport à l'électrode de référence pour avoir le potentiel vis à vis de la RHE.
Un balayage en potentiel avec 6 cycles en aller-retour est réalisé à 50 mV/s sur la gamme [-0,65 ;0,30] V vs Ref ce qui correspond à une gamme de [0,06 ;1,01] V vs RHE. Ce premier fonctionnement de l'électrode permet de conditionner rapidement l'électrode et d'éliminer le film d'air qui sépare la couche catalytique de l'électrolyte. La vitesse de rotation de l'électrode tournante est fixée à 900 r/min. La surface est ensuite prête à être caractérisée. Pour cela, un unique balayage en potentiel sur la gamme [0,35 ;-0,65] à 1 mV/s est réalisé. Cette valeur de balayage très faible permet de négliger le courant capacitif qui est provoqué par l'équilibrage des charges à la surface du matériau lorsque le potentiel de l'électrode varie. Le courant produit en fonction du potentiel vs RHE est exprimé en mA/cm^2 et la courbe ainsi tracée est appelée *courbe de polarisation*. La quantité d'oxygène qui parvient à la surface de l'électrode est limitée par la vitesse de rotation de l'électrode tournante. Pour les grandes valeurs de surtension (faibles différences de potentiel), le courant mesuré i_m atteint donc une valeur limite i_{lim} qui correspond à un plateau de diffusion. Le lien entre les courants mesuré, limite et cinétique (i_k) est donné par l'équation de Koutecky-Levich [9].

$$\frac{1}{i_m} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_{lim}} \tag{2.12}$$

La valeur du courant limite dépend de l'électrolyte utilisé, de la surface d'électrode, du mécanisme de

réaction et de la vitesse de rotation de l'électrode. Il peut être calculé par la formule suivante :

$$i_{lim} = 0,201.n.F.A.D^{2/3}.\omega^{1/2}.v^{-1/6}.C \tag{2.13}$$

Avec n le nombre d'électrons impliqués dans le mécanisme, F la constante de Faraday (96485 C/mol), A la surface d'électrode ($0,196\,cm^2$), D le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'électrolyte ($2,1.10^{-5}\,cm^2/s$), ω la vitesse de rotation (900 rpm), v la viscosité dynamique de l'électrolyte ($1,1.10^{-2}\,cm^2/s$) et C la concentration de saturation de l'oxygène dans l'électrolyte ($1,03.10^{-6}\,mol/cm^3$). Avec les valeurs de constantes prises ici, le courant limite attendu vaut donc $3,9\,mA/cm^2$. Cependant, les valeurs des constantes varient avec les propriétés de l'électrolyte et toutes les valeurs ne sont pas tabulées précisément. Une autre méthode consiste à mesurer le courant limite pour différentes vitesse de rotation ω dans l'électrolyte de travail et de calculer la constante de l'électrolyte $D^{2/3}.v^{-1/6}.C$. Cette technique réalisée avec un catalyseur Pt/C (TEC10V40E) avec un chargement de $10\,\mu g/cm^2$ donne un courant limite de $4,7\,mA/cm^2$. En considérant un mécanisme à 4 électrons pour tous les matériaux caractérisés, c'est cette valeur de courant limite qui est attendue. Le nombre d'électrons impliqués dans la réaction peut être déterminé par une analyse sur une électrode tournante à anneau et disque (RRDE pour Rotating Ring-Disk Electrode). Lorsque l'oxygène est réduit par un mécanisme à 2 électrons, du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est libéré. Un potentiel de $0,8\,V vs RHE$ est imposé sur le disque pour réduire le H_2O_2 formé. Cette recombinaison peut également avoir lieu sur l'électrode de travail. Le peroxyde d'hydrogène n'est alors pas détecté par l'anneau et le mécanisme apparent est un mécanisme à 4 électrons.

Les caractérisations en électrolyte liquide sont réalisées systématiquement pour les catalyseurs fabriqués. Pour certains matériaux sélectionnés, des caractérisations en cellule de petite surface sont effectuées.

2.5.2 Activité catalytique en cellule de petite surface

Des assemblages membrane électrodes (AME) sont réalisés pour mesurer les performances de certains catalyseurs en système PEMFC. La cellule de test utilisée est de petite surface pour pouvoir tester plusieurs compositions d'électrode sans que la quantité de catalyseur nécessaire ne soit trop importante. En effet, si les mesures en électrolyte liquide peuvent être réalisées rapidement et avec peu de matériaux, les tests en pile nécessitent de plus grande quantité de catalyseur. Cependant, ces mesures sont essentielles pour prouver l'efficacité des matériaux pour l'ORR avec les contraintes liées à la PEMFC. En effet, les mécanismes de diffusion des réactifs sont modifiés par rapport au fonctionnement en électrolyte liquide et l'eau formée par la réaction doit être éliminée.

Choix de l'assemblage membrane électrode

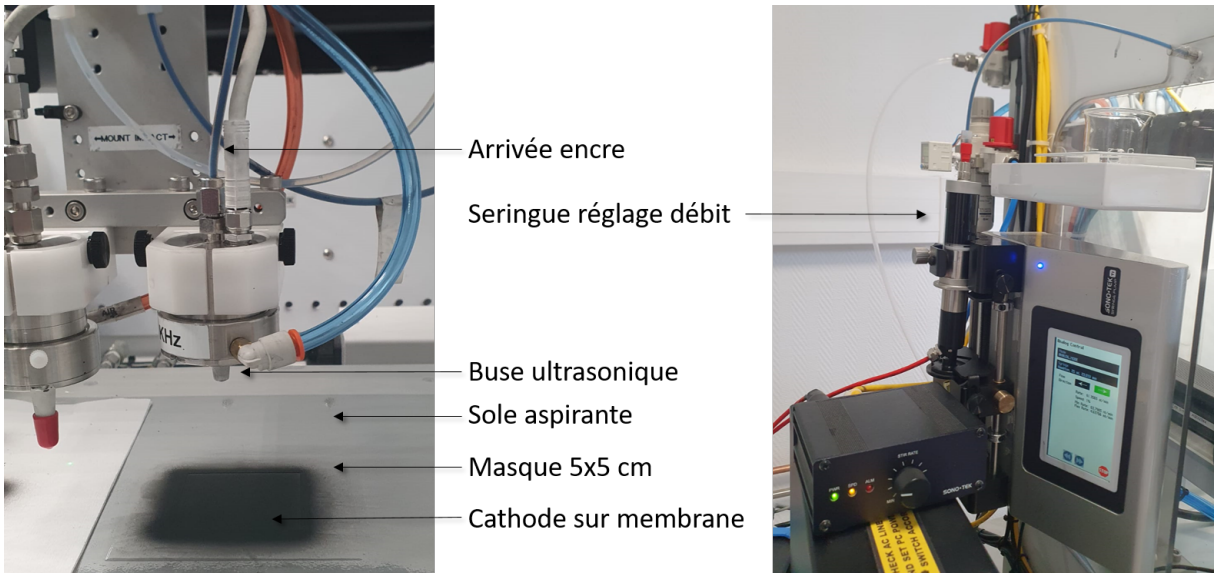
Les AME peuvent être fabriqués selon deux modes de dépôt nommés CCM et CCB pour Catalyst Coated Membrane et Catalyst Coated Backlayer respectivement. Dans les assemblages CCM, la membrane est le support des électrodes. Le plus souvent, une électrode est déposée sur un substrat avant d'être transférée sur la surface de la membrane. Dans le cas des CCB c'est la couche de diffusion des gaz (GDL pour Gaz Diffusion Layer) qui est support d'électrode. L'encre catalytique est directement déposée sur ce réseau de fibre de carbone par diverses méthodes d'impression (enduction par couteau, pulvérisation ultrasonique ou sérigraphie). La CCM présente a priori les meilleures

performances car elle permet une bonne conduction protonique entre la membrane et les électrodes. Cependant, les étapes de transfert sont mal adaptées pour des couches épaisses de catalyseur.
Ainsi, il est fait le choix ici d'une structure mixte avec une cathode déposée directement sur la membrane par pulvérisation ultrasonique sans étape de transfert et une anode déposée par enduction sur la GDL. En effet, l'anode n'étant pas limitante par rapport à la cathode une diffusion non optimale des protons n'est pas problématique.

Préparation de la cathode

L'encre catalytique pour le dépôt par pulvérisation doit être peu visqueuse. Pour cela, un taux de masse sèche totale dans l'encre de 2% est utilisé. Le volume de solvant est donc calculé en fonction de la dispersion de ionomère et du chargement I/C (ionomère/Catalyseur) choisis. Le protocole de fabrication des électrodes a été établi en collaboration avec Clémence Marty qui a ensuite préparé les encres et réalisé les dépôts par spray ultrasonique sur membrane. Dans une première étape, 300 mg de catalyseur est introduit dans un bol de broyage avec une faible quantité d'éthanol et un volume de bille égal au volume de poudre introduit. Le bol de 12 mL et les billes de diamètre 3 mm sont en zircone. Le bol subi des cycles d'agitation planétaire avec 15 min d'agitation et 5 min de pause pendant 12 h. Le contenu du bol est récupéré (billes, poudre et solvant), le reste du solvant et la solution de ionomère sont ajoutés puis l'ensemble est passé aux ultrasons pendant 30 min. L'encre ainsi formée est stockée sous agitation par rouleau avec les billes pendant 24h maximum avant d'être utilisée.
Le dépôt est réalisé avec un pulvérisateur ultrasonique Sono-tek Exacta-Coat muni d'une plaque chauffante aspirante. L'appareil utilisé est représenté en photo sur la Figure 2.14a. L'encre catalytique est insérée dans une seringue qui permet de contrôler le débit de solution arrivant à la buse de pulvérisation visible sur la Figure 2.14b. Plusieurs paramètres sont à adapter pour avoir un dépôt de qualité, parmi eux, la hauteur de la buse par rapport à l'échantillon, la puissance appliquée sur le piezo de l'ultrason et la vitesse de balayage de la buse sur la surface. Pour chaque formulation d'encre, une tare est effectuée pour déterminer le nombre de couches à déposer pour avoir le chargement visé. Une à un balayage horizontal et un balayage vertical de la surface. La membrane en Nafion® Gore 820.15 est utilisée comme support de dépôt. Elle est commercialisée sous forme de rouleaux avec une face protégée par un film plastique. Ce film est conservé pour le dépôt afin de rigidifier la membrane et éviter sa déformation au contact de la sole chauffante. La membrane est immobilisée sur la sole aspirante chauffée à 60 °C. Un masque de 5 cm par 5 cm est placé pour délimiter la surface à déposer. Des dépôts sont réalisés avec un chargement en catalyseur visé de $2,0$ mg/cm^2. La masse effectivement déposée est vérifiée par pesée.

(a) Enceinte de pulverisation ultrasonique.



(b) Buse et seringue de pulvérisation utrasonique pour le dépôt d'une cathode Fe-N-C.

FIGURE 2.14 – Photographies du système pulvérisation ExactAcoat semi-automatique Sonotek

Préparation de l'anode

L'anode est préparée par enduction au couteau directement sur un couche de diffusion des gaz. Le catalyseur utilisé est le TEC10V50E de la marque Tanaka (50% de Pt sur carbone Vulcan® XC72). Les encres pour enduction doivent être visqueuses pour permettre un étalement à l'aide du couteau. La hauteur du couteau est ajustée pour obtenir l'épaisseur de couche et donc le chargement voulu. Le couteau utilisé a une hauteur de 50 µm et une vitesse de 5 cm/s. Toutes les anodes utilisées sont issues d'une même enduction réalisée sur une surface de 90 cm^2 avec un chargement de $0,2\ mg_{Pt}/cm^2$. Cette anode déposée sur une GDL est appelée GDE pour Gaz Diffusion Electrode.

Assemblage de la cellule

Pour former une cellule électrochimique de PEMFC, l'AME est placé avec les GDL entre des plaques conductrices munies d'un réseau de circulation de gaz.
La cellule a une surface active de $1,8\ cm^2$ de forme rectangulaire (12x15 mm^2).
Les GDL utilisées sont à l'anode comme à la cathode sont des H23C7 de la marque Freudenberg. Ce sont des tapis de fibre de carbone d'épaisseur 230 µm recouvertes d'une couche microporeuse. Les fibres de carbone permettent d'homogénéiser le flux de gaz parvenant à la surface des électrodes et

d'assurer un bon contact électrique. Le revêtement microporeux hydrophobe permet d'optimiser la gestion de l'eau formée dans les électrodes.
Afin d'augmenter leur conduction électronique sans perdre leurs propriétés de diffusion des gaz, les GDL sont compressées à 80% de leur épaisseur. Ainsi, la distance finale entre la plaque de la cellule et les couches catalytiques doit être d'environ $0,8 \times 230 = 184$ µm. Pour cela, des cales en polymère sont utilisées pour limiter la compression. Une cale de 150 µm en PTFE et une cale de 25 µm en PET sont superposées pour donner une compression de 76%. Les matériaux choisis doivent être peu compressibles et pouvoir être découpés facilement par laser à la forme voulue. En effet, les cales sont découpées pour servir de masque et de centreur pour contrôler la surface d'électrode effectivement utile au fonctionnement de la cellule. Les cales en PTFE sont découpées pour accueillir les GDL avec une surface de 14x17 mm^2. Les cales en PET sont découpées aux dimensions de la surface active : 12x15 mm^2.
La cellule est munie de centreurs permettant d'aligner toutes les cales avec le circuit de gaz.
La cathode déposée sur la membrane est découpée sur un quart de la surface déposée par pulvérisation. La couche protectrice de la membrane est retirée du côté anodique. Une GDL et la GDE supportant l'anode sont découpées en un rectangle de 14x17 mm^2.
Pour réaliser l'assemblage schématisé sur la Figure 2.15, les différents éléments sont empilés :

- face anodique de la cellule, circuit de gaz vers le haut,
- cale en PTFE avec la GDE contenant l'anode dans la découpe centrale,
- cale en PET qui dépasse sur la GDE de 1 cm,
- cathode déposée sur la membrane,
- cale en PET,
- cale en PTFE,
- GDL dans la découpe de la cale,
- face cathodique de la cellule pour fermer l'assemblage.

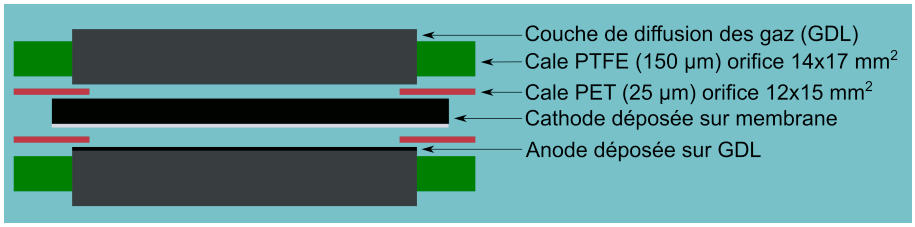


FIGURE 2.15 – Schéma des éléments permettant d'assembler la cellule.

Les plaques terminales sont fixées ensemble par 4 tirants qui vont permettre de compresser les GDL et former une cellule telle que représenté sur la Figure 2.16.

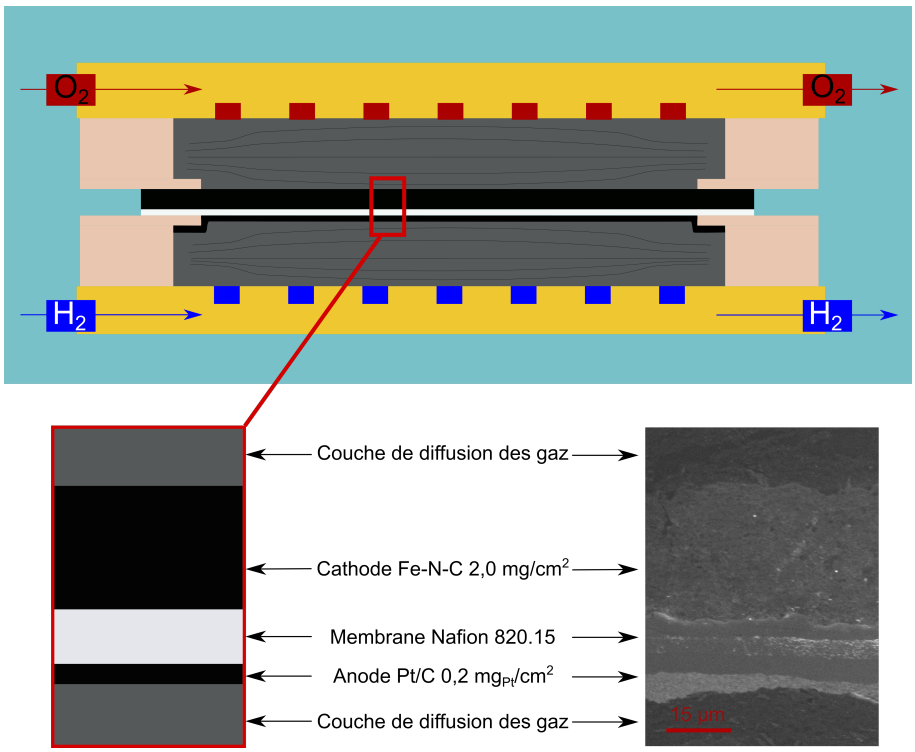


FIGURE 2.16 – Schéma d'une cellule avec une cathode Fe-N-C synthétisée et image MEB d'une vue en coupe d'un AME fabriqué.

Protocole de test en cellule de petite surface

La cellule contenant l'AME à caractériser est branchées sur le banc de test Green Light. Le débit, la pression et le taux d'humidité sont fixés sur le banc. La température de la cellule est régulée par un bain thermostatique et controlée par un thermocouple. Les mesures électrochimiques sont réalisées sur un potensiostat biologic VMP-3B-20.

Pour tous les résultats présentés, la température de fonctionnement est de $80,0\,°C$, la pression de $1,5$ barabsolu ($0{,}5 + P_atm$) et l'humidité relative est fixée à 95%. Ces valeurs sont choisies pour permettre un bon fonctionnement de la cellule et sont couramment utilisées au laboratoire. Le taux d'humidité relatif (%HR) est fixé par l'utilisation de bulleurs. Les gaz qui arrivent à la cellule traversent de l'eau portée à température fixe. Pour obtenir 95 %HR à $80,0\,°C$, les bulleurs sont chauffés à $76,8\,°C$. Afin d'observer des densités de courant maximisées, le dioxygène est apporté à la cathode sous forme d'O_2 pur et non d'air. On s'éloigne cependant de l'application automobile qui privilégie l'utilisation de l'air ambiant comme source de dioxygène. De plus, l'utilisation d'oxygène pur accélère les phénomènes d'oxydation du support carboné. Ici, les phénomènes de vieillissement des sites catalytiques et/ou du carbone ne sont pas décorrélés mais les matériaux caractérisés perdent rapidement en activité lors du fonctionnement. Afin de comparer des matériaux avec un état de vieillissement similaire, chaque AME n'est caractérisé que pour une condition.

La cellule est d'abord placée sous atmosphère d'hydrogène à l'anode et de d'oxygène à la cathode. Les deux gaz réactifs sont apportés en quantité suffisante pour débiter une densité de courant de 10 A/cm^2. On parle alors de stœchiométrie 10. L'apport en gaz réactif est surdimensionné par rapport au courant effectivement produit. Ce fonctionnement est couramment utilisé pour caractériser les couches actives formées car elle permet d'éviter les limitations dues à la diffusion des gaz dans les électrodes. Avec les couches épaisses utilisées ici, ces limitations seraient encore plus importantes avec un faible débit

d'oxygène.
Le protocole de mesures électrochimiques réalisé sous atmosphère H_2/O_2 est présenté dans le Tableau 2.3.

TABLEAU 2.3 – Caractérisations électrochimiques réalisées sous atmosphère H_2/O_2.

Caractérisation	Paramètres
Stabilisation des conditions	Mesure du potentiel à l'abandon (E_{OC})
Balayage pour conditionnement rapide	[E_{OC}-0,2] V (6 cycles à 10 mV/s)
Courbe de polarisation 1	[E_{OC}-0,1] V (aller-retour 10 mV/s)
Courbe de polarisation 2	[E_{OC}-0,1] V (aller-retour 2 mV/s)

Après une étape de conditionnement permettant d'hydrater la cellule, les courbes de polarisations sont enregistrées. Le premier balayage à 10 mV/s permet de préparer la cellule pour qu'elle soit dans des conditions similaires pour tous les AME lors du deuxième balayage. Cependant, les balayages lents conduisent dans le cas des électrodes épaisses à un noyage de la cellule. Les AME sont comparés à partir des courbes de polarisations réalisées à 10 mV/s dans le sens des potentiel croissants. Les spectroscopies d'impédances sont contrôlées en courant pour pouvoir comparer les valeurs de résistance obtenues d'un AME à l'autre. En effet, l'hydratation du conducteur protonique et donc la résistance protonique associée varient avec le courant produit. En utilisant des courants égaux on peut alors dissocier l'effet de l'AME de celui de l'hydratation du ionomère.
La cellule est ensuite placée en atmosphère H_2/N_2. La présence de diazote en excès à la cathode empêche la réaction de réduction de l'oxygène et donc permet de caractériser l'AME indépendamment de ses propriétés catalytiques. Le protocole de mesure appliqué est détaillé dans le Tableau 2.4.

TABLEAU 2.4 – Caractérisations électrochimiques réalisées sous atmosphère H_2/N_2.

Caractérisation	Paramètres
Stabilisation des conditions	Mesure du potentiel à l'abandon (E_{OC})
Spectroscopie d'impédance à potentiel fixe	$0,4$ V
Voltamétrie cyclique rapide	[1,20-0,08] V (3 cycles à 200 mV/s)
Voltamétrie cyclique rapide	[1,20-0,08] V (2 cycles à 50 mV/s)

La stabilisation des conditions permet de s'assurer que la cathode ne contient plus d'oxygène. La spectroscopie d'impédance est effectuée à un potentiel de $0,4$ V. Cette valeur est utilisée pour les catalyseur platiné car elle correspond à une zone où le courant mesuré est purement capacitif. Sans platine, il n'y a pas de phénomène d'adsorption et le courant est purement capacitif sur une large gamme. Les voltamétries cycliques permettent de mesurer le courant capacitif et d'observer d'éventuels phénomènes réversibles ou irréversibles qui surviennent sur le matériau lors du balayage en potentiel.

Dans cette partie, le protocole de synthèse des matériaux étudié a été développé. Les premiers paramètres influant sur les aspects macroscopiques du gel ont été optimisés. Dans un second temps, les techniques utilisées pour la caractérisation des matériaux ont été présentés. L'ensemble des techniques développées ici vont permettre dans les chapitres suivants d'établir des liens entre les structures synthétisées et les performances électrochimiques obtenues.

Bibliographie

[1] Camille ROIRON, Caroline Celle, Marie Heitzmann, Pierre-André Jacques et Jean-Pierre Simonato : Procédé de préparation d'un matériau carboné poreux et azoté avec dopant métallique, notamment utile à titre de catalyseur pour la réduction de l'oxygène (orr). Brevet, 2021. EP3780197A1 Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives.

[2] Tristan Asset et Plamen Atanassov : Iron-Nitrogen-Carbon Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Joule*, 4(1):33–44, janvier 2020.

[3] Mathias Primbs, Yanyan Sun, Aaron Roy, Daniel Malko, Asad Mehmood, Moulay-Tahar Sougrati, Pierre-Yves Blanchard, Gaetano Granozzi, Tomasz Kosmala, Giorgia Daniel, Plamen Atanassov, Jonathan Sharman, Christian Durante, Anthony Kucernak, Deborah Jones, Frédéric Jaouen et Peter Strasser : Establishing reactivity descriptors for platinum group metal (PGM)-free Fe–N–C catalysts for PEM fuel cells. *Energy & Environmental Science*, 13(8):2480–2500, août 2020.

[4] Ulrike I. Kramm, Michel Lefèvre, Nicholas Larouche, Dieter Schmeisser et Jean-Pol Dodelet : Correlations between Mass Activity and Physicochemical Properties of Fe/N/C Catalysts for the ORR in PEM Fuel Cell via 57Fe Mössbauer Spectroscopy and Other Techniques. *Journal of the American Chemical Society*, 136(3):978–985, janvier 2014.

[5] IUPAC : REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 54(11): 2201–2218, 1982.

[6] Françoise Rouquerol, Laurent Luciani, Philip Llewellyn, Renaud Denoyel et Jean Rouquerol : Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'ingénieur*, page 27, 2003.

[7] Stephen Brunauer, P. H. Emmett et Edward Teller : Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2):309–319, février 1938.

[8] Elliott P. Barrett, Leslie G. Joyner et Paul P. Halenda : The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1):373–380, janvier 1951.

[9] Allen J. Bard et Larry R. Faulkner : *Electrochemical methods : fundamentals and applications*. Wiley, 2001.

Chapitre 3

Cryogels de carbone azotés comme catalyseurs Fe-N-C à partir de nitrate de fer

Dans cette partie sont synthétisés et caractérisés des matériaux carbonés contenant des sites de type Fe-N-C actifs pour la catalyse de la réduction de l'oxygène en milieu acide. Le précurseur de fer utilisé est le nitrate de fer ($FeNO_3$). C'est un sel métallique très peu coûteux et qui permet d'obtenir le fer sous forme ionique dans la solution de synthèse. Un hydrogel est formé par copolymérisation de la mélamine et du résorcinol avec le formaldéhyde. La présence de mélamine permet d'intégrer des atomes d'azote à la structure. Les différents paramètres de synthèse sont étudiés pour comprendre leur impact sur la structure du gel et par extension l'activité catalytique du matériau fabriqué.

3.1 Optimisation de l'intégration d'azote dans la structure du cryogel

L'azote est au cœur du site actif visé de structure général FeN_4. Il est apporté à la structure par la mélamine qui est un monomère contenant 67 %wt d'azote. La mélamine et le résorcinol réagissent chacun avec le formaldéhyde par une réaction d'addition avant de polymériser. Les cinétiques de réaction sont différentes pour les deux monomères qui sont en concurrence pour l'inclusion dans le gel de polymère. L'effet du ratio molaire Mélamine/Résorcinol (M/R) sur l'intégration d'azote, la surface spécifique et l'activité catalytique est étudié pour des matériaux sans fer puis en présence de nitrate de fer.

3.1.1 Effet du ratio mélamine/résorcinol en l'absence de fer

Afin d'étudier la quantité d'azote dans les matériaux, des hydrogels sont d'abord préparés sans nitrate de fer avec des ratios M/R de 0,0 ; 0,2 ; 0,5 et 1,0 avec $\%_{sol}$= 3% et un pH de 7,2. Cette valeur de pH est choisie car elle est proche de celle obtenue avant modification du pH pour les matériaux sans fer et qu'elle permet d'obtenir des gels homogènes (voir Partie 2.2). Les hydrogels sont récupérés après 120 h de polymérisation. Lors de l'étape de pyrolyse, une perte de masse est observée pour tous les matériaux. Sur la Figure 3.1 sont reportés les rendements en masse des étapes de pyrolyse en fonction du ratio initial M/R.

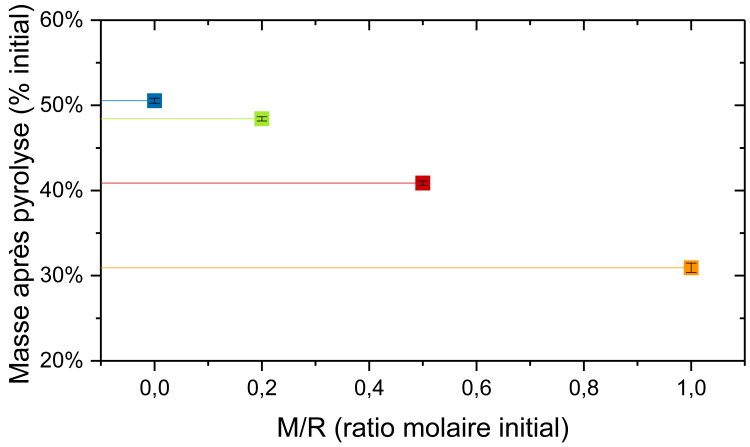


FIGURE 3.1 – Effet de la variation du ratio mélamine/résorcinol sur la perte de masse lors de la pyrolyse à 800 °C sous atmosphère d'argon pour un cryogel carboné sans fer.

La perte de masse augmente quand la quantité de mélamine introduite augmente. Cela pourrait montrer que la mélamine s'intègre moins bien à la structure que le résorcinol et qu'elle serait donc plus facilement éliminée lors du traitement thermique.
Une étude de la composition élémentaire est réalisée pour connaître le taux d'azote final après pyrolyse. Sur la Figure 3.2 sont représentés les taux d'azote introduits en début de synthèse et les taux mesurés après pyrolyse des matériaux.

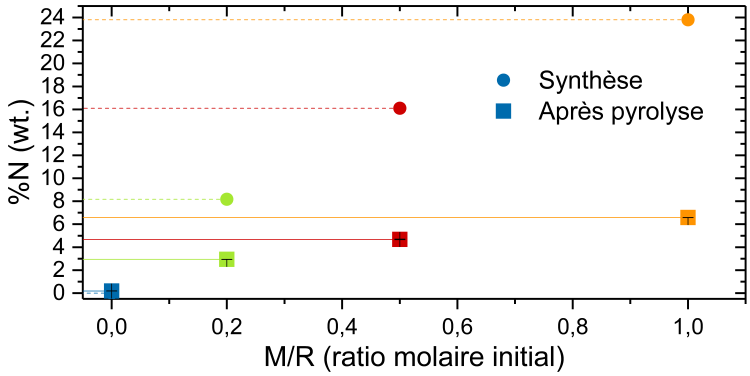


FIGURE 3.2 – Effet de la variation du ratio mélamine/resorcinol sur le taux d'azote incorporé au matériau en début de synthèse et après pyrolyse.

Le traitement thermique cause une perte d'azote mais la quantité finale est proportionnelle à la quantité initialement introduite avec la rétention d'environ 30 % de la quantité d'azote initiale. Les surfaces spécifiques sont mesurées après pyrolyse pour les différents matériaux et reportées sur la Figure 3.3. La surface spécifique est très grande pour le matériau sans mélamine ni fer (727 m^2/g). C'est un matériau standard caractérisé de nombreuses fois sous la forme d'aérogel [1–4] ou de xérogel [5, 6]. Les surfaces spécifiques obtenues sont légèrement plus élevées pour les matériaux de type aérogel (jusqu'à 900 m^2/g) et plus faibles pour les matériaux de type xérogel (inférieures à 700 m^2/g). Cette tendance est attendue pour les différentes méthodes de séchage. En effet, les aérogels conservent mieux la structure poreuse que les xérogels qui subissent la pression capillaire. Les cryogels subissent des contraintes intermédiaires, il est donc cohérent que leur surface spécifique le soit aussi. Quand la quantité de mélamine incorporée augmente la surface spécifique diminue. Cela correspond au comportement décrit dans la littérature pour les gels mélamine/résorcinol comme décrit dans la

partie 3.3.

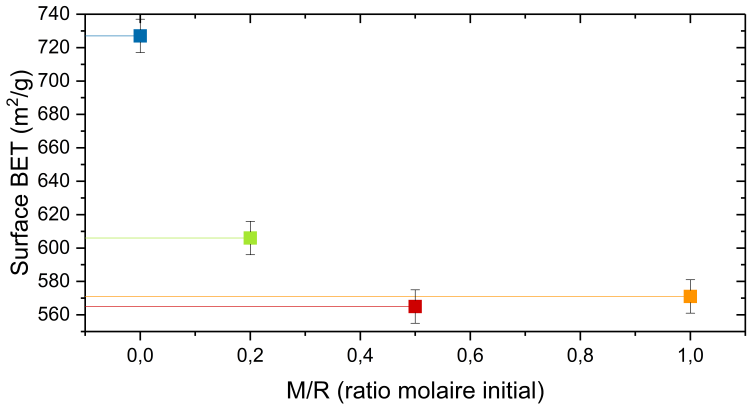


FIGURE 3.3 – Effet de la variation du ratio mélamine/resorcinol sur la surface spécifique BET pour des matériaux à base de cryogels carbonés sans nitrate de fer.

Le réseau organiques formé contient beaucoup de défauts avec la présence d'oxygène et d'azote dans le polymère. C'est un matériau dit "non-graphitisables". Cela signifie qu'en l'absence de catalyseur de graphitisation, la structure carbonée reste amorphe même avec un traitement thermique à haute température. Les diffractogrammes de poudres des matériaux étudiés ici sont présentés sur la Figure 3.4.

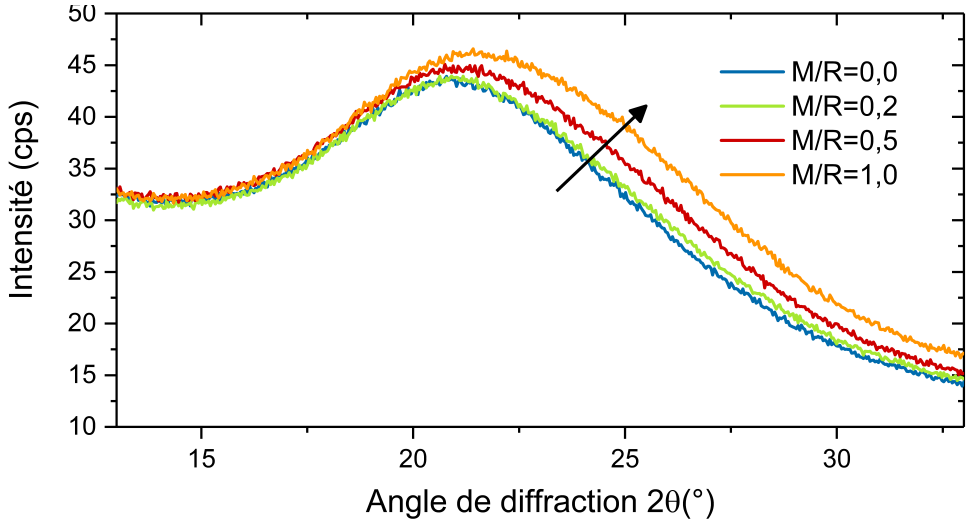


FIGURE 3.4 – Diffractogrammes de poudres des cryogels de carbone pyrolysés pour différents ratios M/R.

La bosse amorphe visible pour des valeurs de 2θ comprises entre 17 et 27° se déplace vers les plus grands angles quand la quantité de mélamine augmente. Cela traduit une augmentation de l'organisation pour des distances caractéristiques plus faibles. En effet, les composés amorphes présentent une organisation à petite échelle c'est pourquoi une bosse est formée plutôt qu'un pic bien défini.

Les matériaux obtenus sans précurseurs de fer constituent une référence pour le système étudié. Un précurseur de fer doit être ajouté pour permettre la formation de sites Fe-N-C et ainsi obtenir des matériaux actifs pour la catalyse de l'ORR.

3.1.2 Effet du ratio mélamine/resorcinol avec du nitrate de fer

La présence de fer dans le matériau modifie le pH initial mais aussi le milieu en présence lors de l'étape de pyrolyse. Une étude similaire à celle présentée dans la partie précédente a été réalisée avec des matériaux contenant du nitrate de fer (1,5 %wt de fer). Le pH est fixé à 3,3 car cette valeur est proche de ce qui est obtenu avant modification du pH pour les matériaux avec 1,5 %wt de fer et qu'elle permet d'obtenir des gels homogènes, voir Partie 2.2. Les ratios molaires M/R considérés sont 0,0 ; 0,5 ; 0,7 ; 1,0 et 1,2. Les ratios M/R choisis sont élevés pour avoir des matériaux riches en azote. Le ratio M/R = 0,2 n'est donc pas utilisé au profit des ratios 0,7 et 1,2.
La quantité d'azote incorporée est caractérisée avant et après l'étape de pyrolyse, les valeurs obtenues sont présentées sur la Figure 3.5.

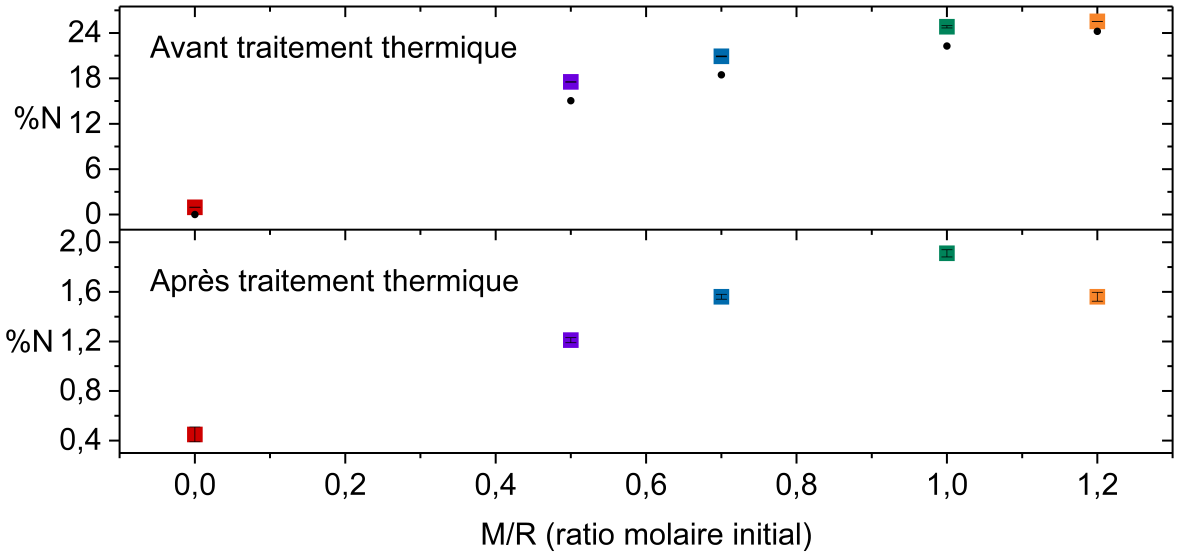


FIGURE 3.5 – Effets de la variation du ratio mélamine/resorcinol sur le taux d'azote avant et après l'étape de traitement thermique d'un cryogel carboné azoté contenant 1,5 %wt de fer. Le taux d'azote initial dans la synthèse est représenté par des points noirs.

Avant le traitement thermique, la quantité d'azote augmente quand le ratio M/R augmente et les valeurs obtenues correspondent à ce qui est incorporé en début de synthèse. Ce résultat est attendu car le gel emprisonne tous les précurseurs introduits en début de synthèse. En revanche, après l'étape de traitement thermique une très grande partie de l'azote initialement présent est éliminée. La perte d'azote est la plus importante pour le matériau avec un ratio M/R de 1,2. Il semble donc que les atomes d'azote supplémentaires présents avant la pyrolyse ne sont pas suffisamment intégrés à la structure du gel et sont éliminés lors du traitement thermique. Il pourrait être attendu que la quantité d'azote atteigne un plateau au delà d'un certain ratio M/R qui correspondrait à l'intégration maximale de mélamine dans la structure copolymérisée. Cependant, on observe qu'en introduisant plus de mélamine (M/R=1,2), il y a finalement moins d'azote intégré dans la structure finale. L'hydrogel fabriqué avec le ratio M/R=1,2 possède un excès de mélamine par rapport au résorcinol. L'hypothèse que nous faisons est que des oligomères riches en azote sont formés avec ce ratio et qu'ils sont préférentiellement éliminés lors de l'étape de pyrolyse.

La surface spécifique calculée par la méthode BET est mesurée pour les différents matériaux et représentée sur la Figure 3.6.

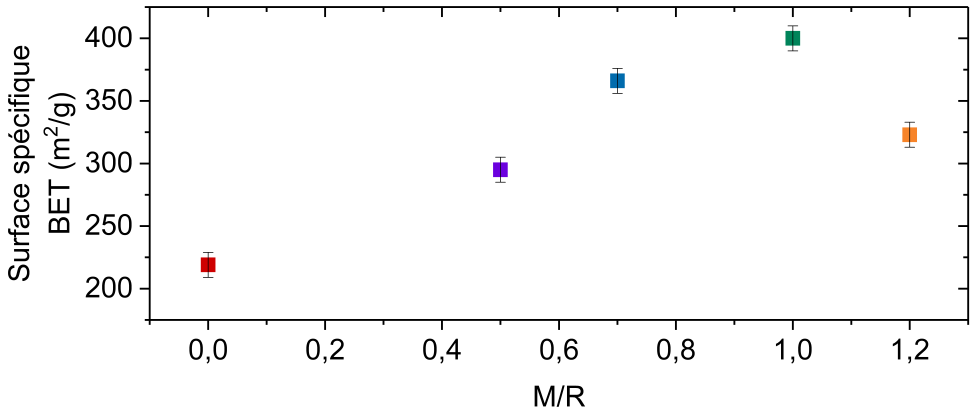
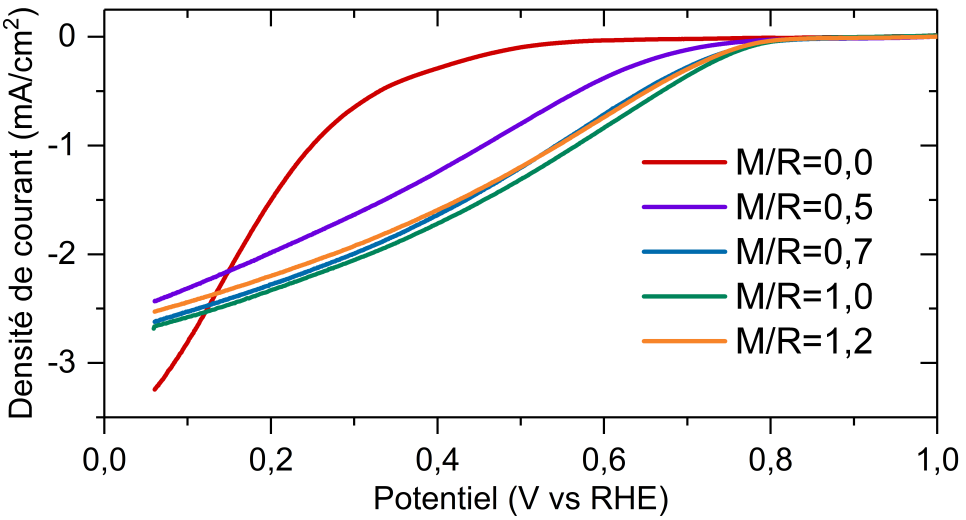


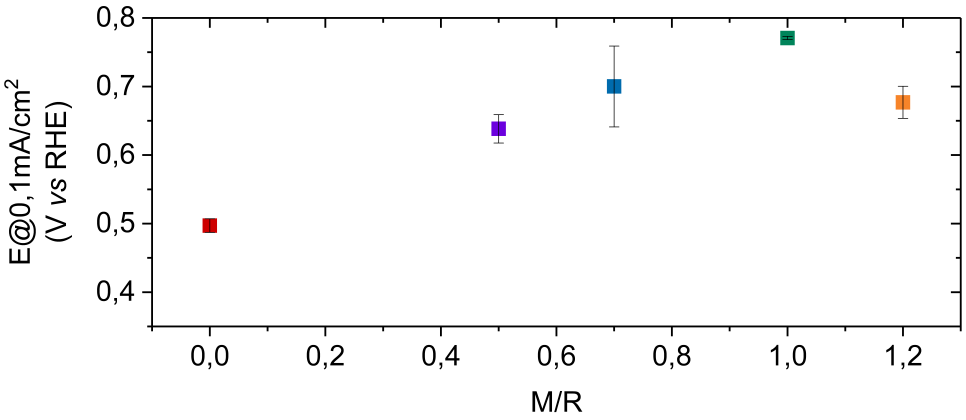
FIGURE 3.6 – Surface spécifique des cryogels dopés à l'azote préparés avec différents ratios M/R avec 1,5 %wt de fer sous forme $FeNO_3$.

Les surfaces spécifiques obtenues augmentent avec le ratio M/R jusqu'à atteindre un maximum pour le ratio M/R de 1. Cela semble montrer que les liaisons M-M forment une structure moins dense que les liaisons R-R. De plus, si comme supposé pour l'intégration d'azote, les liaisons M-M sont en grande partie éliminées lors de la pyrolyse, leur départ peut laisser un vide dans la structure du gel avec un effet de générateur de pore qui augmente la surface spécifique. Quand la quantité de mélamine devient très importante la génération de pores peut effondrer la structure et ainsi diminuer la surface spécifique mesurée. C'est l'explication que nous proposons pour le matériau avec un ratio M/R de 1,2. L'optimum en terme de surface spécifique et d'intégration des atomes d'azote est atteint pour le ratio M/R = 1.

L'activité catalytique des matériaux est mesurée dans un système à trois électrodes avec une électrode tournante (RDE). Les courbes de polarisation sont représentées sur la Figure 3.7a et le potentiel nécessaire à obtenir $0,1$ mA/cm^2 est représenté sur la Figure 3.7b.



(a) Courbes de polarisation mesurées avec un électrolyte H_2SO_4 à pH=1 saturé en O_2, une rotation à 900 rpm, un chargement de $0,3$ mg/cm^2 et une vitesse de balayage de 1 mV/s.



(b) Potentiel correspondant à $0,1$ mA/cm^2.

FIGURE 3.7 – Performances électrocatalytiques des cryogels dopés à l'azote préparés avec différents ratio M/R contenant $1,5$ %wt de fer.

Le maximum d'activité est atteint pour le matériau avec le ratio M/R de 1. Il s'agit du matériau avec la plus grande surface spécifique et le plus d'azote. Pour tous les ratios M/R, l'allure des courbes ne correspond pas à ce qui est attendu pour un film fin d'électrode. En effet, on observe une pente faible sur toute la zone de potentiel sans atteindre les valeurs du palier de diffusion théorique ($4,7$ mA/cm^2). Ce comportement peut traduire une faible activité du matériau causée par des sites peu nombreux, peu actifs ou peu accessibles. Un mécanisme à 2 électrons au lieu de 4 pourrait expliquer l'existence d'un palier vers $2,5$ mA/cm^2 mais pas la pente pente qui s'éloigne de la théorie de Butler-Volmer avec une évolution exponentielle du courant avec le potentiel. Le nombre d'électrons impliqués dans la réaction est mesuré pour le matériau M/R=1 dans un montage disque-anneau (RRDE pour Rotating Ring Disk Electrode). Le nombre d'électrons en fonction du potentiel et la courbe de polarisation correspondante sont présentés sur la Figure 3.8.

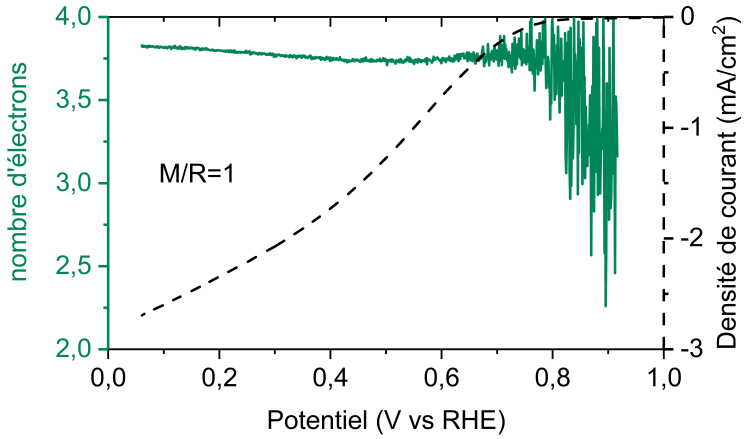


FIGURE 3.8 – Nombre d'électrons impliqués dans la réduction de l'oxygène pour le matériau M/R=1 mesurés par RRDE.

Sur la zone d'intérêt, on trouve une moyenne de 3,8 électrons échangés. Cette valeur porterait le palier de diffusion attendu à $4,4\ \mathrm{mA/cm^2}$ ce qui est loin de la valeur obtenue ($2,5\ \mathrm{mA/cm^2}$). Ainsi, ce n'est pas un mécanisme à 2 électrons qui explique la hauteur du palier obtenu.
Les matériaux Fe-N-C contiennent plusieurs types de sites actifs FeN_x avec des fréquences de réaction (TOF pour Turn-Over Frequency) différentes [7]. La caractérisation par RDE mise en place permet d'obtenir l'activité totale des sites accessibles mais pas la quantité et le type de sites impliqués. Les variations d'activité observées peuvent donc être dues à une augmentation du nombre de sites accessibles ou à l'évolution du TOF moyen des sites formés. On fait l'hypothèse que les différentes espèces FeN_x sont présentes dans des proportions équivalentes dans les matériaux fabriqués. En effet, la variation du ratio M/R n'a pas de raison de favoriser un type de sites plutôt qu'un autre. L'ensemble de sites formés est donc regroupé sous l'appellation FeN_4. Le courant produit dans la zone cinétique est alors considéré proportionnel à la densité de sites actifs FeN_4 accessibles. La densité de sites actifs est donc plus importante pour le matériau avec un ratio M/R de 1 qui contient le plus d'azote. La présence d'azote dans la structure favorise la probabilité de formation d'un site actif lors de la pyrolyse.
le matériau avec un ratio M/R de 1 est également celui avec la plus grande surface spécifique ce qui favorise l'accessibilité des sites formés. Ces deux facteurs permettent à ce matériau d'avoir la meilleure activité catalytique parmi les matériaux synthétisés dans cette partie.
La composition initiale en mélamine la plus favorable pour former des sites actifs accessibles a été identifiée. Le ratio M/R de 1 est utilisé pour tous les matériaux étudiés ensuite.
La teneur en fer des matériaux doit maintenant être variée pour comprendre les interactions de celui-ci avec la structure carbonée pour la formation de sites actifs.

3.2 Rôle du fer lors de l'étape de traitement thermique

Afin de former le site actif FeN_4, des atomes de fer doivent être présents pour entrer en contact avec les atomes d'azote au moment de la pyrolyse à 800 °C. Pour cela, du nitrate de fer est incorporé au mélange dés l'étape de gélification. Lors des différentes étapes, une partie du fer introduit forme des espèces de fer différentes des structures FeN_4 visées. Cette partie vise à étudier l'effet sur la structure d'une variation de la quantité initiale de fer introduite. Les différentes espèces formées lors de l'étape de traitement thermiques sont caractérisées et le lien entre les structures formées et l'activité catalytique est étudié pour des matériaux avec différentes teneurs initiales en fer. La quantité de nitrate de fer est

ajustée de façon à avoir 0,0 ; 0,4 ; 1,5 ; 2,2 et 8,1 % massique de fer. Le pH initial est fixé à 3,4 pour obtenir des hydrogels monolythiques homogènes. Le ratio M/R vaut 1, le taux de solide est de 3% et le temps de gélification est de 120 h.

3.2.1 Graphitisation de la structure carbonée

Après séchage des différents matériaux par lyophilisation, des cryogels organiques sont obtenus. Un exemple de diffractogramme RX pour un cryogel organique contenant du fer est représenté sur la Figure 3.9.

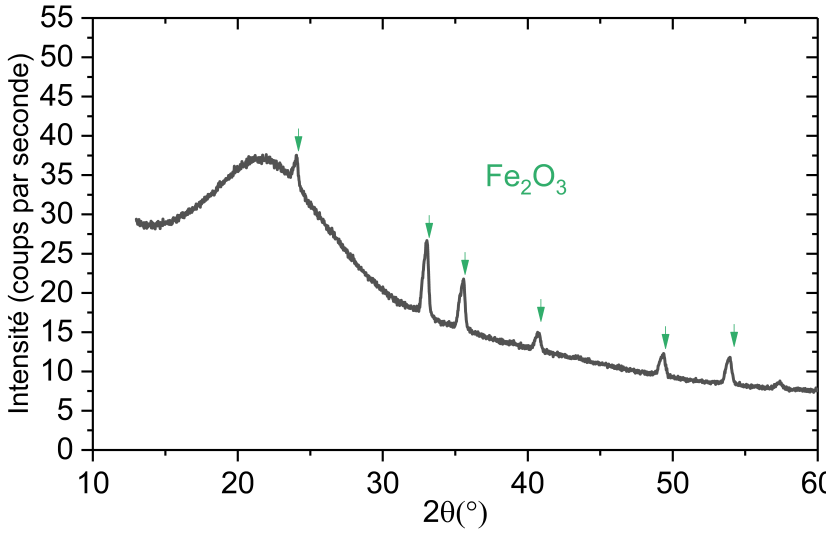


FIGURE 3.9 – Exemple de diffractogramme de poudre d'un cryogel organique avec de l'azote avant pyrolyse.

On observe qu'à cette étape, une grande partie du fer est sous la forme de particules d'oxyde de fer III (Fe_2O_3). Il est possible qu'à cette étape une partie du fer soit dispersée dans la structure sans former de particules détectables par DRX. Le polymère organique est entièrement sous forme amorphe. Après l'étape de pyrolyse, les diffractogrammes RX des matériaux avec différentes quantités de fer sont représentés sur la Figure 3.10.

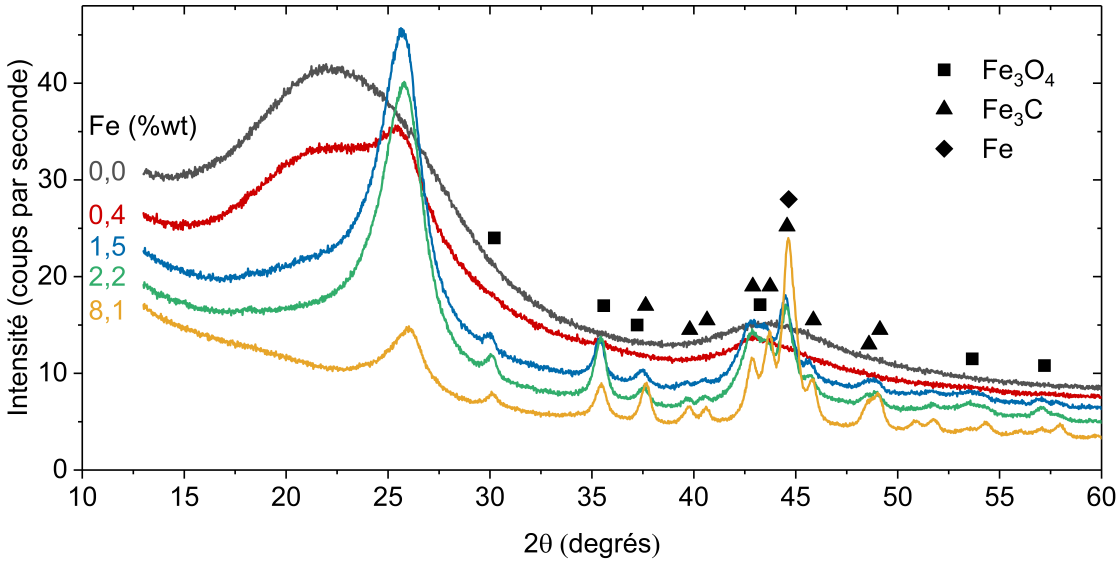


FIGURE 3.10 – Diffractogrammes de poudre des cryogels carbonés après pyrolyse pour différentes quantités initiales de fer.

Pour le matériau sans fer (courbe grise), on observe uniquement la bosse large centrée sur 20° et la bosse d'intensité plus faible centrée sur 45° qui correspondent au carbone amorphe. En revanche, pour les matériaux contenant du fer, dés $0,4$ %wt un pic de carbone de type graphite est obtenu à $25,6°$(courbe rouge). La présence de fer lors de l'étape de traitement thermique semble donc catalyser la formation de structure graphitique organisée. Le graphite pur forme un pic fin à $26,2°$, les pics observés ici sont plus larges et décalés vers les petits angles ce qui traduit des domaines graphitiques plus petits et moins ordonnés. Le rôle du fer comme agent de graphitisation est régulièrement observé pour les structures de carbone dites non-graphitisables. Ces structures contiennent des espèces organiques qui sont trop désordonnées pour former du graphite même à haute température. En présence de fer, des domaines graphitiques sont formés [8–11].
Le matériau avec $0,4$ %wt de fer ne présente pas de pic de fer mais pour les autres, du fer cristallin est présent sous la forme d'oxyde de fer (II/III), de carbure de fer et de fer métallique. Afin de comprendre le rôle de la quantité de fer sur la graphitisation et la formation des espèces cristallines, une analyse quantitative est effectuée sur les spectres DRX présentés sur la Figure 3.10. Cette analyse permet d'extraire la proportion pour chaque matériau des différentes espèces présentes. Les valeurs obtenues sont représentées sur la Figure 3.11.

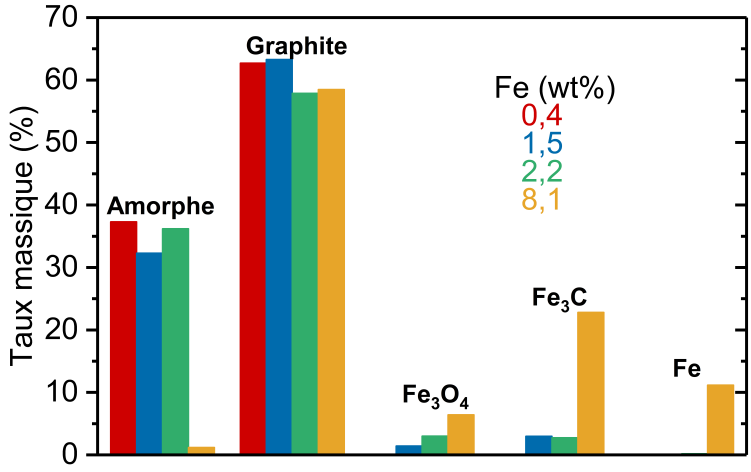
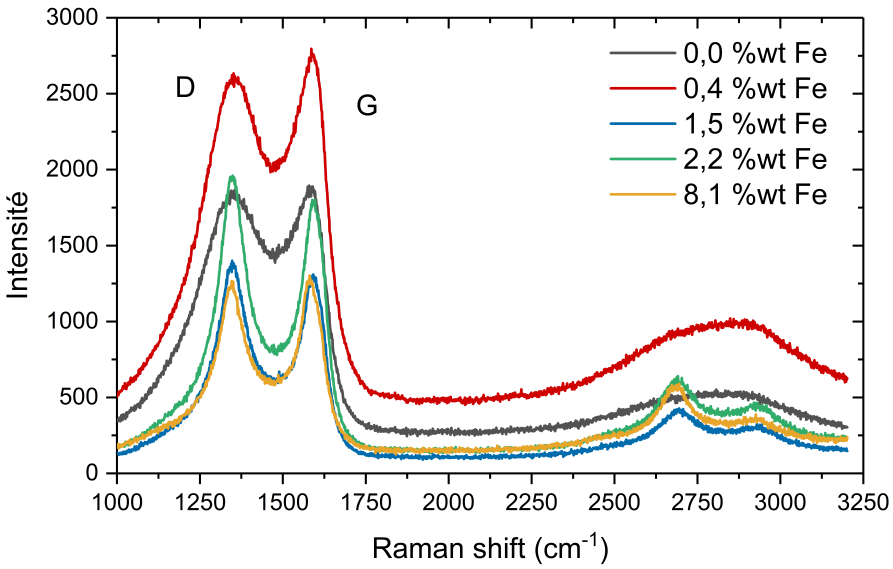


FIGURE 3.11 – Analyse quantitative du carbone amorphe et graphite ainsi que des espèces de fer Fe_3O_4, Fe_3C et Fe à partir des diffractogrammes de la Figure 3.10.

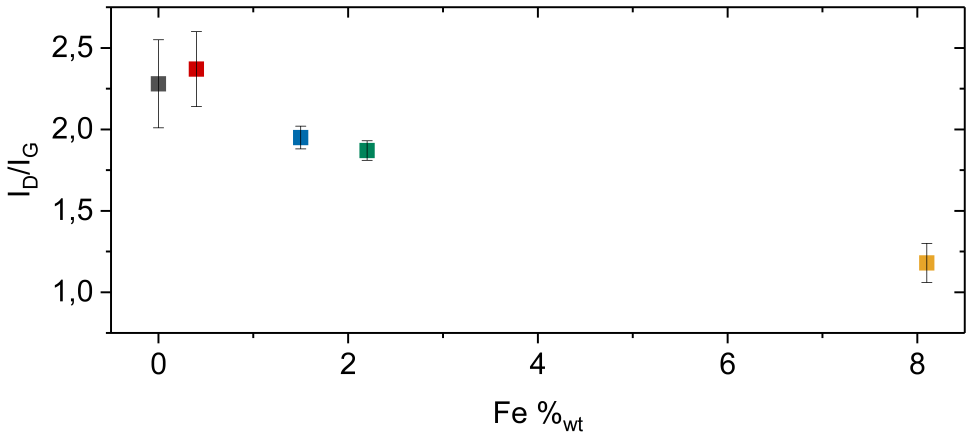
Le matériau sans fer est utilisé comme référence pour un matériau purement amorphe. Il contient donc 100% de carbone amorphe et sa composition n'est pas représentée ici. Pour les autres matériaux, on observe que la présence de fer entraine la formation d'environ 60% de carbone de type graphite et ce, même pour le matériau le plus faiblement chargé en fer. En revanche, la présence d'une grande quantité de fer favorise la formation du carbure de fer aux dépens du carbone amorphe qui se retrouve très réduit.

Ainsi, le fer catalyse la formation de structures graphitiques à hauteur de 60%, le reste du carbone restant sous forme amorphe ou de carbure de fer quand les quantités de fer sont importantes.

Les différents états de graphitisation du carbone ont été étudiés par spectroscopie Raman via la comparaison du ratio d'intensité des pics (intégration de l'aire) obtenus à 1350 cm^{-1} (I_D) et 1580 cm^{-1} (I_G). La forme du massif aux plus grandes intensités (2700 cm^{-1}) est également utilisée pour connaître le type d'organisation [12, 13]. Les spectres sont représentés sur la Figure 3.12a et les ratios I_D/I_G sont représentés en fonction de la quantité de fer initialement introduite sur la Figure 3.12b.



(a) Spectres Raman.



(b) Ratio I_D/I_G.

FIGURE 3.12 – Analyses Raman effectuées avec 3 mesures par matériaux pour des cryogels de carbone azotés avec différentes quantités de fer initiales

L'évolution du ratio I_D/I_G avec l'organisation du carbone dépend du type de carbone en présence (du plus ordonné au plus désordonné : graphite pur, nanocristaux de graphite, carbone désordonné et carbone amorphe) [12]. On peut identifier le type de carbone à l'aide de la zone de fréquence vers 2700 cm^{-1} [13]. La présence de deux pics distincts pour les matériaux avec plus de $1,5$ %wt de fer aux grandes fréquences est la signature de la présence de cristallites de graphite dont la taille augmente quand le ratio I_D/I_G diminue [12] [14]. Pour les matériaux avec 0,0 et $0,4$ %wt de fer une bosse large est observée aux grandes fréquences ce qui traduit la présence de carbone désordonné.
Ainsi, les deux matériaux les moins riches en fer sont sur la pente ascendante des ratios I_D/I_G car ils sont dans un régime entre le carbone désordonné et le carbone graphite. Le matériau à $0,4$ %wt de fer est le plus organisé des deux et donc le plus proche de former des cristaux de graphite. Les matériaux avec le plus de fer sont sur la pente descendante des ratios I_D/I_G avec des cristaux de graphite déjà formés dont la taille moyenne augmente avec la quantité de fer. La taille des cristaux peut être déterminée en utilisant la loi de Scherrer sur le diffractogramme RX et la distance entre deux plans du graphite est calculée en utilisant la loi de Bragg. La taille des cristallites et les distances moyennes entre les plans sont représentées en fonction de la quantité de fer sur la Figure 3.13. On retrouve alors l'augmentation de la taille moyenne des cristaux de graphite avec la quantité initiale de fer obtenue

par spectroscopie Raman. La position des pics associés au graphite et donc la distance entre les plans correspondante évolue avec la quantité de fer initiale. La présence de fer rapproche les feuillets de graphène les uns des autres ce qui est cohérent avec l'augmentation de l'organisation qui est observée par Raman.

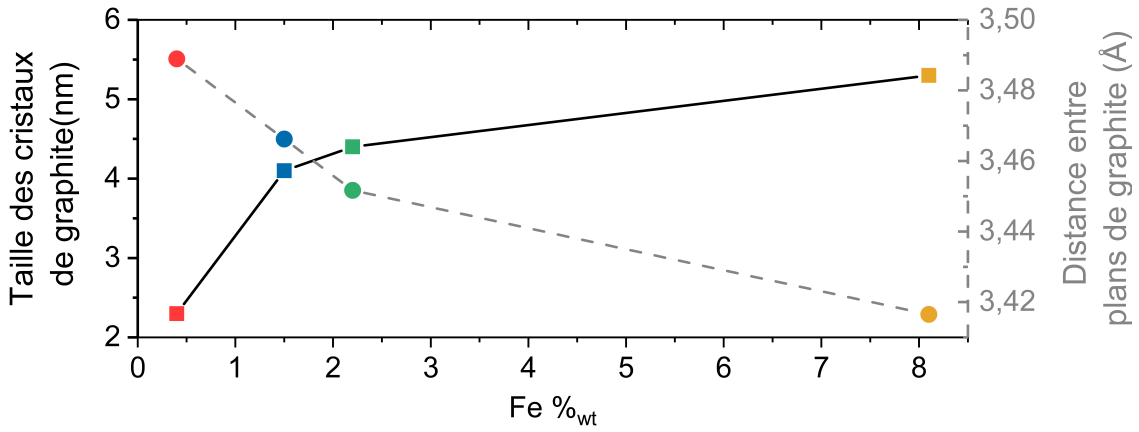


FIGURE 3.13 – Taille moyenne des cristaux de graphite calculée par la loi de Scherrer et distance entre les plans de graphite pour des cryogels de carbone azotés avec différentes quantités de fer initiales.

Ainsi, la présence de fer permet la formation de structure de type graphite quelle que soit la quantité de fer introduite. En revanche, l'augmentation du taux de fer favorise la formation de zones graphitiques plus grandes avec des plans plus serrés se rapprochant du graphite pur. L'intérêt de la graphitization pour la formation des sites FeN_4 est discutée [7, 11]. Cependant, elle permet d'améliorer la conductivité électronique et d'augmenter la stabilité du squelette carboné.
Cette partie a permis de montrer l'impact pour la structure carbonée de la présence de fer lors de la pyrolyse. Le fer est introduit dans la synthèse car il est nécessaire à la formation des sites FeN_4. La partie suivante vise à évaluer l'effet de l'augmentation de la quantité initiale de fer sur la formation de sites actifs accessibles pour la catalyse de l'ORR.

3.2.2 Impact de la quantité de fer sur la structure et l'activité

L'activité catalytique des matériaux préparés avec différentes teneurs en fer est mesurée dans un montage à 3 électrodes avec une électrode tournante. Les courbes de polarisation obtenues sont représentées sur la Figure 3.14.

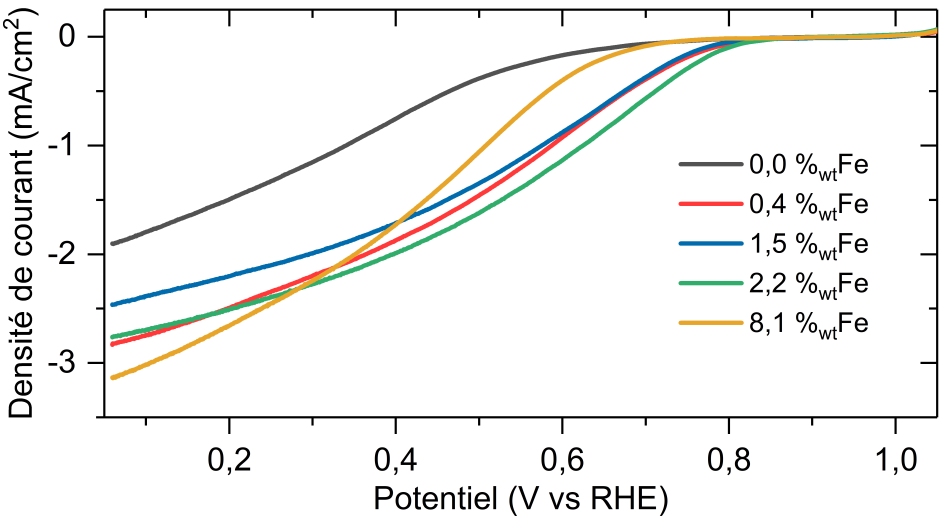


FIGURE 3.14 – Courbes de polarisation pour les cryogels de carbone azotés avec des teneurs initiales en fer entre 0,0 et 8,1 %wt de fer. Les courbes sont mesurées avec un électrolyte H_2SO_4 à pH=1 saturé en O_2, une rotation à 900 rpm, un chargement de $0,3$ mg/cm^2 et une vitesse de balayage de 1 mV/s.

Il apparait que la présence de fer améliore nettement l'activité catalytique dés $0,4$ %wt en Fe ($+0,2$ V à $0,4$ mA/cm^2). L'activité du matériau sans fer n'est cependant pas nulle bien qu'aucun site FeN_4 ne puisse être formé. Les atomes d'azote sous formes pyridinique ou graphitique sont également actifs pour l'ORR mais leur activité est bien plus faible que pour les sites FeN_4 [15]. L'activité maximale pour cette série de matériaux est atteinte pour le matériau préparé avec $2,2$ %wt de fer avec une activité proche des matériaux préparés avec $0,4$ et $1,5$ %wt de fer.
Dans les conditions de mesure utilisées, un plateau de diffusion devrait être observé vers $4,7$ mA/cm^2. Cette valeur correspond à la réduction par un mécanisme à 4 électrons de tout l'oxygène apporté à la surface de l'électrode avec une rotation de la RDE à 900 rpm. Dans le cas des matériaux présentés ici, cette limite n'est pas atteinte mais on observe une pente faible qui semble traduire une limite de diffusion. En effet, le courant produit par une réaction électrochimique sans limitation de diffusion est exprimé par une fonction exponentielle de la surtension imposée d'après la loi de Butler-Volmer :

$$j = j_0 \times (e^{-\alpha \frac{4F}{RT}(E-E_0)} - e^{(1-\alpha)\frac{4F}{RT}(E-E_0)}) \tag{3.1}$$

Avec j la densité de courant mesurée, j_0 la densité de courant d'échange, α le coefficient de transfert de charge, E le potentiel mesuré et E_0 le potentiel thermodynamique. En modélisant les courbes de polarisation pour les courants inférieurs en valeur absolue à $0,4$ mA/cm^2 avec j_0, α et E_0 comme variables, on obtient ce que serait la courbe sans limitation par la diffusion de l'oxygène. Les courbes modélisées et mesurées sont représentées sur la Figure 3.15. La valeur de $0,4$ mA/cm^2 est choisie car elle permet de modéliser les courbes de polarisation avec des valeurs de χ^2 faibles pour tous les matériaux ($<2.10^{-5}$).

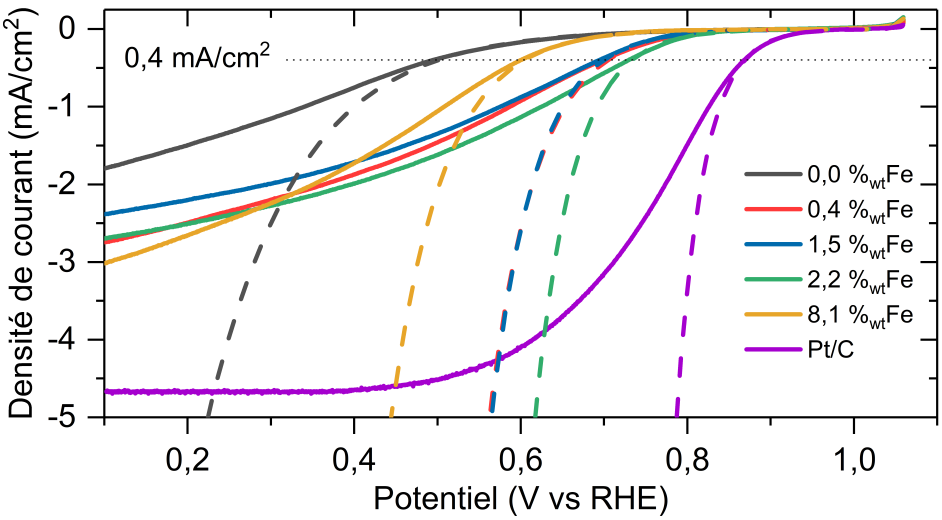


FIGURE 3.15 – Courbes de polarisation (trait plein) et modélisation de la loi de Butler-Volmer pour les courants inférieurs à $0,4\ \mathrm{mA/cm^2}$ (ligne pointillée) pour les cryogels de carbone azotés avec des teneurs initiales en fer entre 0,0 et 8,1 %wt de fer. La courbe obtenue pour un catalyseur platiné en couche mince est présentée pour comparaison (en violet).

L'écart entre la courbe et le modèle est quantifié par la valeur du χ^2. Sur la Figure 3.16 sont représentées les valeurs du χ^2 obtenues pour différentes bornes de courant absolu. Plus la valeur de χ^2 est faible pour un courant élevé, plus la courbe est proche d'un idéal sans phénomène de diffusion pour les densités de courant inférieurs à $4,7\ \mathrm{mA/cm^2}$. Il apparait que les matériaux les plus actifs en catalyse (entre 0,4 et 2,2 %wt de fer) s'éloignent rapidement de l'idéal sans diffusion. Ces matériaux présentent donc des sites actifs qui sont difficilement accessibles pour l'oxygène. Ainsi, il n'est pas possible dans ce cas de considérer l'électrode comme une couche fine à l'intérieur de laquelle les phénomènes de diffusion sont négligeable. C'est en revanche possible pour l'électrode de Pt/C (catalyseur commercial TEC10V50E) qui reste proche du modèle pour des courants plus élevés. Cela est cohérent avec le fait que la courbe de polarisation présente un palier de diffusion horizontal qui correspond à la quantité d'oxygène apportée par la rotation de l'électrode tournante.

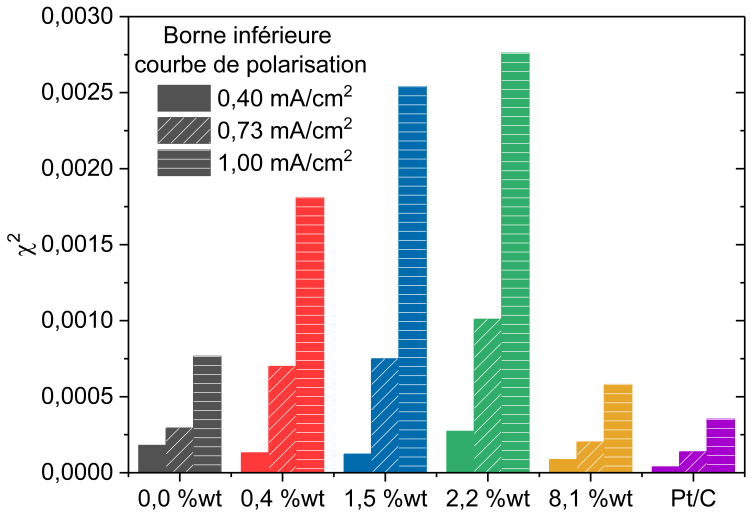


FIGURE 3.16 – Valeurs du χ^2 en fonction de la borne de courant absolu pour les différentes courbes de polarisation obtenues sur la Figure 3.15 pour les cryogels de carbone azotés avec des teneurs initiales en fer entre 0,0 et 8,1 %wt de fer.

Les matériaux les moins actifs pour l'ORR (en noir et en jaune) présentent des valeurs de χ^2 plus faibles que les plus actifs. Cela pourrait traduire un comportement plus proche de l'idéal sans diffusion. Cependant, la surtension à atteindre pour avoir un courant de $0,4\ \mathrm{mA/cm^2}$ est très grande pour ces matériaux. Les sites ont une fréquence de réaction (TOF pour Turn-Over Frequency) qui est très importante aux grandes surtensions. Ainsi, même avec peu de sites alimentés en oxygène, la réaction est moins limitée par la diffusion au sein de la couche active. En revanche, pour les matériaux présentant le plus de sites (en rouge, vert et bleu), une densité de courant de $0,4\ \mathrm{mA/cm^2}$ est atteinte pour de faibles surtensions et donc la fréquence de réaction est relativement faible. Pour atteindre le courant visé, la diffusion au sein de la couche devient très importante et la courbe de polarisation s'éloigne du modèle. En revanche, le matériau platiné présente de nombreux sites à la surface directement accessibles et donc le courant qu'il produit est très peu limité par la diffusion au sein de la couche.
Ainsi, les matériaux présentés dans cette partie ne présentent pas suffisamment de sites actifs accessibles directement pour atteindre le courant limite imposé par la rotation de l'électrode. Une partie des sites qu'ils contiennent sont difficiles à atteindre La quantité d'azote incorporé dans la structure et la surface BET sont caractérisées et représentées sur la Figure 3.17.

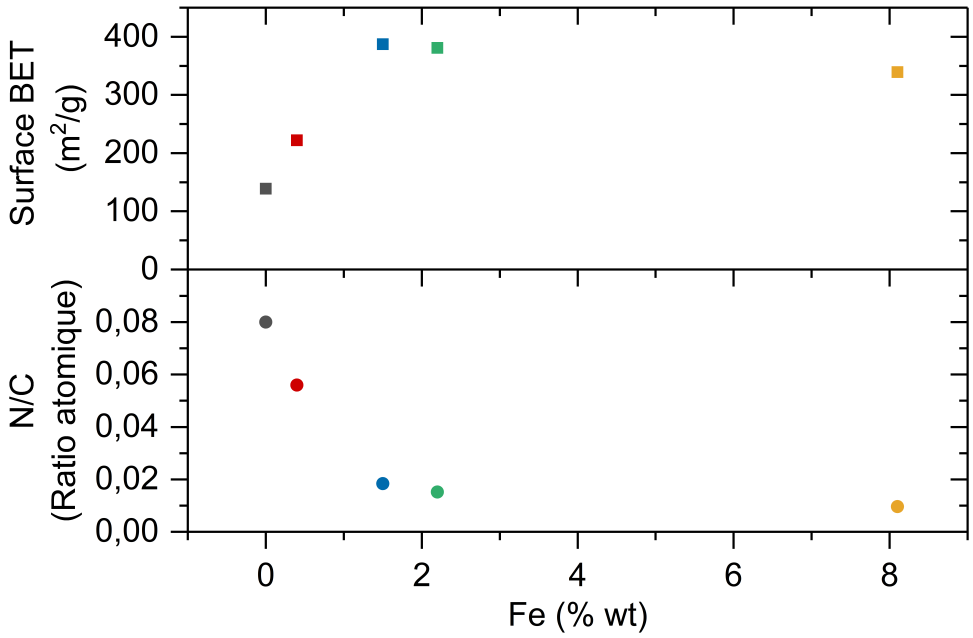


FIGURE 3.17 – Surface spécifique BET et ratio atomique N/C des cryogels carbonés azotés en fonction de la quantité de fer initialement introduite lors de la synthèse.

Il apparait que la présence de fer diminue la quantité d'azote incorporée. Ce lien entre la présence de fer et la perte d'azote a déjà été constaté [16]. La présence de fer conduit donc à une augmentation de la graphitisation et à une perte d'atome d'azote. Ces deux conséquences sont liées car lors de la graphitisation, les groupements pendants sont éliminés pour ordonner la structure. Les atomes d'azote sont donc préférentiellement éliminés par rapport au carbone qui est principalement contenu dans des sites aromatiques (mélamine, résorcinol).
L'étude des surfaces spécifiques montre qu'au pH considéré (pH=3,4) le matériau sans fer est très peu poreux. La surface spécifique augmente ensuite avec la quantité de fer jusqu'à $2,2$ %wt et diminue ensuite pour le matériau le plus riche en fer. Il est important de noter que les valeurs de surfaces spécifiques obtenues pour ces matériaux sont assez faibles par rapport à ce qui est atteint à pH=7,2 pour les matériaux sans fer dans la partie 3.1.1 ($570\ \mathrm{m^2/g}$ avec M/R=1). Ainsi, le pH semble avoir

influer sur la porosité des matériaux et la valeur de 3,4 utilisée ici n'est pas favorable pour obtenir de grandes surfaces spécifiques.
Le matériau représenté en rouge présente une grande quantité d'azote qui pourrait prédire une grande activité. Cependant, sa surface spécifique est très faible ce qui limite nécessairement la quantité de sites accessibles pour l'ORR. Les matériaux présentés en vert et bleu ont plus de surface accessible mais disposent d'une faible quantité d'azote qui limite la probabilité de formation des sites actifs. Ces trois matériaux ont au final des activités proches. L'étude du palier de diffusion pour ces matériaux a montré des contraintes de diffusion au sein du matériau qui sont vraisemblablement dues à une faible densité de sites actifs directement accessibles causée par une intégration d'azote limitée et/ou une faible surface spécifique.

Pour optimiser l'activité catalytique de ces matériaux, il faut maximiser l'intégration de l'azote dans la structure finale. Pour cela, il est défavorable d'introduire le fer en grande quantité. De plus, pour augmenter l'accessibilité des sites dans la couche donc augmenter l'activité catalytique, il serait préférable d'avoir une surface spécifique plus importante. Le Chapitre 4 explore l'utilisation de précurseurs de fer macrocycliques pour tenter de limiter la présence de fer libre dans la structure lors de la pyrolyse et limiter la perte d'azote. La partie suivante étudie des matériaux fabriqués à d'autres valeurs du pH qui présentent des morphologies atypiques avec deux phases superposées.

3.3 Hydrogels diphasiques et porosité hiérarchique

Comme démontré dans la Partie 2.2.2, il existe des valeurs de pH qui permettent de fabriquer des hydrogels présentant deux phases séparables. Ce comportement inattendu a permis d'étudier une plus grande variété d'hydrogels. Pour rappel, les deux phases sont formées lors de la gélification avec une première phase granuleuse et une phase supérieure lisse d'aspect similaire aux hydrogels monolithiques. Ces morphologies sont obtenues pour des valeurs de pH entre 4 et 5 et supérieures à 8. Un brevet a été déposé en Mai 2021 concernant les cryogels diphasiques fabriqués dans la gamme de pH 4-5. Dans cette partie, des gels diphasiques préparés pour des valeurs de pH de 4,3 ; 4,9 et 8,0 sont synthétisés avec des teneurs en fer de %wt de 4,2 ; 1,5 et 1,5 respectivement.

3.3.1 Formation des deux phases

Les matériaux étudiés sont présentés dans le Tableau 3.1. Le pH et la quantité de fer sont variés mais les autres paramètres de synthèse sont maintenus constants (M/R = 1, %sol = 3%, 120 h de gélification). Dés la première heure de gélification, une phase granuleuse se forme et tombe au fond du pot de synthèse. La phase supérieure est alors opaque et a une viscosité supérieure à celle de l'eau. Cette phase augmente en viscosité jusqu'à gélifier. Les phases supérieures et inférieures sont par la suite désignées comme phase haute et phase basse respectivement. Après démoulage et découpe des gels diphasiques on peut observer distinctement la superposition des deux phases comme c'est visible sur la Figure 3.18.

TABLEAU 3.1 – Composition des matériaux diphasiques caractérisés.

Code couleur	%wt de fer	pH
	4,2	4,3
	1,5	4,9
	1,5	8,0

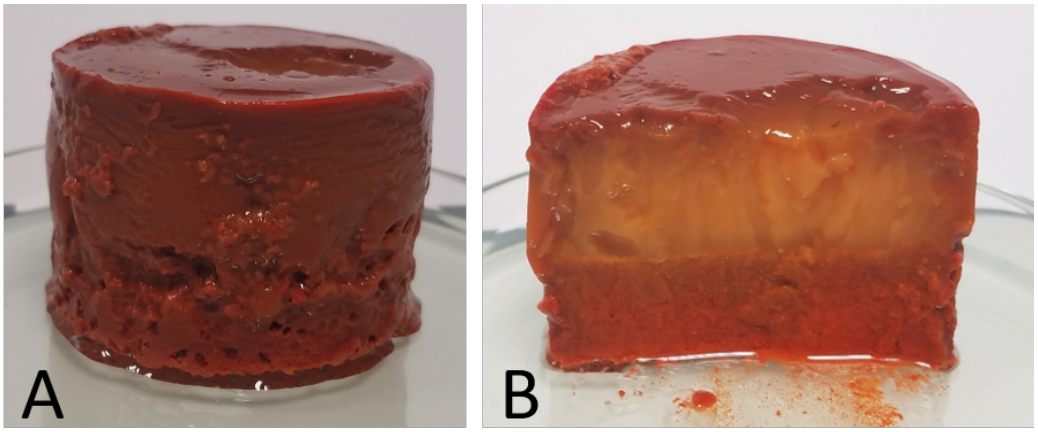


FIGURE 3.18 – Photographies d'hydrogels mélamine-résorcinol-formaldéhyde diphasiques obtenus avec la composition (4,2 %wt de fer-pH=4,3). A- hydrogels démoulés B- vue en tranche.

La phase basse se forme très rapidement en faisant apparaitre de gros grains alors que la phase haute a une cinétique de gélification plus lente qui conduit à un aspect plus lisse. Cette hypothèse est vérifiée lors d'une synthèse du matériau représenté en orange dans 6 pots différents. Dans la première journée de gélification, l'étuve dans laquelle se trouvent les échantillons a été déplacée de quelques centimètres ce qui a eu pour effet d'agiter légèrement les échantillons. Suite à ce déplacement, les deux phases sont inversées avec une phase basse lisse et une phase haute granuleuse. Chaque phase est d'aspect exactement identique à ce qui était observé sans agitation mais leur ordre est inversé comme l'atteste la Figure 3.19.

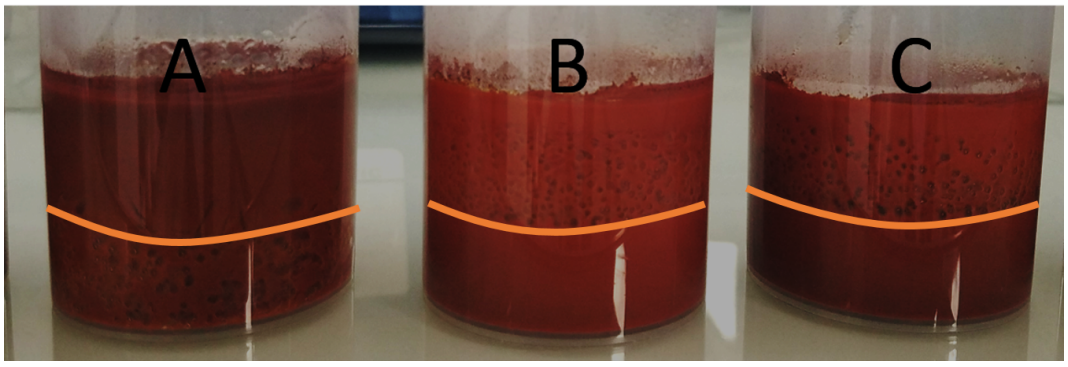


FIGURE 3.19 – Superposition de phases d'hydrogels mélamine-résorcinol-formaldéhyde diphasiques obtenus avec la composition (4,2 %wt de fer-pH=4,3) A : pas d'inversion de phase, B et C : Inversion de phase suite au déplacement de l'étuve. La démarcation entre les deux phases est représentée par une ligne orange.

Dans le cas des matériaux dont les phases ont été inversées, la phase granuleuse située au dessus

porte l'empreinte du fond du pot. Cela atteste du fait qu'elle a initialement été fabriquée au fond du pot avant de remonter lors de la secousse. Un schéma de ce phénomène est représenté sur la Figure 3.20. Pour que la phase visqueuse puisse s'infiltrer sous la phase granuleuse gélifiée, il faut que celle-ci ait une densité supérieure à la phase fabriquée précédemment. Cette observation qui pourrait paraitre anecdotique permet de comprendre les différentes étapes de formation du gel diphasique :

- formation d'une phase granuleuse plus dense que la solution,
- chute de cette phase au fond du pot,
- densification progressive de la phase liquide au dessus,
- formation d'un gel lisse et dense au dessus de la phase granuleuse.

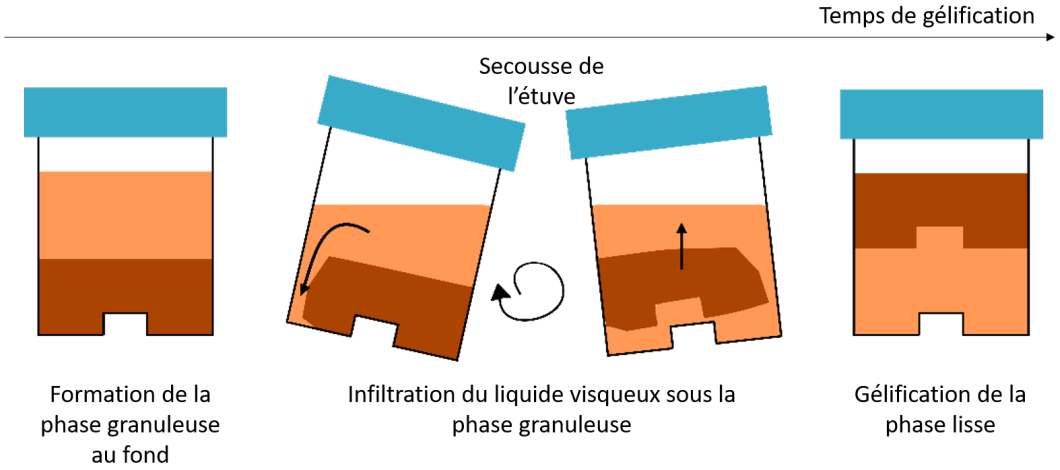


FIGURE 3.20 – Schéma du phénomène d'inversion des deux phases lors d'une secousse des hydrogels pendant la gélification.

Si l'aspect des phases est similaire pour les trois matériaux considérés (une granuleuse et une lisse), la couleur et la proportion des différentes phases varient avec la composition. Les morphologies des trois gels étudiés ici sont présentées sur la Figure 3.21. Pour les deux matériaux avec une faible teneur en fer (en vert et en bleu), la phase granuleuse est plus fine que pour le matériau plus riche en fer pour lequel environ 50% du volume est occupé par la phase granuleuse. Pour la couleur des phases formées, il semble que ce soit le pH qui joue un rôle prépondérant avec une phase lisse plus claire pour les matériaux fabriqués à pH élevé. La couleur des hydrogels est en effet directement liée à leur microstructure qui est impactée par le pH.

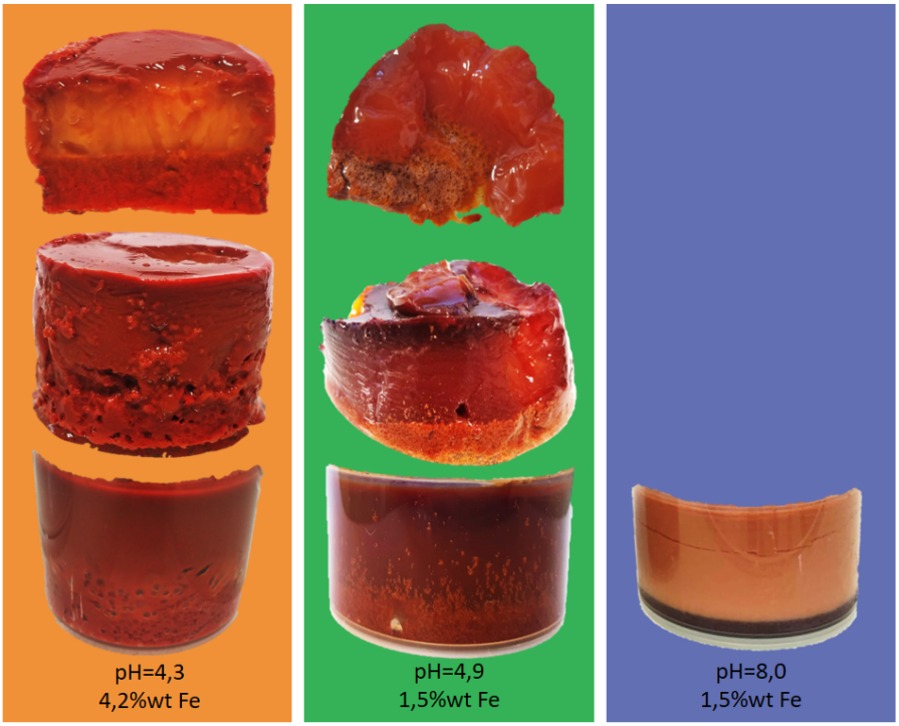


FIGURE 3.21 – Morphologie des hydrogels mélamine-résorcinol-formaldéhyde diphasiques pour des teneurs en fer entre 1,5 et 4,2 %wt et un pH entre 4,3 et 8,0. une fois démoulés et en coupe.

Afin d'obtenir des informations sur la formation des deux phases, leurs compositions respectives avant pyrolyse ont été mesurées par analyse élémentaire. Les ratios atomiques N/C sont reportés sur la Figure 3.22. Cette mesure avant l'étape de traitement thermique permet de dissocier l'effet du fer lors de la graphitisation du matériau pour observer d'éventuelles différences dans la polymérisation des gels.

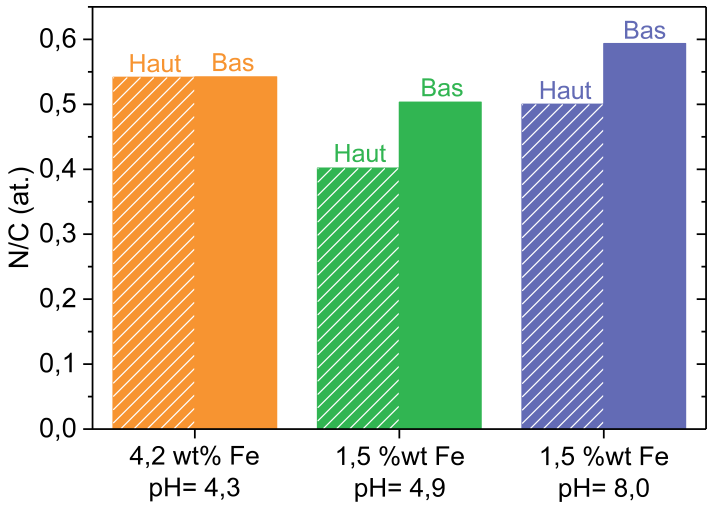


FIGURE 3.22 – Ratio N/C pour les phases hautes et basses des cryogels mélamine-résorcinol-formaldéhyde diphasiques pour des teneurs en fer entre 1,5 et 4,2 %wt et un pH entre 4,3 et 8,0 après l'étape de séchage.

Pour le matériau avec plus de fer (en orange) les deux phases ont des compositions en carbone et azote équivalentes qui suggère une égale répartition du résorcinol et de la mélamine dans les deux phases. En revanche, pour les deux autres matériaux la phase basse est plus riche en azote que la

phase haute. La phase basse est la première qui se forme, il semble donc que la mélamine réagit plus rapidement que le résorcinol dans le début de la gélification. Une étude des gels résorcinol-mélamine-formaldéhyde a montré la formation de particules de gel avec un cœur riche en mélamine et une partie externe riche en résorcinol [17]. Cela va dans le sens d'une différence de réactivité entre les deux monomères qui dans le cas des hydrogels présentés ici conduit à une séparation de phases.

3.3.2 Comparaison des deux phases

Pour les trois matériaux présentés ici, les phases sont séparées, séchées, pyrolysées et leurs propriétés électrochimiques et de structure sont caractérisées.
Les morphologies des différentes phases sont imagées par microscopie électronique à balayage (MEB). Les clichés sont visibles sur la Figure 3.23.

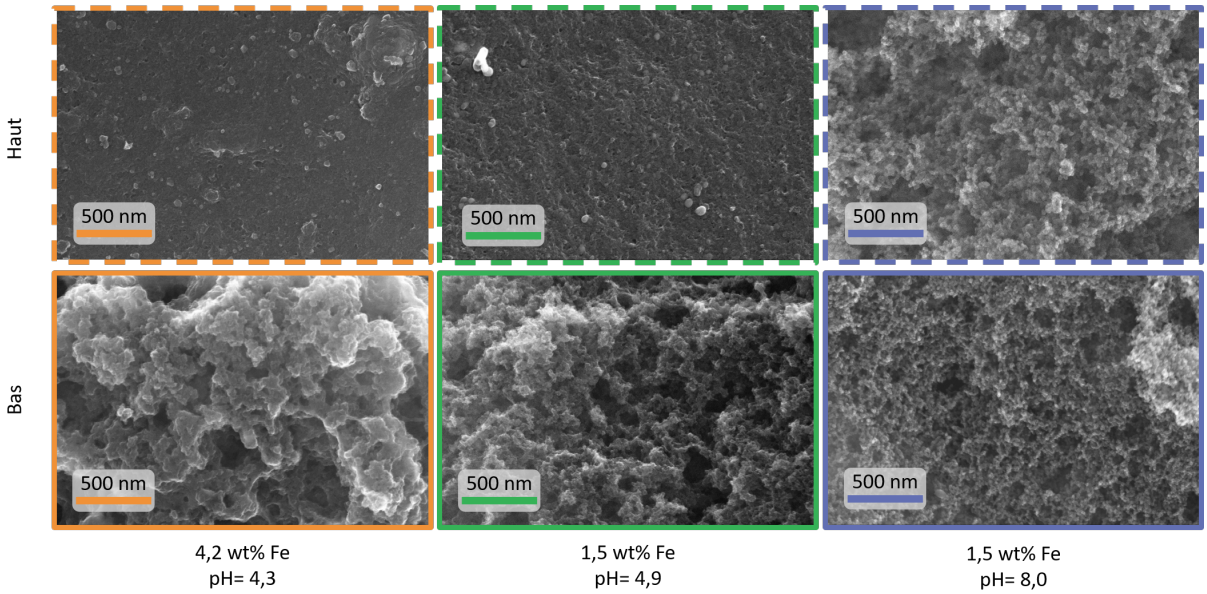


FIGURE 3.23 – Images MEB des phases hautes (trait pointillé) et basses (trait plein) des cryogels de carbone azotés avec des teneurs en fer entre 1,5 et 4,2 %wt et un pH entre 4,3 et 8,0.

On observe une nette différence entre les deux phases pour les matériaux fabriqués à pH < 5. Les phases hautes présentent des billes agglomérées dans des structures denses. Les phases basses sont formées de particules plus distinctes les unes des autres, agencées dans une structure de type éponge. Les micropores présents dans les matériaux sont de taille inférieure à 2 nm et ne sont donc pas visibles sur ces images. En revanche, la structure en éponge peut être qualifiée de mésoporeuse car elle présente des pores de diamètre environ 40 nm. La porosité de ces matériaux est dite hiérarchique avec un enchainement de mésopores et de micropores. Cette propriété peu s'avérer intéressante pour améliorer la diffusion au sein du matériau. En effet, l'accès aux micropores est difficile si ceux-ci ne sont pas alimentés par un réseau de pores plus larges. Dans le cas du matériau préparé à pH=8,0 il n'y a pas de différence significative de morphologie entre les deux phases.
Les morphologies observées par imagerie permettent d'attendre des variations de surface spécifique pour les différentes phases. Des isothermes d'adsorption d'azote ont été réalisées et la méthode t-plot est choisie pour séparer les surfaces BET en une surface microporeuse et une surface externe toutes deux représentées sur la Figure 3.24.

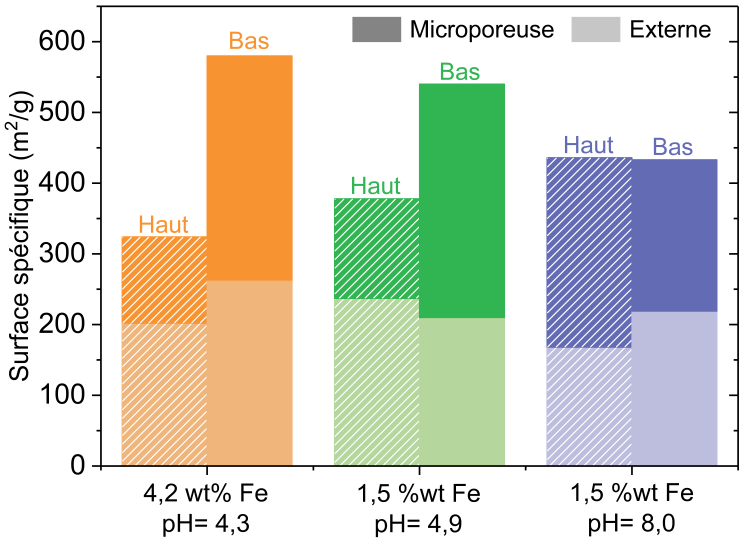


FIGURE 3.24 – Surfaces spécifiques microporeuses et externes pour les phases hautes et basses des cryogels de carbone azotés diphasiques pour des teneurs en fer entre 1,5 et 4,2 %wt et un pH entre 4,3 et 8,0.

Il apparait que les phases basses sont plus poreuses que les phases hautes pour les matériaux fabriqués avec un pH $< 5{,}0$ alors qu'à pH=8,0 les deux phases ont la même porosité. Cette observation est cohérente avec les images MEB qui ne montrent pas de différence pour cette composition. Pour les matériaux à pH $< 5{,}0$, les différences de porosité observées semblent principalement dues à une évolution de la microporosité bien que les images MEB permettent d'attester une différence de mésoporosité qui devrait être comptabilisée comme de la surface externe. Pour éclaircir ce point, la distribution de taille de pores dans la zone des mésopores est représentée sur la Figure 3.25 pour le matériau avec une teneur en fer 4,2 %wt et un pH de 4,3 (représenté en orange).

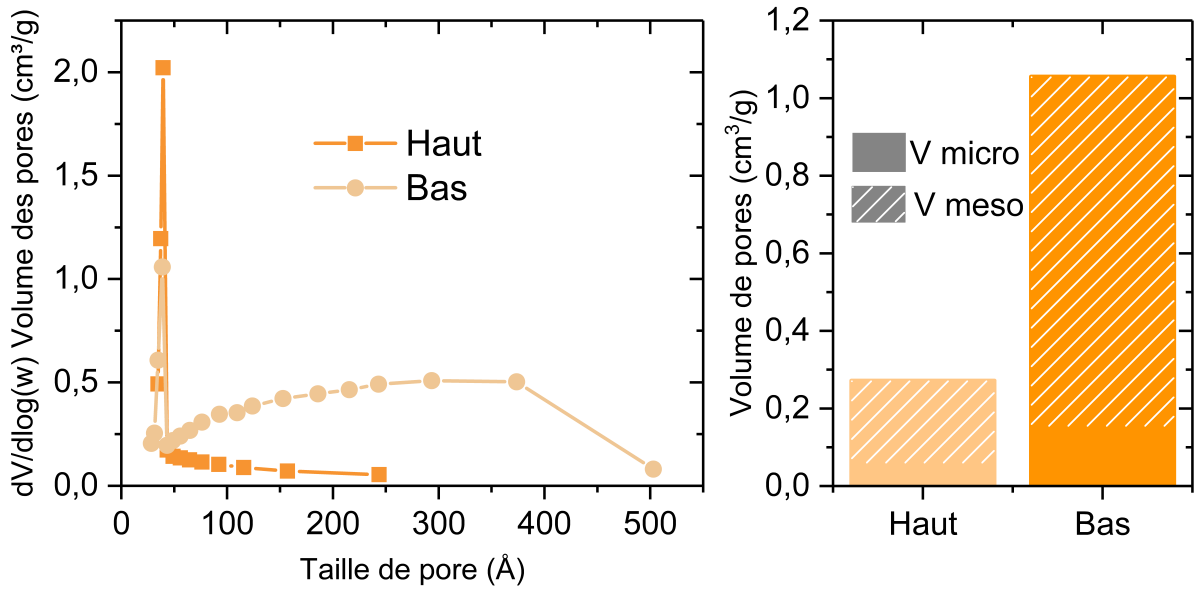


FIGURE 3.25 – Distribution de taille de pores et répartition du volume poreux entre la micro et la mésoporosité obtenue à partir des méthodes t-plot (volume microporeux) et BJH (volume mésoporeux) pour les deux phases du cryogel de carbone azotés avec une teneur en fer 4,2 %wt et un pH de 4,3.

Les distributions de taille de pores et de volume poreux obtenues permettent de mettre en évidence les différences de porosité entre les deux phases. Le volume poreux de la phase basse est largement

supérieur pour la phase basse grâce à la présence de mésopores. Les pores de taille supérieure à 50 nm (macropores) ne peuvent pas être identifiés par cette technique. Le matériau avec une teneur en fer 1,5 %wt et un pH de 4,3 présente des distributions similaires qui ne sont pas représentées ici. Les phases basses présentent donc une porosité hiérarchique méso-microporeuse.
Des différences majeures de porosités sont identifiées pour les deux phases formées lors de la gélification. Les différences en terme de structure cristalline sont étudiées par diffraction des rayons X. Des diffractogrammes de poudres sont réalisés pour chacune des phases obtenues et sont représentés sur la Figure 3.26.

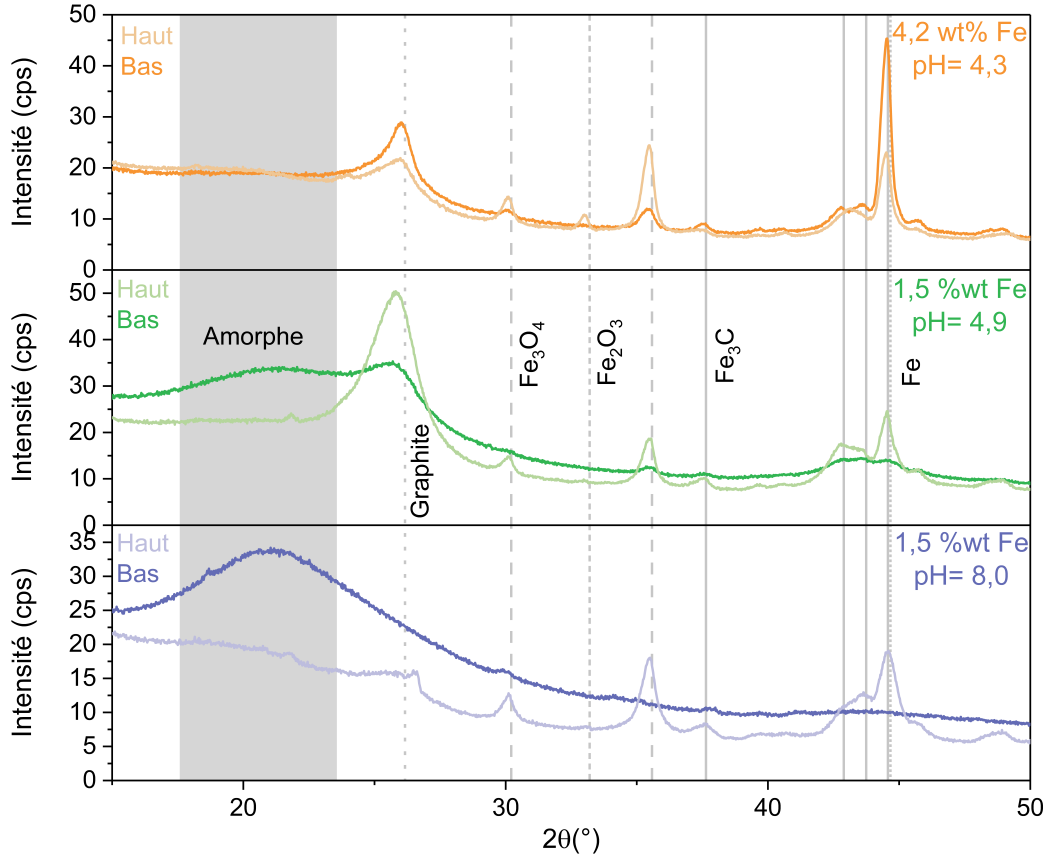


FIGURE 3.26 – Diffractogrammes RX pour les phases hautes (ton clair) et basses (ton foncé) des cryogels de carbone azotés diphasiques pour des teneurs en fer entre 1,5 et 4,2 %wt et un pH entre 4,3 et 8,0.

Pour les matériaux avec 1,5 %wt de fer, les diffractogrammes sont très différents entre les deux phases avec une phase haute qui présente plus d'espèces cristallines (Fe_3C et Fe_3O_4). Pour les phases basses, une partie du carbone reste sous forme amorphe. Ce comportement se rapproche de celui des matériaux contenant peu de fer. En revanche, les phases hautes sont fortement graphitisées ce qui semble découler d'une plus forte concentration de fer. Les matériaux issus de la solution la plus chargée en fer sont tous les deux entièrement graphitisés. Ceci est cohérent avec ce qui était observé pour les matériaux homogènes riches en fer fabriqués à pH 3,3. S'il y a une différence de teneur en fer effective entre les deux phases, elle n'est pas suffisante pour éviter une graphitisation totale de la structure.
La Figure 3.27 indique la répartition des différentes espèces cristallines dans la structure par analyse semi-quantitative pour le matériau préparé avec 4,2 %wt de fer (présenté en orange).

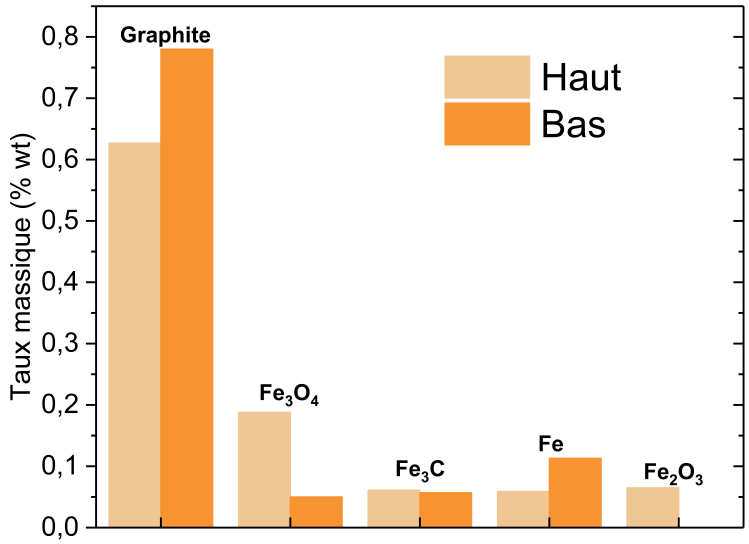


FIGURE 3.27 – Analyse semi-quantitative des espèces cristallines (graphite, Fe_3O_4, Fe_3C, Fe_2O_3 et Fe) à partir des diffractogrammes de la Figure 3.26 dans les phases hautes (ton clair) et basses (ton foncé) du cryogel de carbone azoté issue de la synthèse à pH=4,3 avec 4,2 %wt de fer.

La phase basse présente plus de graphite que la phase haute qui présente plus d'oxyde de fer. Cela va à nouveau dans le sens d'une plus forte concentration de fer dans la phase haute. En effet, celui-ci participe à la graphitisation du carbone. Dans la phase haute, de l'oxyde de fer (II) (Fe_2O_3) est présent. De façon surprenante, du fer métallique (Fe) est présent dans la phase basse. Les différences de compositions dans les deux phases sont importantes et difficiles à expliquer en l'état.
Les performances catalytiques des différentes phases sont mesurées par RDE. Les courbes de polarisation correspondantes sont données sur la Figure 3.28.

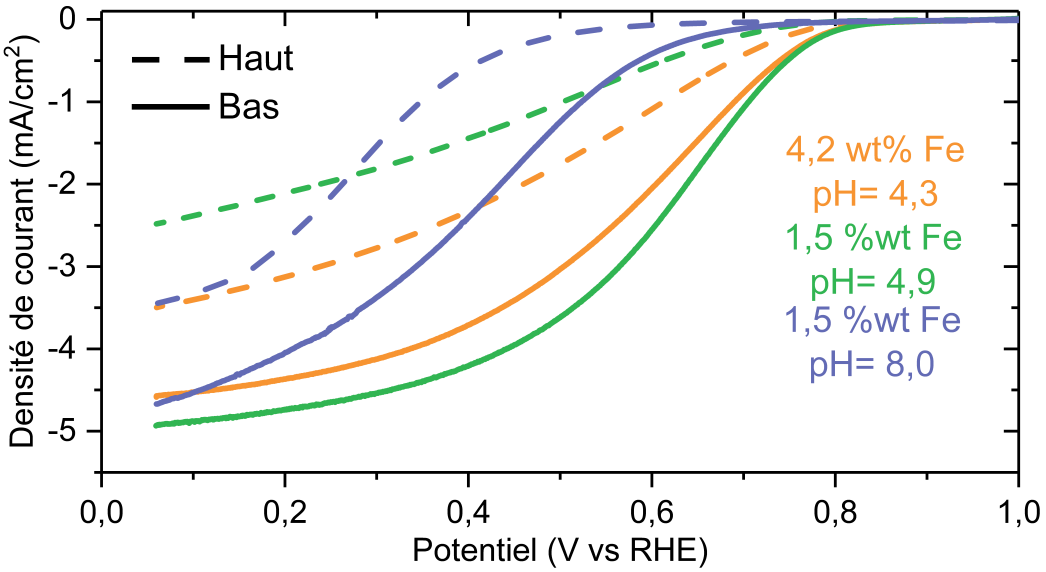


FIGURE 3.28 – Courbes de polarisation des cryogels de carbone azotés issus des phases hautes (trait pointillé) et basses (trait plein) pour des teneurs en fer entre 1,5 et 4,2 %wt et un pH entre 4,3 et 8,0. Les courbes sont mesurées avec un électrolyte H_2SO_4 à pH=1 saturé en O_2, une rotation à 900 rpm, un chargement de $0,3$ mg/cm^2 et une vitesse de balayage de 1 mV/s.

Il apparait que pour les trois compositions étudiées ici, la phase basse est significativement plus performante que la phase haute. Pour les matériaux fabriqués à pH entre 4 et 5, la phase haute présente

une courbe de polarisation similaire à ce qui est obtenu pour les matériaux monolithiques fabriqués à pH 3,3. La phase basse présente une activité plus importante dés les faibles surtensions ce qui montre une plus grande quantité de sites directement accessibles. De plus, le palier de diffusion correspond à ce qui est attendu dans le cadre des limitations de diffusion imposées par le système RDE. Pour ces deux matériaux, il y a suffisamment de sites actifs accessibles pour atteindre la limite de diffusion de l'oxygène contrôlée par la rotation de l'électrode. Le matériau issu de la phase basse du gel 4,2-4,3 présenté ici est intégré dans un assemblage membrane électrode et caractérisé dans une monocellule dans la partie 5.3

Pour le matériau fabriqué à pH 8,0, la diffusion au sein de la couche de catalyseur n'est pas limitante pour les deux phases. En effet, l'allure de la courbe est proche de l'exponentielle attendue par la loi de Butler-Volmer. Ceci est cohérent avec la morphologie des deux phases qui a été observée par MEB. Cependant, la phase basse présente une activité supérieure qui ne peut être due qu'à une augmentation de la densité de sites accessibles ou de l'activité spécifique des sites formés. La composition des différentes phases en azote après le traitement thermique est mesurée. Le ratio atomique N/C obtenu est reporté sur la Figure 3.29.

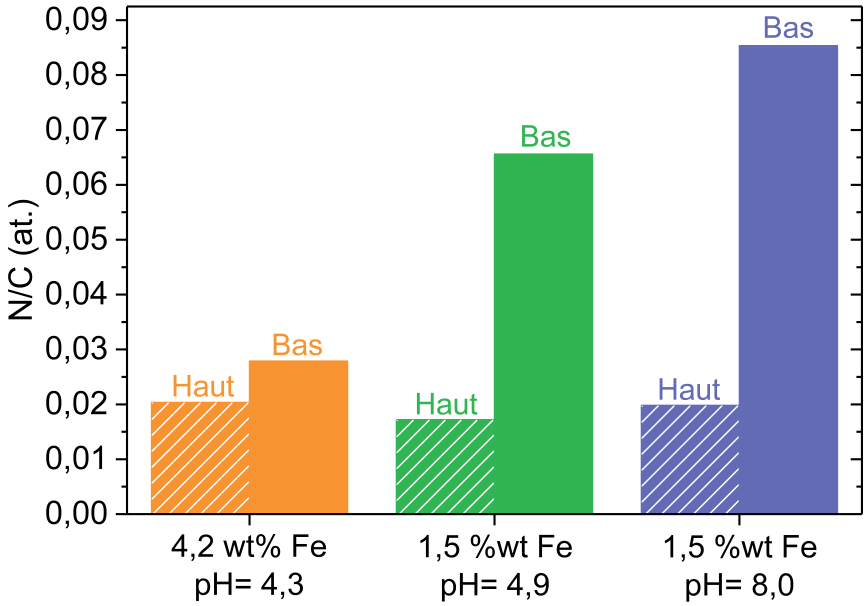


FIGURE 3.29 – Ratio atomique N/C dans les phases hautes (motif hachuré) et basses (motif uni) des cryogels de carbone azotés diphasiques pour des teneurs en fer entre 1,5 et 4,2 %wt et un pH entre 4,3 et 8,0 après l'étape de traitement thermique.

Pour les trois compositions, la phase basse qui est la plus performante est celle qui contient le plus d'azote. Ce résultat est cohérent avec tout ce qui a été observé dans les parties précédentes. En revanche, il est surprenant que le ratio N/C du matériau préparé à pH 8 soit très élevé alors que le matériau ne présente pas une activité conséquente. Cela semble montrer qu'une grande partie de l'azote présent n'a pas pu être utilisée en tant que site actif dans une structure FeN_4. Entre les ges fabriqués en milieu basique (pH = 8) et en milieu acide (pH entre 4 et 5), les mécanismes de polymérisation sont très différents. Il est possible que la structure organique obtenue à pH = 8,0 favorise l'intégration de l'azote mais ne soit pas favorable à la formation des sites actifs.

La formation de gels diphasiques permet d'accéder à de nouvelles morphologies de matériaux. Les

phases hautes et basses présentent des morphologies très différentes entre elles. La répartition inégale du fer dans les deux phases lors de la gélification permet de former des matériaux contenant beaucoup d'azote les rendant très actifs pour la catalyse. Les structures fabriquées dans la phase basse présentent une porosité hiérarchique qui est a priori favorable pour l'accessibilité des sites actifs formés.

3.4 Effet de la température et de l'atmosphère de recuit

L'étape de traitement thermique permet de passer d'un matériau organique à une structure carbonée dite graphitique. C'est également lors de cette étape que les sites actifs sont formés. Dans cette partie, la température de traitement thermique sous atmosphère inerte et l'effet d'un second traitement thermique sous atmosphère réductrice sont étudiés.

3.4.1 Température de traitement thermique sous argon

Pour un même cryogel organique fabriqué avec 4,3 %wt de fer, un ratio M/R de 0,5 sans modification de pH (pH=2,1), plusieurs traitements thermiques sont réalisés. Les températures cibles sont atteintes en 4 h puis un plateau de 2 h est réalisé. Les températures cibles sont 700, 750, 800, 850, 900, 950 et 1000 °C.
Lors de la pyrolyse, une importante perte de masse est observée. La perte de masse en fonction de la température de pyrolyse est quantifiée par Analyse Thermo Gravimetrique sous argon avec une rampe de 3,3 °C/min. La perte de masse en fonction de la température est représentée sur la Figure 3.30.

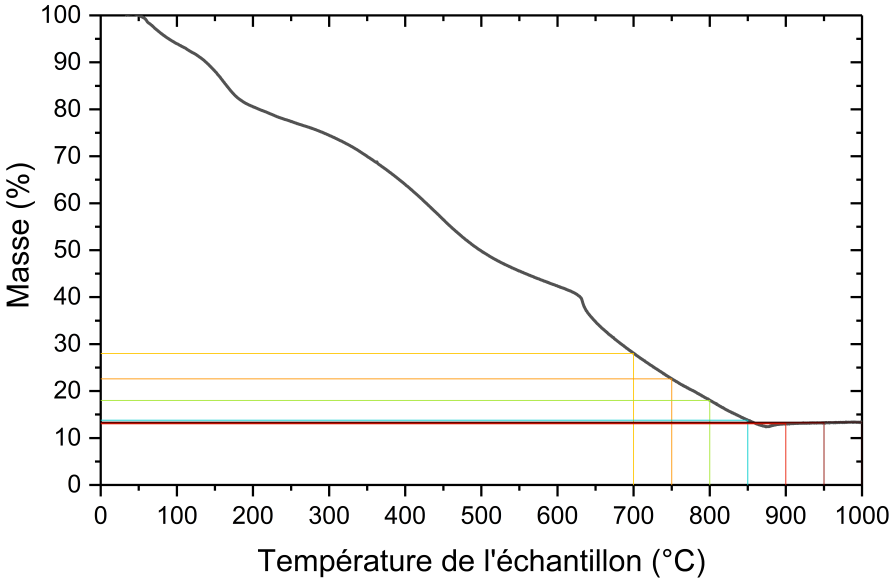


FIGURE 3.30 – Analyse thermo gravimétrique du traitement thermique sous argon pour le cryogel organique synthétisé à pH 2,1 avec 4,3 %wt de fer et un ratio M/R de 0,5.

On observe une perte de masse dés le début de la montée en température. Vers 150 et 650 °C des chutes de masse plus importantes sont observées. A partir de 850 °C, la masse reste constante jusqu'à 1000 °C. La masse restante correspond à 15 % de la masse initiale. Pour le matériau sans fer (M/R = 0,5), présenté dans la partie 3.1.1, la masse restante était évaluée à 40 % de la masse initiale. Le fer présent dans la structure contribue à la graphitisation qui induit une perte de masse supplémentaire.
Le rapport molaire azote/carbone des matériaux en fonction de la température de pyrolyse est évalué

par analyse élémentaire et représenté sur la Figure 3.31. Il apparait que l'augmentation de la température se traduit par une perte d'azote plus rapide que la perte de carbone. Cela confirme la plus faible stabilité des fragments comportant des atomes d'azote lors de la pyrolyse.

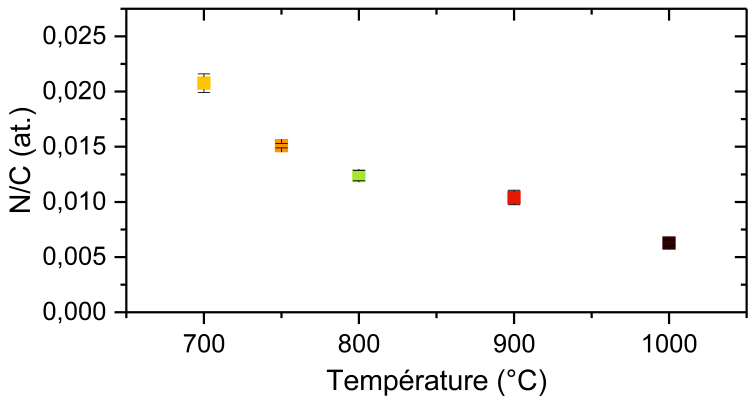
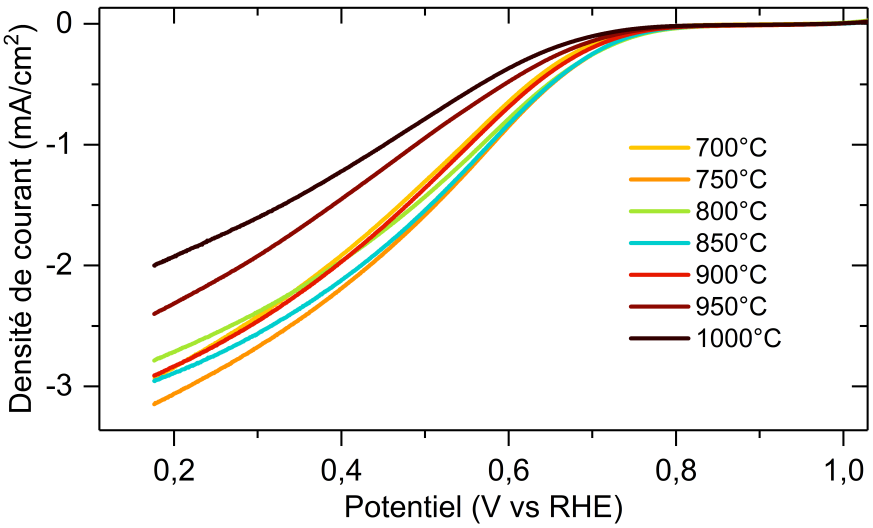
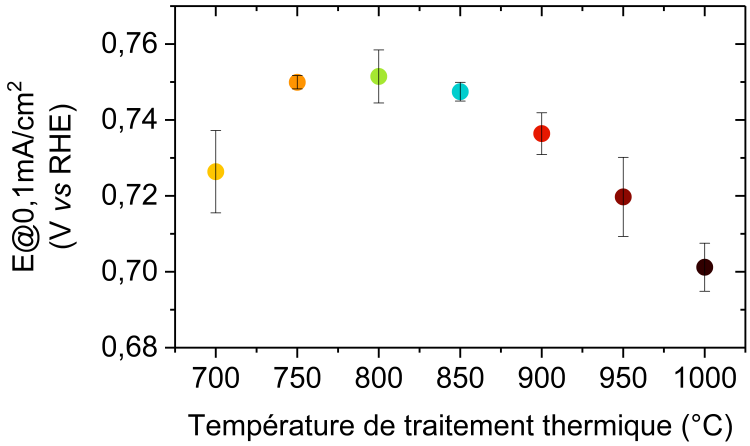


FIGURE 3.31 – Effet de la température de pyrolyse sur le ratio atomique azote/carbone (N/C) pour le cryogel organique synthétisé à pH 2,1 avec 4,3 %wt de fer et un ratio M/R de 0,5.

L'activité catalytique des matériaux synthétisés est caractérisée dans un montage à 3 électrodes. Les courbes de polarisation moyennes obtenues sont reportées sur la Figure 3.32a. Pour plus de clarté, le potentiel nécessaire à obtenir $0,1$ mA/cm^2 est représenté en fonction de la température de traitement thermique sur la Figure 3.32b.



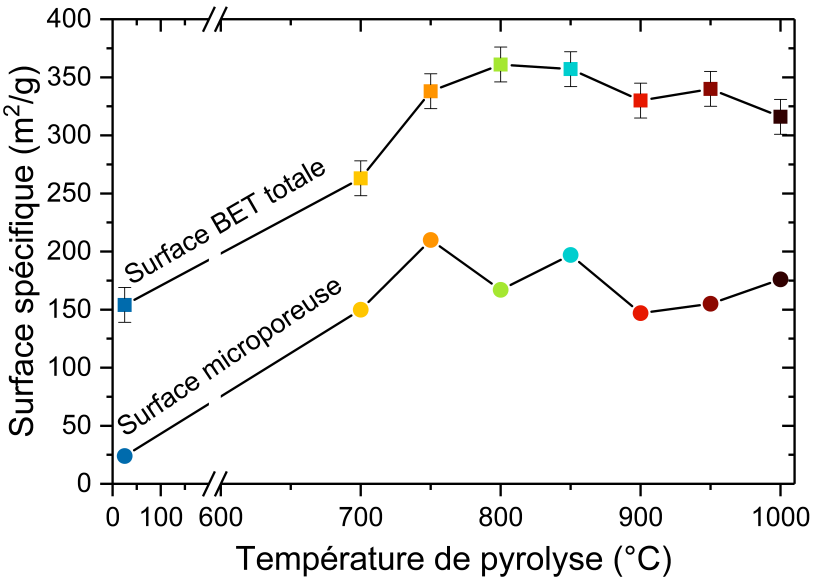
(a) Courbes de polarisations sont mesurées avec un électrolyte H_2SO_4 à pH=1 saturé en O_2, une rotation à 900 rpm, un chargement de $0,3$ mg/cm^2 et une vitesse de balayage de 1 mV/s.



(b) Potentiel correspondant à $0,1$ mA/cm^2 en fonction de la température de traitement thermique.

FIGURE 3.32 – Performances catalytiques des cryogels de carbone azotés issus de l'hydrogel synthétisé à pH 2,1 avec $4,3$ %wt de fer et un ratio M/R de 0,5 après traitement thermique à des températures comprises entre 700 et 1000 °C.

Il apparait que l'activité catalytique augmente jusqu'à 750 °C puis est stable jusqu'à 850 °C avant de décroître ensuite. Une température de traitement thermique entre 750 °C et 850 °C semble donc favoriser la formation de sites actifs. La perte d'activité au delà est cohérente avec la perte d'azote observée. Avant 750 °C, on peut supposer que les sites potentiels ne sont pas encore tous formés comme cela a déjà été rapporté dans plusieurs études [18, 19].
La surface spécifique des matériaux pyrolysés à différentes températures est représentée sur la Figure 3.33a.



(a)

Température °C	Surface BET totale (m^2/g)	Surface externe (m^2/g)	Surface microporeuse (m^2/g)
25	154	130	24
700	263	113	150
750	338	128	210
800	361	194	167
850	357	160	197
900	330	183	147
950	340	185	155
1000	316	140	176

(b)

FIGURE 3.33 – Surfaces spécifiques microporeuses et externes des cryogels de carbone azotés issus de l'hydrogel synthétisé à pH 2,1 avec 4,3 %wt de fer et un ratio M/R de 0,5 après traitement thermique à des températures comprises entre 700 et 1000 °C. La valeur à 25 °C correspond à un matériau non-pyrolysé. La Figure a) est issue des données présentées dans le Tableau b).

Grâce à la méthode t-plot, la surface BET mesurée est séparée en une surface microporeuse et une surface dite externe qui correspond aux pores les plus gros. La surface spécifique totale augmente avec la température de pyrolyse jusqu'à 800 °C puis elle semble se stabiliser autour de 350 m^2/g. Le matériau non-pyrolysé ne présente presque pas de microporosité mais dés 700 °C la microporosité augmente et c'est ce qui augmente la surface totale mesurée. La surface externe (surface totale - surface microporeuse) n'est pas modifiée par la pyrolyse et reste autour de 150 m^2/g. La variation de surface n'est donc due qu'à l'augmentation de la microporosité.

Des mesures de DRX sont réalisées sur les matériaux pyrolysés à 700, 750, 900 et 1000 °C. Les diffractogrammes de poudre correspondants sont représentés sur la Figure 3.34.

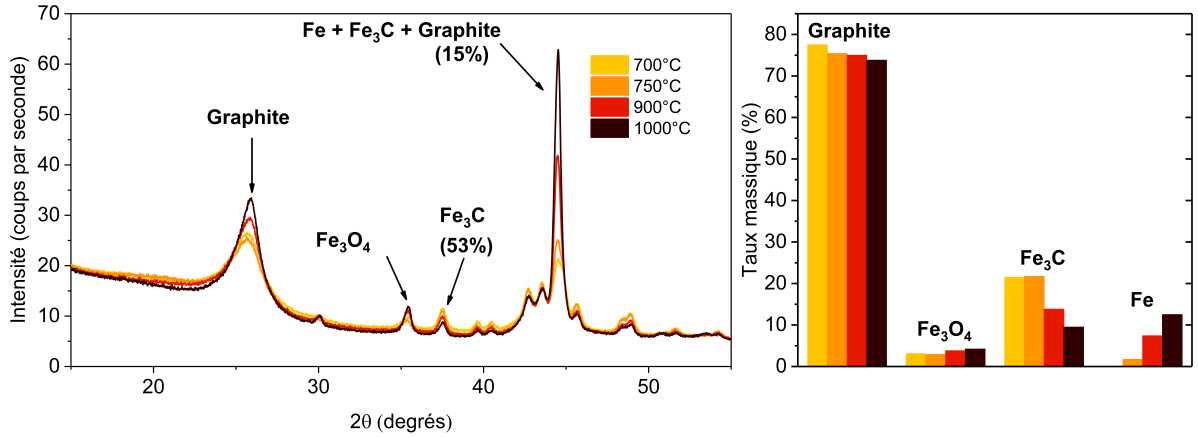


FIGURE 3.34 – Diffractogrammes de poudres des cryogels de carbone azotés issus de l'hydrogel synthétisé à pH 2,1 avec 4,3 %wt de fer et un ratio M/R de 0,5 après traitement thermique à des températures comprises entre 700 et 1000 °C et analyse semi-quantitative associée (graphite, Fe_3O_4, Fe_3C et Fe.

Une analyse semi-quantitative est réalisée en considérant la présence de quatre structures cristallines. Le pic associé au graphite correspond en réalité à une structure ordonnée dont les plans sont plus éloignés que pour le graphite pur. Les pics correspondant à la magnétite (Fe_3O_4), la cémentite (Fe_3C) et le ferα (Fe) sont également intégrés et corrigés par leur rapport I/I_c pour obtenir la proportion de chaque espèce. Les pics intégrés sont indiqués par une flèche avec la part de l'intensité totale qui leur est associée. En effet, les ratios d'intensité doivent être calculés avec les intensités du pic principal de la phase (100 %). Les intensités relatives des pics d'une même phase sont connues et permettent de remonter à l'intensité du pic principal quand celui-ci ne peut pas être intégré directement.
Il est important de noter que l'intensité absolue du pic est proportionnelle à la quantité de cristal traversée et non à la proportion dudit cristal dans l'échantillon. En effet, le pic correspondant au graphite est plus intense dans le matériau à 1000 °C bien qu'il représente une plus faible part de la matière traversée. Un matériau dense ou mieux tassé donnera des pics plus intenses, c'est pourquoi on compare les ratios d'intensités entre les différentes phases et non les intensités des pics.
Quand la température de traitement thermique augmente, les matériaux sont plus riches en fer métallique et en oxyde de fer mais moins riches en graphite et en carbure de fer. L'augmentation de la température de traitement thermique diminue donc la présence des espèces contenant du carbone et de l'azote. En effet, la DRX ne permet pas de différencier le graphite uniquement carboné avec le graphite enrichi en azote présent ici.
L'étude du pic de graphitisation à 26° permet de connaître la taille des cristallites en mesurant la largeur à mi-hauteur par la formule de Sherrer. La distance moyenne entre les plans du graphite est obtenue grâce à la position du maximum du pic. Ces deux informations sont présentées sur la Figure 3.35. La taille des cristallites de graphite augmente avec la température et la distance entre les plans diminue. Cela traduit une augmentation de l'organisation de la structure graphitique avec la température. L'augmentation de l'organisation avec la température est déjà reporté pour des matériaux non graphitisables pyrolysés à haute température [20].

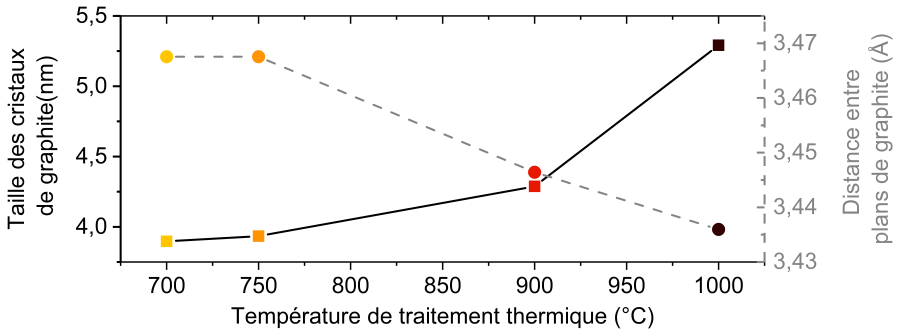


FIGURE 3.35 – Taille moyenne des cristaux de graphite calculée par la loi de Scherrer et distance entre les plans de graphite pour les cryogels de carbone azotés issus de l'hydrogel synthétisé à pH 2,1 avec 4,3 %wt de fer et un ratio M/R de 0,5 après traitement thermique à des températures comprises entre 700 et 1000 °C.

Ainsi, l'augmentation de la température diminue la quantité relative de graphite présent mais augmente son organisation.

Dans les matériaux fabriqués ici, l'étape de traitement thermique permet à la fois la graphitisation de la structure, la formation de microporosité et la formation des sites actifs dans une seule et même étape. Si c'est un avantage en terme de procédé de synthèse, c'est au détriment du contrôle de la structure carbonée formée. En effet, la présence de fer au moment de la pyrolyse conduit à une perte conséquente d'atomes d'azote qui limite la formation des défauts azotés sur lesquels les atomes de fer peuvent venir former des sites. Cependant, la formation des sites est favorisée à haute température [18]. Ainsi, il faut une température de pyrolyse suffisamment basse pour ne pas perdre trop d'azote mais suffisamment haute pour former les sites actifs. Pour le cas des matériaux étudiés ici, une température entre 750 et 850 °C permet d'obtenir le meilleur compromis.

3.4.2 Pyrolyse sous atmosphère réductrice

La littérature rapporte qu'une seconde étape de pyrolyse sous atmosphère réductrice présente des effets positifs sur la performance, la durabilité et/ou la porosité des catalyseurs [21–24]. Le processus expérimental présenté sur la Figure 3.36 est réalisé sur le matériau "4,2-4,3-bas" dont la préparation est décrite dans la partie 3.3.2. Afin de comprendre le rôle du traitement à l'ammoniac, il est réalisé sur un matériau lavé et un autre non lavé. Le lavage par traitement acide permet de retirer les espèces de fer parasites pour ne laisser que le fer sous la forme FeN_4. La poudre pyrolysée est placée dans une solution d'acide sulfurique concentrée à 3 mol/L pendant 24 h sous agitation à température ambiante (Ar-lavé). Elle est ensuite rincée et filtrée. L'échantillon dénommé Ar-NH3, correspond à un matériau pyrolysé sous atmosphère réductrice en présence de fer nanoparticulaire. L'échantillon Ar-lavé-Ar issu d'une seconde pyrolyse sous argon après lavage acide. Il permet d'observer l'effet de l'ammoniac indépendamment de l'effet du lavage acide (Ar-lavé-Ar). En effet, après lavage acide et rinçage, la surface du matériau est modifiée et un traitement thermique est nécessaire pour récupérer un état de surface identique.

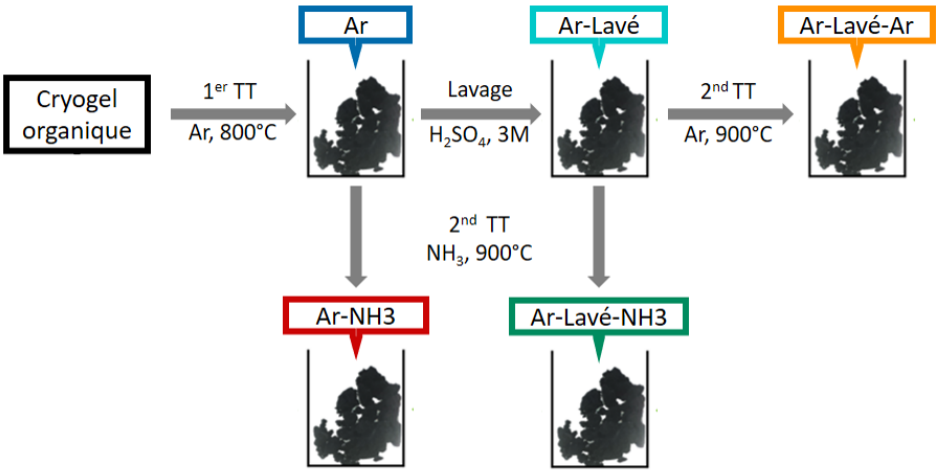


FIGURE 3.36 – Protocole de pyrolyse sous atmosphère réductrice avec et sans lavage lavage acide. Les noms utilisés pour désigner matériaux obtenus à chaque étape sont présentés.

Les propriétés catalytiques des différents matériaux ainsi obtenus sont mesurées par RDE. Les courbes de polarisation correspondantes sont reportées sur la Figure 3.37.

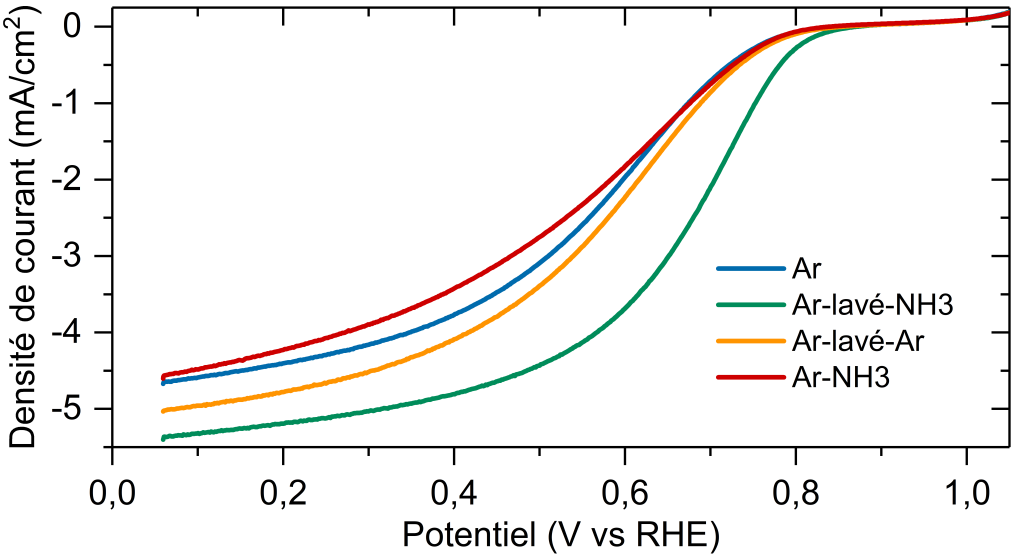
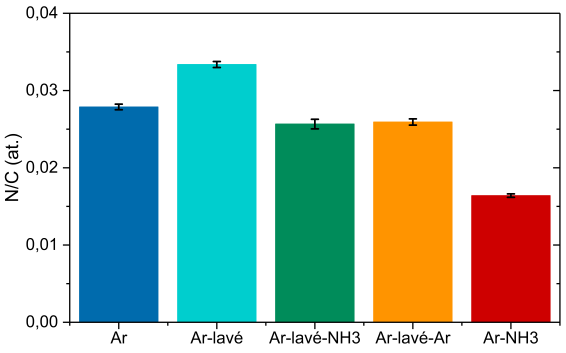
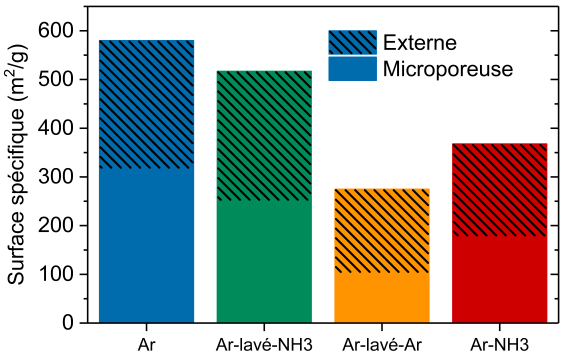


FIGURE 3.37 – Courbes de polarisation des matériaux obtenus après différentes étapes de lavage et traitements thermiques. Les courbes sont mesurées avec un électrolyte H_2SO_4 à pH=1 saturé en O_2, une rotation à 900 rpm, un chargement de $0,3\ \mathrm{mg/cm^2}$ et une vitesse de balayage de 1 mV/s.

Le traitement thermique sous ammoniac après lavage acide permet d'améliorer significativement les performances catalytiques. Le matériau Ar-lavé-NH3 présenté ici est intégré dans un assemblage membrane électrode et caractérisé dans une monocellule dans la partie 5.3. Cette amélioration n'est pas observée pour le matériau pyrolysé sous ammoniac sans étape de lavage. L'effet de la pyrolyse sous ammoniac semble compensé par un autre phénomène lorsqu'il reste du fer dans la structure. Le matériau lavé et pyrolysé sous argon a une activité inchangée. C'est cohérent avec l'hypothèse de départ qui est que les espèces de fer nanoparticulaires sont inutiles mais pas néfastes pour la catalyse.
Pour comprendre les modifications structurelles qui ont lieu lors du traitement sous ammoniac, la surface spécifique et la teneur en atome d'azote et carbone sont mesurées pour les différents matériaux et représentés sur la Figure 3.38b et la Figure 3.38a.



(a) Ratios atomiques N/C.



(b) Surfaces spécifiques externes et microporeuses obtenues par la méthode t-plot.

FIGURE 3.38 – Teneur en azote et surfaces spécifiques des matériaux obtenus après différentes étapes de lavage et de traitement thermique.

L'augmentation du ratio N/C observée pour le matériau lavé peut s'expliquer par la perte de carbone lors du lavage du carbure de fer (Fe_3C). Après une deuxième étape de pyrolyse, sous Ar ou NH_3, le ratio azote/carbone est égal à ce qui était obtenu avant le lavage. En revanche, pour le matériau pyrolysé sous ammoniac sans étape de lavage, la quantité d'azote finale est drastiquement diminuée. Il semble donc que le phénomène de déperdition d'azote avec la pyrolyse en présence de fer se produise aussi sous ammoniac avec une diminution de moitié du ratio N/C par rapport à la première pyrolyse. Dans la partie précédente il a été montré qu'en présence de fer, l'augmentation de la température de 800 °C à 900 °C conduisait à une diminution de 16 % du ratio N/C. L'effet combiné du fer et de l'ammoniac conduit à la forte perte d'azote observée ici. Cette perte d'azote pourrait compenser le gain d'activité permis par la pyrolyse sous ammoniac et donc expliquer la stagnation de l'activité par rapport au matériau d'origine.
La surface spécifique totale est diminuée après la deuxième étape de pyrolyse à 900 °C. Il est difficile d'expliquer les différences observées pour les différents matériaux en terme de surface spécifique. La perte de porosité pour le matériau non-lavé est cohérent avec la perte d'azote qui est synonyme d'une grande perte de masse et donc d'un possible effondrement de la structure. Cependant, plusieurs études rapportent une nette augmentation de la porosité avec le traitement thermique sous ammoniac [21, 24]. Pour les matériaux lavés, la seconde pyrolyse qui a lieu en l'absence de fer ne justifie pas la perte de surface spécifique.

Les diffractogrammes de poudre des matériaux sont mesurés aux différentes étapes de synthèse pour tenter d'identifier une modification de la composition du matériau après traitement à l'ammoniac. Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur la Figure 3.39.

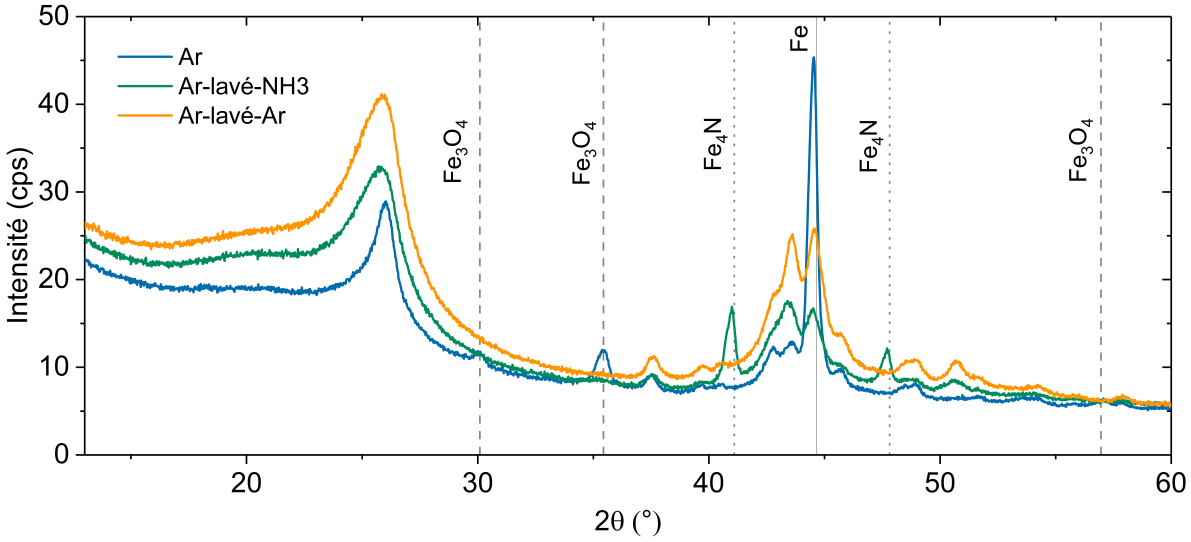


FIGURE 3.39 – Diffractogrammes de poudre des matériaux obtenus aux différentes étapes de lavage et de traitement thermique.

Une nouvelle phase est identifiée, il s'agit du nitrure de fer de formule Fe_4N. Cette phase n'est présente que sur le matériau pyrolysé sous atmosphère d'ammoniac. L'oxyde de fer Fe_3O_4 est éliminé par l'étape de pyrolyse et n'est pas reformé ensuite. En revanche, le carbure de fer n'est pas totalement éliminé ou est reformé lors de la seconde étape de traitement thermique. Le matériau directement après lavage n'a pas pu être caractérisé par DRX mais aurait permis d'élucider cette question. Suite à des lavages effectués sur d'autres matériaux, il semble que le carbure de fer soit très peu impacté par le lavage acide contrairement à l'oxyde de fer. Les pics attribués au carbone graphitisés sont élargis après la seconde étape de traitement thermique. Cela traduit un réduction de la taille des cristallites de graphite. L'étude des spectres DRX ne permet pas d'identifier de facteur favorisant l'activité du matériau, en effet, le nitrure de fer n'est pas connu comme ayant une quelconque activité catalytique.

Une seconde pyrolyse sous ammoniac après un lavage acide permet d'augmenter significativement l'activité catalytique. Cette augmentation ne s'explique ni par une augmentation de la quantité d'azote ni par une augmentation de la porosité. Un traitement thermique sous ammoniac sans étape de lavage est néfaste pour la présence d'azote et la surface spécifique mais l'activité du matériau final n'est pas significativement diminuée par rapport au matériau avec une simple pyrolyse. Une pyrolyse sous ammoniac est effectuée sur un autre matériau lavé ($4,3$ %wt de fer, M/R=1, pH=2,1). Les résultats obtenus après lavage et traitement thermique sous ammoniac et argon sont reportés sur la Figure 3.40.

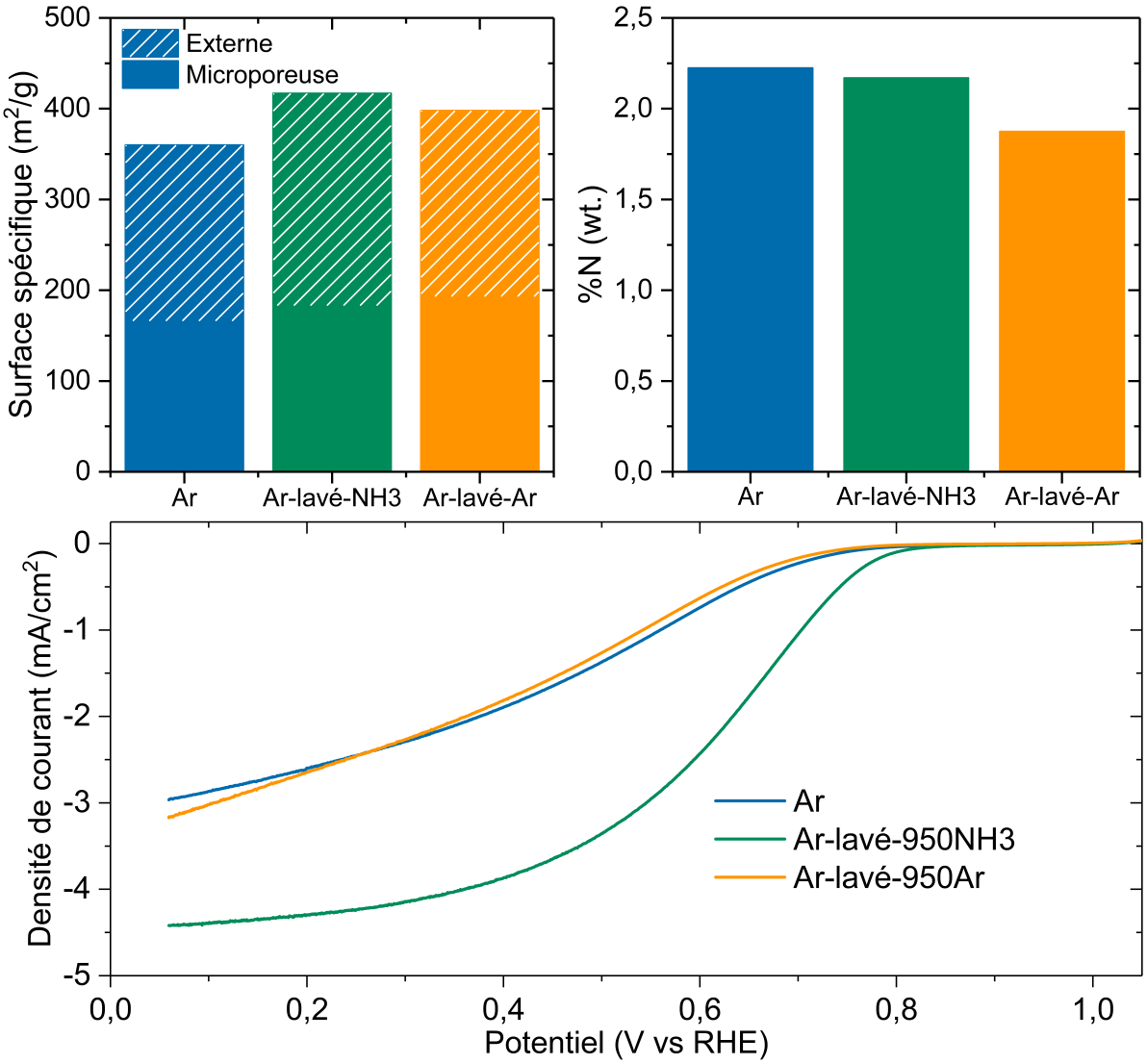


FIGURE 3.40 – Surface spécifique, composition en azote et courbes de polarisation des matériaux de la seconde série aux différentes étapes de pyrolyse.

Les résultats en terme d'activité catalytique sont similaires à ce qui est observé dans la série précédente. Le matériau initial est moins performant que dans la série précédente mais une amélioration de l'activité catalytique significative est notée pour le matériau pyrolysé sous ammoniac ($-0,1$ V à $0,4$ mA/cm^2). En revanche, la perte de surface spécifique n'est pas observée pour cette série de matériau avec une légère augmentation après les secondes pyrolyses. La concentration d'azote varie peu pour les matériaux ayant subi une seconde pyrolyse après lavage.

Cette partie a permis d'observer l'augmentation de l'activité catalytique après une étape de lavage des espèces de fer nanoparticulaires et un traitement thermique sous ammoniac. Il est difficile d'identifier la cause de cette augmentation de l'activité. Des analyses complémentaires devraient être menées pour comprendre le rôle de la pyrolyse sous atmosphère NH_3 sur l'activité catalytique. En effet, tous les leviers permettant d'expliquer les variations d'activité dans les autres parties sont constants ici.

3.5 Conclusions sur les matériaux contenant du nitrate de fer

Dans cette partie, des cryogels de carbone modifiés performants pour la catalyse de l'ORR ont été fabriqués. Une grande variété de structures carbonées ont été fabriquées et comparées pour leurs performances catalytiques. Le précurseur de fer utilisé pour la formation des sites FeN_4 conduit à une graphitisation de la structure carbonée. Cette organisation de la structure se fait au détriment de la présence d'azote. Or, il ressort de l'ensemble de ces résultats que la formation des sites actifs est favorisée par la conservation d'une grande quantité d'azote dans la structure lors du traitement thermique.

La variation du pH a permis de fabriquer des matériaux diphasiques. La dissociation des phases conduit à la formation de deux structures carbonées très différentes. Ce comportement des hydrogels en fonction du pH est décrit ici pour la première fois. La phase formée dans les premières heures de gélification présente une porosité hiérarchique qui a un intérêt particulier pour les matériaux catalytiques. De plus, ces phases présentent une grande quantité d'azote qui conduit a une activité importante des matériaux catalytiques formés.

Le rôle du traitement thermique sur la formation des sites et la graphitisation du carbone est identifié. Une température de traitement thermique entre 750 et 850 °C est suffisante pour permettre la formation des sites actifs et permet de limiter la perte d'atome d'azote.

Enfin, un traitement thermique sous atmosphère réductrice (NH_3) effectué après lavage acide a permis une forte augmentation de l'activité catalytique. Contrairement à ce qui est décrit dans la littérature, ce traitement thermique ne se traduit pas ici par une augmentation de la surface spécifique. De plus, l'augmentation de l'activité est observé uniquement quand le traitement NH_3 a lieu après une étape de lavage acide.

Bibliographie

[1] H. Tamon, H. Ishizaka, T. Araki et M. Okazaki : Control of mesoporous structure of organic and carbon aerogels. *Carbon*, 36(9):1257–1262, septembre 1998.

[2] Olivier Barbieri, Françoise Ehrburger-Dolle, Thomas P Rieker, Gérard M Pajonk, Nicolas Pinto et A Venkateswara Rao : Small-angle X-ray scattering of a new series of organic aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 285(1):109–115, juin 2001.

[3] D. Fairén-Jiménez, F. Carrasco-Marín et C. Moreno-Castilla : Porosity and surface area of monolithic carbon aerogels prepared using alkaline carbonates and organic acids as polymerization catalysts. *Carbon*, 44(11):2301–2307, septembre 2006.

[4] R. W. Pekala et D. W. Schaefer : Structure of organic aerogels. 1. Morphology and scaling. *Macromolecules*, 26(20):5487–5493, septembre 1993.

[5] Emily J. Zanto, Shaheen A. Al-Muhtaseb et James A. Ritter : Sol-Gel-Derived Carbon Aerogels and Xerogels :- Design of Experiments Approach to Materials Synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(13):3151–3162, juin 2002.

[6] Mojtaba Mirzaeian et Peter J. Hall : The control of porosity at nano scale in resorcinol formaldehyde carbon aerogels. *Journal of Materials Science*, 44(10):2705–2713, mai 2009.

[7] Tristan Asset et Plamen Atanassov : Iron-Nitrogen-Carbon Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Joule*, 4(1):33–44, janvier 2020.

[8] F. J. Maldonado-Hódar, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, Y. Hanzawa et Y. Yamada : Catalytic Graphitization of Carbon Aerogels by Transition Metals. *Langmuir*, 16(9):4367–4373, mai 2000.

[9] Abdalla Abdelwahab, Jesica Castelo-Quibén, José Vivo-Vilches, María Pérez-Cadenas, Francisco Maldonado-Hódar, Francisco Carrasco-Marín et Agustín Pérez-Cadenas : Electrodes Based on Carbon Aerogels Partially Graphitized by Doping with Transition Metals for Oxygen Reduction Reaction. *Nanomaterials*, 8(4):266, avril 2018.

[10] P. Kolla, K. Kerce, Y. Normah, J. Houk, W. Rhine, D. Dixon, Y. Zhao, H. Fong et A. Smirnova : 3D-Graphitized and Iron Modified Carbon Aerogels for Sustainable Energy Applications. *ECS Transactions*, 50(2):1277–1286, mars 2013.

[11] Donghun Kim, Niels P. Zussblatt, Hoon T. Chung, Shona M. Becwar, Piotr Zelenay et Bradley F. Chmelka : Highly Graphitic Mesoporous Fe,N-Doped Carbon Materials for Oxygen Reduction Electrochemical Catalysts. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(30):25337–25349, août 2018.

[12] A. C. Ferrari et J. Robertson : Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61(20):14095–14107, mai 2000.

[13] Pierre Lespade, André Marchand, Michel Couzi et Francis Cruege : Caracterisation de materiaux carbones par microspectrometrie Raman. *Carbon*, 22(4):375–385, janvier 1984.

[14] F. Tuinstra et J. L. Koenig : Raman Spectrum of Graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 53(3):1126–1130, août 1970.

[15] Donghui Guo, Riku Shibuya, Chisato Akiba, Shunsuke Saji, Takahiro Kondo et Junji Nakamura : Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts. *Science*, 351(6271):361–365, janvier 2016.

[16] Federico Roncaroli, Emiliano S. Dal Molin, Federico A. Viva, Mariano M. Bruno et Emilia B. Halac : Cobalt and Iron Complexes with N-heterocyclic Ligands as Pyrolysis Precursors for Oxygen Reduction Catalysts. *Electrochimica Acta*, 174:66–77, 2015.

[17] David Salinas-Torres, Alexandre F. Léonard, Vaios Stergiopoulos, Yan Busby, Jean-Jacques Pireaux et Nathalie Job : Effect of nitrogen doping on the pore texture of carbon xerogels based on resorcinol-melamine-formaldehyde precursors. *Microporous and Mesoporous Materials*, 256:190–198, janvier 2018.

[18] Jingkun Li, Li Jiao, Evan Wegener, Lynne Larochelle Richard, Ershuai Liu, Andrea Zitolo, Moulay Tahar Sougrati, Sanjeev Mukerjee, Zipeng Zhao, Yu Huang, Fan Yang, Sichen Zhong, Hui Xu, A. Jeremy Kropf, Frédéric Jaouen, Deborah J. Myers et Qingying Jia : Evolution Pathway from Iron Compounds to Fe1(II)–N4 Sites through Gas-Phase Iron during Pyrolysis. *Journal of the American Chemical Society*, 142(3):1417–1423, janvier 2020.

[19] Ying Huang, Yechuan Chen, Mingjie Xu, Tristan Asset, Peter Tieu, Albert Gili, Devashish Kulkarni, Vincent De Andrade, Francesco De Carlo, Harold S. Barnard, Andrew Doran, Dilworth Y. Parkinson, Xiaoqing Pan, Plamen Atanassov et Iryna V. Zenyuk : Catalysts by pyrolysis : Direct observation of chemical and morphological transformations leading to transition metal-nitrogen-carbon materials. *Materials Today*, mars 2021.

[20] Takashi Kyotani, Naohiro Sonobe et Akira Tomita : Formation of highly orientated graphite from polyacrylonitrile by using a two-dimensional space between montmorillonite lamellae. *Nature*, 331(6154):331–333, janvier 1988.

[21] Eric Proietti, Frédéric Jaouen, Michel Lefèvre, Nicholas Larouche, Juan Tian, Juan Herranz et Jean-Pol Dodelet : Iron-based cathode catalyst with enhanced power density in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Nature Communications*, 2:416, 2011.

[22] Ulrike I. Kramm, Michel Lefèvre, Nicholas Larouche, Dieter Schmeisser et Jean-Pol Dodelet : Correlations between Mass Activity and Physicochemical Properties of Fe/N/C Catalysts for the ORR in PEM Fuel Cell via 57Fe Mössbauer Spectroscopy and Other Techniques. *Journal of the American Chemical Society*, 136(3):978–985, janvier 2014.

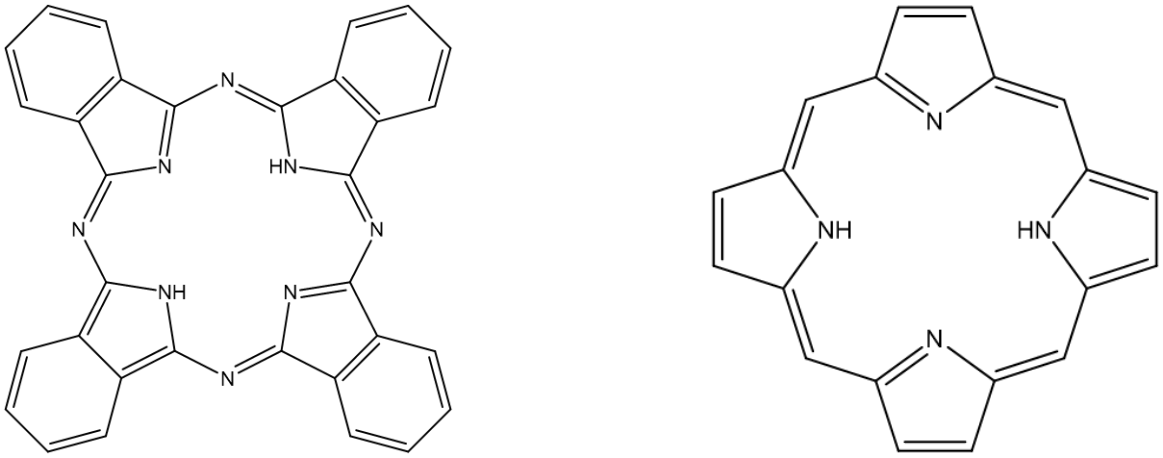
[23] Kuldeep Mamtani, Deepika Singh, Juan Tian, Jean-Marc M. Millet, Jeffrey T. Miller, Anne C. Co et Umit S. Ozkan : Evolution of N-Coordinated Iron–Carbon (FeNC) Catalysts and Their Oxygen Reduction (ORR) Performance in Acidic Media at Various Stages of Catalyst Synthesis : An Attempt at Benchmarking. *Catalysis Letters*, 146(9):1749–1770, septembre 2016.

[24] Youling Wang et Sandrine Berthon-Fabry : One-Pot Synthesis of Fe-N-Containing Carbon Aerogel for Oxygen Reduction Reaction. *Electrocatalysis*, 12(1):78–90, janvier 2021.

Chapitre 4

Catalyseurs à base de cryogels de carbone contenant des macrocycles azotés

La synthèse de cryogels de carbone à partir d'un sel de fer a permis de mettre en évidence les différents rôles du fer lors de l'étape de traitement thermique. Il apparait que la présence de fer libre lors de la pyrolyse conduit à la graphitisation de la structure qui favorise la perte d'azote au détriment de la formation des sites actifs FeN_4. Dans ce chapitre, le fer est introduit sous forme coordonnée au sein d'un macrocycles azoté. Les phtalocyanines et les porphyrines sont les deux types de macrocycle utilisés dans cette partie. La molécule la plus simple de chaque catégorie est représentée sur la Figure 4.1.



(a) Phtalocyanine. (b) Porphyrine.

FIGURE 4.1 – Structures chimiques des macrocycles azotés considérés.

Il existe une grande variétés de molécules apparentées aux porphyrines et aux phtalocyanines. Elles sont obtenues par substitution des cycles carbonés. Des métaux de transitions peuvent être coordonnés par les atomes d'azote au centre de ces macrocycles. Si du fer est utilisé, on retrouve donc une structure FeN_4 proche du site que l'on souhaite former. Les macrocycles azotés pourraient donc permettre d'optimiser la formation de sites actifs dans le matériau par l'introduction d'une structure apparentée dés la phase de gélification. Le but de cette partie est d'intégrer ces nouveaux précurseurs de fer dans les structures de cryogels présentées dans la partie précédente.

4.1 Rôle de la mélamine en présence de macrocycles azotés

L'utilisation des précurseurs macrocycliques à la place du nitrate de fer n'est pas un simple changement de précurseur de fer. En effet, les phtalocyanines de fer sont les premières structures FeN_4 a avoir été étudiées pour la catalyse de l'ORR sans platine. Ces structures ont d'abord été utilisées comme sites actifs en combinaison avec des structures carbonées (nanotubes, oxyde de graphène, noir de carbone) [1–6]. Les matériaux obtenus présentent des activités nettement inférieures aux matériaux fabriqués ensuite à partir de simples précurseurs de fer et d'azote mis en présence dans une étape de traitement thermique. Cependant, les phtalocyanines de fer présentent une activité catalytique en l'état grâce à la structure de leur cœur FeN_4. En parallèle, des mélanges carbone-phtalocyanine de fer sont traités thermiquement pour donner des matériaux avec une plus forte activité et une meilleure stabilité [7–11]. Dans tous ces cas, les précurseurs carbonés ne contiennent pas d'azote. Les macrocycles azotés sont donc couramment utilisés en tant que précurseurs à la fois d'azote et de fer. Il pourrait être attendu qu'en remplaçant le nitrate de fer par un macrocycle azoté, le site actif FeN_4 soit pré-formé et la mélamine inutile. Cette partie vise à vérifier cette hypothèse et évaluer l'intérêt pour la formation des sites actifs d'une immobilisation du fer dans un site FeN_4 avec ou sans la présence de mélamine.

4.1.1 Importance de la structure mixte résorcinol-mélamine

Le macrocycle utilisé pour cette étude est la phtalocyanine de fer (II) dont la structure est présentée sur la Figure 4.2. Deux gels sont réalisés contentant cette phtalocyanine comme seul précurseur de fer. Elle est incorporée au mélange réactionnel pour avoir une concentration massique en fer de $0,3$ %wt. Le gel RFM-Macro contient de la mélamine avec un ratio molaire Mélamine/Résorcinol de 1. Le gel RF-Macro ne contient pas de mélamine et l'azote est uniquement apporté par la structure du macrocycle. Le pH initial de ces deux matériaux est porté à 7,2 en ajoutant du carbonate de sodium. En effet, sans ajout de cette base le pH vaut 6,8 et la gélification n'est pas homogène. Après 120 h de polymérisation, deux gels monolithiques colorés en noir par la phtalocyanine sont obtenus. Ils sont séchés et pyrolysés pour être caractérisés.

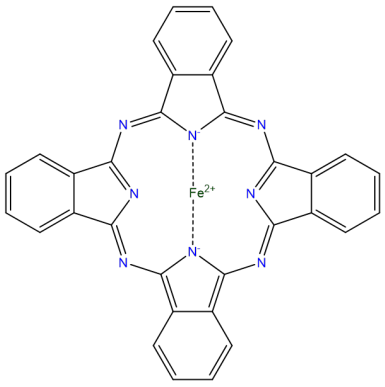


FIGURE 4.2 – Structure chimique de la phtalocyanine de fer (II) utilisée pour la synthèse de cryogels modifiés.

L'absence de mélamine dans le gel change fortement sa structure car il n'y a plus de copolymérisation entre les deux monomères. Les isothermes d'adsorption obtenues pour les deux matériaux avec et sans mélamine sont présentées sur la Figure 4.3. Les matériaux avec et sans mélamine présentent une microporosité proche qui se traduit par un saut de la courbe aux faibles pressions relatives. Aux fortes pressions relatives en revanche, deux comportements différents sont observés. Le matériau sans

mélamine présente une isotherme de type micro-mésoporeux alors que celui avec la mélamine est plutôt méso-macroporeux.

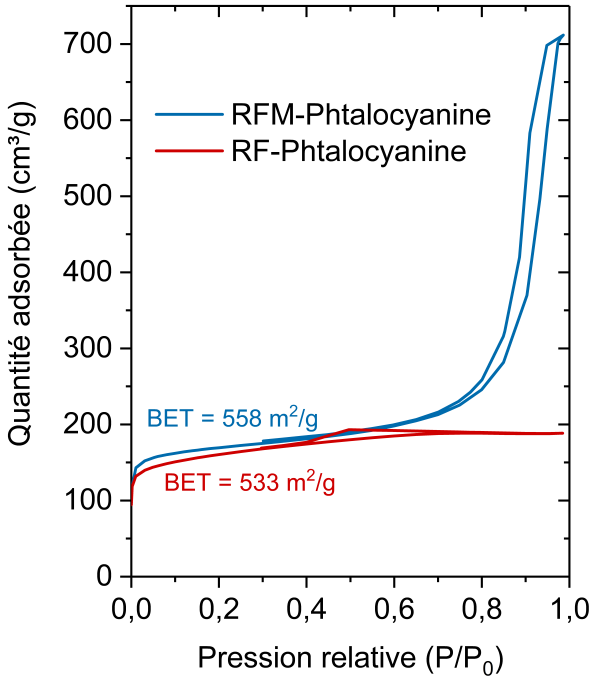


FIGURE 4.3 – Isothermes d'adsorption pour les matériaux à base de phtalocyanine de fer (II) avec ou sans présence de mélamine dans la synthèse et surface spécifique BET correspondante

Les distributions de taille de pores calculées par la méthode BJH sont représentées sur la Figure 4.4. Les volumes de pores correspondant à chaque type de porosité sont également calculés à partir des méthodes BJH (mésopores)et t-plot (micropores). Pour le matériau avec de la mélamine, la distribution de taille de pores est centrée sur 20 nm. Pour le matériau sans mélamine elle est centrée sur 4 nm ce qui correspond à une continuité de micropores et de mésopores en dessous de 4 nm. Le volume mésoporeux total est bien plus important pour le matériau avec de la mélamine.

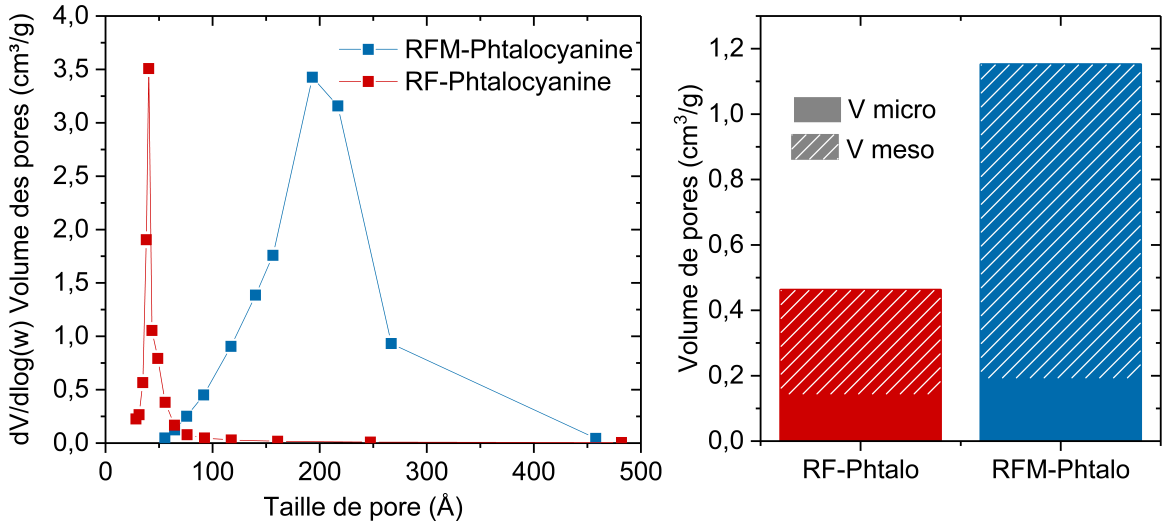


FIGURE 4.4 – Distribution de taille de pores et répartition en volumes micro, méso et macro poreux pour les matériaux à base de phtalocyanine de fer (II) avec ou sans présence de mélamine dans la synthèse

On souhaite donc évaluer l'impact de cette différence de structure observée sur l'activité catalytique et la formation des sites actifs.

4.1.2 Mode de formation des sites actifs FeN_4

Une analyse élementaire des deux matériaux avant et après pyrolyse est réalisée. Les résultats sont présentés sur la Figure 4.5. La présence de mélamine augmente nécessairement la quantité d'azote finalement introduite dans le matériau. Avant l'étape de pyrolyse, il y a beaucoup plus d'azote dans le matériau RFM-Macro que dans RF-Macro. Cependant, après l'étape de pyrolyse, le ratio N/C diminue drastiquement pour le matériau contenant de la mélamine alors qu'il est stable pour le matériau RF-Macro. Cette observation est cohérente avec l'hypothèse formulée dans la partie 3.1 selon laquelle la mélamine est en partie éliminée lors du traitement thermique. Après pyrolyse, le matériau avec de la mélamine présente 4 fois plus d'azote que celui n'en contenant pas initialement. Pour le matériau RF-Macro, le ratio N/C est inchangé ce qui laisse supposer que les sites FeN_4 sont toujours présents.

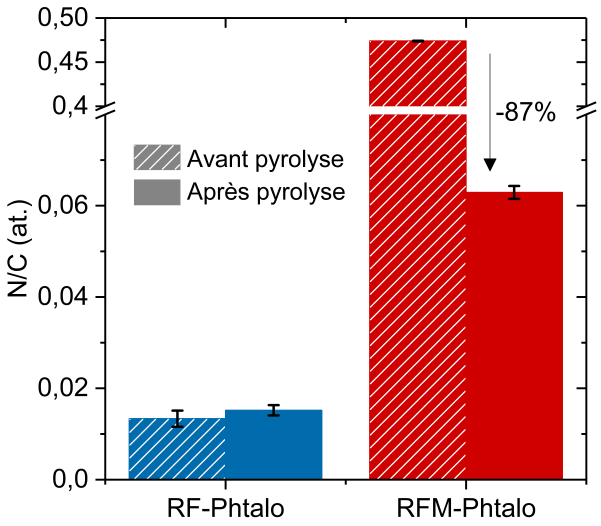


FIGURE 4.5 – Ratio atomique azote/carbone (N/C) avant et après pyrolyse pour les matériaux à base de phtalocyanine de fer (II)avec ou sans présence de mélamine dans la synthèse.

Les performances catalytiques des deux matériaux pyrolysés sont mesurées dans un système à trois électrodes et reportées sur la Figure 4.6. Pour information, la courbe de polarisation obtenue pour un matériau à base de nitrate de fer avec une teneur en fer similaire (partie 3.2.2) est aussi représentée.

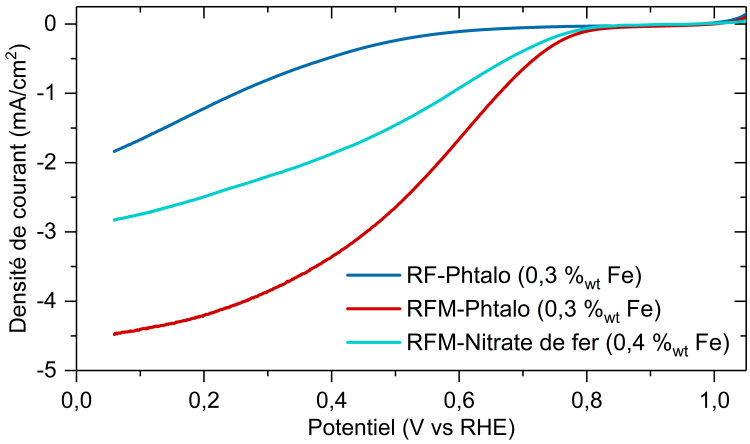


FIGURE 4.6 – Courbes de polarisation des matériaux à base de phtalocyanine de fer (II) (avec et sans mélamine) avec un chargement initial en fer de $0,3$ %wt Fe et du matériau à base de nitrate de fer avec un chargement initial en fer de $0,3$ %wt Fe. Les courbes sont mesurées avec un électrolyte H_2SO_4 à pH=1 saturé en O_2, une rotation à 900 rpm, un chargement de $0,3$ mg/cm^2 et une vitesse de balayage de 1 mV/s.

Il apparait que le matériau avec de la mélamine présente une activité nettement plus importante que le matériau sans mélamine. Pour le matériau RF-phtalo, le potentiel nécessaire à avoir une densité de courant de $0,1$ mA/cm^2 est de $0,61$ VvsRHE. Cela indique une très faible quantité de sites actifs ou des sites très peu actifs. Les matériaux RFM-phtalo et RFM-Nitrate de fer atteigne cette densité de courant à $0,80$ VvsRHE et $0,78$ VvsRHE respectivement. Le matériau RFM-phtalo est plus performant que le matériau RFM-nitrate particulièrement au faibles valeurs de potentiel. En effet, pour le matériau RFM-nitrate le courant est rapidement limité par la diffusion. Le matériau RFM-phtalo présenté ici est intégré dans un assemblage membrane électrode et caractérisé dans une monocellule dans la partie 5.3.

La présence de sites FeN_4 dés l'étape de synthèse ne suffit donc pas à former un matériau actif pour l'ORR. En revanche, le matériau contenant de la mélamine présente une meilleure activité, un plus grand nombre de sites actifs est formé. Les deux matériaux contiennent la même quantité de phtalocyanine initiale mais la quantité de sites actifs formése est modifiée. On en déduit que la formation des sites actifs ne correspond pas à une simple graphitisation de la structure organique qui entoure le site FeN_4 de la phtalocyanine. Si cela avait été le cas, les deux matériaux auraient des activités du même ordre de grandeur. Les phtalocyanines ont été les premières structures Fe-N-C identifiées comme des sites actifs potentiels pour la catalyse de l'ORR. L'étape de traitement thermique est alors décrite comme une stabilisation de la structure [12, 13]. Ici, il semble qu'un phénomène plus complexe se produise. La présence d'azote dans la structure carbonée favorise la formation de sites actifs. On considère ici que l'activité observée n'est due qu'à des sites de type FeN_4. Puisque les sites ne sont pas directement issus de la structure de la phtalocyanine, celle ci doit libérer l'atome de fer en son centre pour former d'autres structures FeN_4. Ces nouvelles structures sont plus actives pour la catalyse de l'ORR que les simples phtalocyanines de fer.

Il semble ici que le macrocycle azoté est d'abord dégradé pour libérer le fer qui forme ensuite des sites FeN_4 dans la structure carbonée. Ce résultat est en accord avec les mécanismes de formation de sites lors de la pyrolyse élucidés pour les matériaux à base de Metal Organic Frameworks [14]. Dans cette étude, il est montré que durant la pyrolyse il y a d'abord une formation de défauts N_4 dans la structure avant une introduction du fer par dépôt chimique suite à l'évaporation du fer. Dans le cas du matériau

sans mélamine, il n'y a pas de défauts N_4 formés ce qui empêche la formation des sites.
Les deux matériaux sont fabriqués avec un taux massique de fer assez faible de $0,3$ %wt. Avec le nitrate de fer, à $0,4$ %wt (RFM-Nitrate) on observait une structure de carbone avec un partie amorphe et une partie graphitisée. Les diffractogrammes de poudres enregistrés pour les deux matériaux avec de la phtalocyanine de fer et le matériau à base de nitrate de fer sont représentés Figure 4.7.

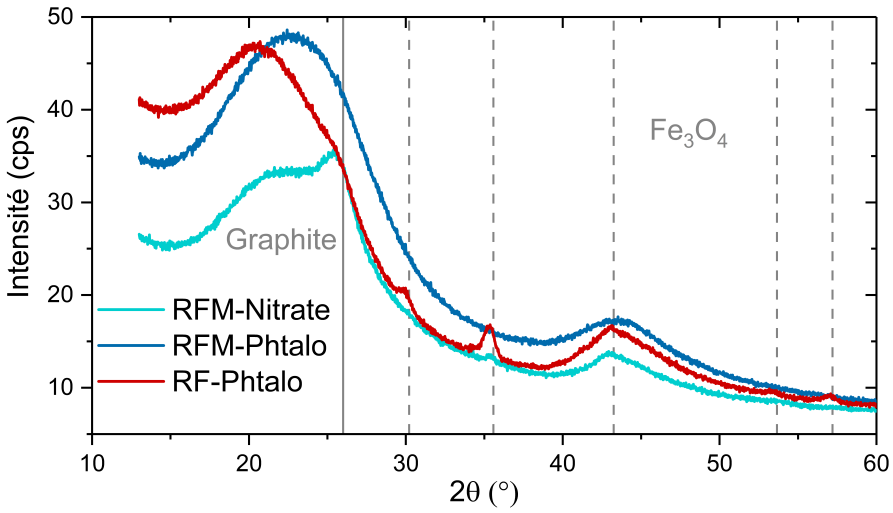


FIGURE 4.7 – Diffractogrammes de poudre pour les matériaux à base de phtalocyanine de fer (II) ($0,3$ %wt Fe) avec ou sans présence de mélamine et du matériau à base de nitrate de fer ($0,4$ %wt Fe)

Le matériau avec de la mélamine ne présente pas de pic de graphitisation avec un diffractogramme identique à ce qui est obtenu pour un matériau sans fer. Cela indique que le fer libéré n'a pas permis de catalyser la graphitisation de la structure. C'est une différence de structure majeure avec les matériaux à base de nitrate de fer pour lesquels une partie du carbone est toujours graphitisé. Pour le matériau préparé sans mélamine on observe un épaulement dans la zone de graphitisation qui est accompagné des pics caractéristiques de l'oxyde de fer Fe_3O_4. Dans ce cas, une partie du fer est libérée dans la structure et permet la graphitisation. Le déficit de site azoté permettant de former les sites actifs dans le cas de ce matériau pourrait conduire à la formation d'oxyde de fer. Les bosses attribuées au carbone amorphes présentes sur les deux diffractogrammes ne sont pas centrées au même endroit ce qui montre une différence d'organisation de ces deux structures due à la présence ou non de mélamine dans le gel comme démontré pour les matériaux sans fer dans la partie 3.1.1.

De cette partie, il est établi que la présence de mélamine, lors de la synthèse, est très importante pour former des sites actifs. En effet, lors de l'étape de traitement thermique, la phthaloycanine de fer est dégradée et libère un atome de fer dans l'enceinte du matériau. En présence de mélamine, des défauts N_4 sont formés en parallèle et peuvent accueillir les atomes de fer formant des sites actifs pour l'ORR. En l'absence de sites N_4, le fer forme des nanoparticules et permet une graphitisation partielle de la structure. Si les surfaces spécifiques sont semblables pour les deux matériaux, la distribution de taille de pores est très différente avec des mésopores plus grands et plus nombreux pour le matériau contenant de la mélamine. Cette porosité avantageuse associée à une bonne densité de sites actifs permet d'obtenir un matériau aux propriétés catalytiques intéressantes.
La partie suivante vise à identifier les leviers d'amélioration de l'activité catalytique des matériaux fabriqués à partir de phtalocyanine de fer (II). Pour cela, la quantité de macrocycle introduite et le temps de gélification sont étudiés.

4.2 Optimisation de l'activité catalytique

La phtalocyanine de fer (II) est utilisée comme précurseur de fer avantageux pour la formation des sites FeN_4. Parmi les différents matériaux fabriqués à partir de phtalocyanine de fer (II), plusieurs temps de gélification sont utilisés. Un exemple de l'évolution de l'activité catalytique en fonction du temps de gel est reporté sur la Figure 4.8. Pour toutes les compositions de gel, l'activité catalytique augmente avec le temps de gélification. Les différents matériaux sont a priori de composition identique mais leur surface spécifique augmente avec le temps de polymérisation. Ainsi, un plus grand nombre de sites actifs est accessible ce qui augmente l'activité catalytique mesurée par RDE.

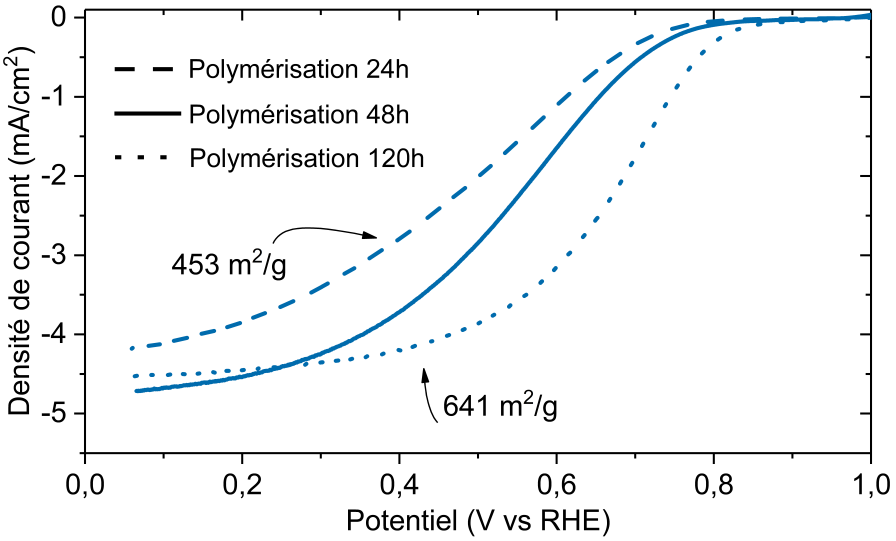


FIGURE 4.8 – Courbes de polarisation des matériaux à base de phtalocyanine de fer (II) (0,6 %wt de fer pour des temps de gélification de 24h, 48h et 120h. Les courbes sont mesurées avec un électrolyte H_2SO_4 à pH=1 saturé en O_2,une rotation à 900 rpm, un chargement de $0,3$ mg/cm^2 et une vitesse de balayage de 1 mV/s.

Cette étude de l'impact du temps de gélification pourrait être approfondie pour vérifier que la variation d'activité s'explique uniquement par l'augmentation de la surface spécifique. En effet, il est envisageable que le du taux de réticulation du polymère qui augmente avec le temps de gélification conduise à une modification de l'intégration des atomes d'azote dans la structure.
Afin d'augmenter la densité de site actif formés, plusieurs concentrations initiales en phtalocyanine sont utilisées. Dans cette étude, deux séries de matériaux sont préparées à base de phtalocyanine de fer (II). Les concentrations utilisées sont différentes pour les deux séries qui sont préparées avec des temps de polymérisation de 120 h et 48 h respectivement. Tous les matériaux présentés sont issus d'hydrogels préparés avec les paramètres suivants : M/R = 1, F/(M+R) = 2, $\%sol$ = 3%, pH = 7,2. Les combinaisons de composition et temps de gélification réalisées sont présentées dans le Tableau 4.1.

TABLEAU 4.1 – Composition des matériaux fabriqués à partir de différentes concentration de phtalocyanine de fer (II).

	0,0 wt% Fe	0,3 wt% Fe	0,6 wt% Fe	0,9 wt% Fe	1,1 wt% Fe
48h	✗	✗	✓	✓	✓
120h	✓	✓	✓	✗	✓

Les matériaux avec différentes quantités de phtalocyanine sont caractérisés en terme de structure,

de composition et d'activité catalytique.

4.2.1 Effet de la quantité de macrocycle sur la structure carbonée

Seuls les matériaux polymérisés 120 h ont été caractérisés en terme de porosité et d'état de graphitisation.

Les poudres catalytiques sont caractérisées par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes obtenus sont reportés sur la Figure 4.9. Les matériaux contenant moins de 1,1 %wt de fer présentent un diffractogramme identique à celui obtenu pour un matériau sans fer. En effet, les pics spécifiques aux phases graphitiques et aux nanoparticules de fer ne sont pas présents. En revanche, pour le matériau avec 1,1 %wt de fer un épaulement est présent vers 2θ =26° attestant de la présence de phases graphitisées. De plus, on note la présence des pics correspondants à l'oxyde de fer (II/III) et au fer métallique. Ainsi, dans le cas du matériau fortement chargé en phtalocyanine, une partie du fer libéré permet la graphitisation du carbone. Il est important de noter que la diffraction de rayons X ne permet pas de visualiser les cristallites de moins de 2 nm ou les phases représentant moins de 1 %vol [15, 16]. Il est donc possible que dans les autres matériaux, une partie du fer soit également libérée et participe à la graphitisation du carbone mais de façon moindre. Cependant, cette observation corrobore l'hypothèse faite précédemment que la phatlocyanine est dégradée et le fer libéré pour former des sites actifs FeN_4.

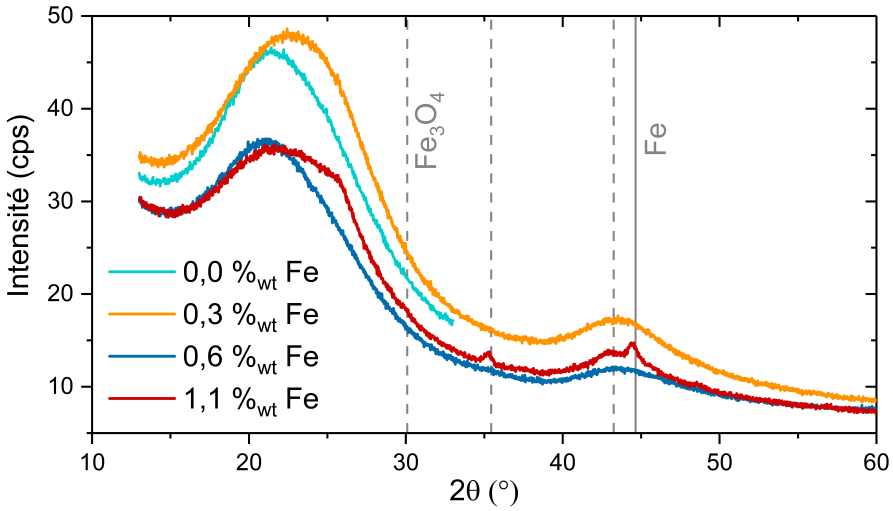


FIGURE 4.9 – Diffractogrammes RX des matériaux à base de phtalocyanine de fer (II) pour différentes teneurs en fer.

Les surfaces spécifiques des matériaux sont quantifiées par adsorption d'azote. Les valeurs obtenues sont reportées sur la Figure 4.10. Pour les faibles quantités de phtalocyanine, la surface spécifique est équivalente à ce qui est obtenu pour le matériau sans macrocycle préparé au même pH de 7,2. En revanche, elle chute fortement pour le matériau le plus riche en phtalocyanine. Ces matériaux possèdent une surface spécifique équivalente à celle des matériaux préparés à pH 3,3 dans les parties 3.1.2 et 3.2.2.

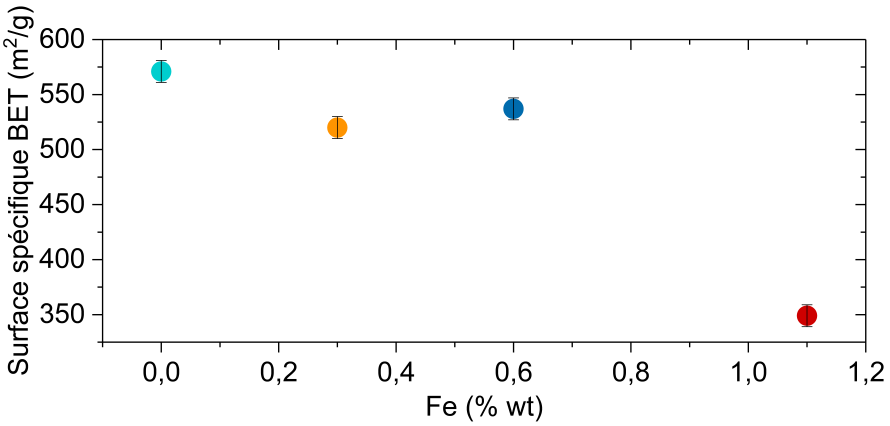


FIGURE 4.10 – Surface spécifique BET en fonction de la quantité de fer introduite pour des matériaux fabriqués avec de la phtalocyanine de fer (II).

4.2.2 Influence de la quantité de macrocycle sur les performances

L'activité catalytique des matériaux synthétisés est mesurée dans un système RDE en électrolyte liquide. Les courbes de polarisation sont représentées sur la Figure 4.11.

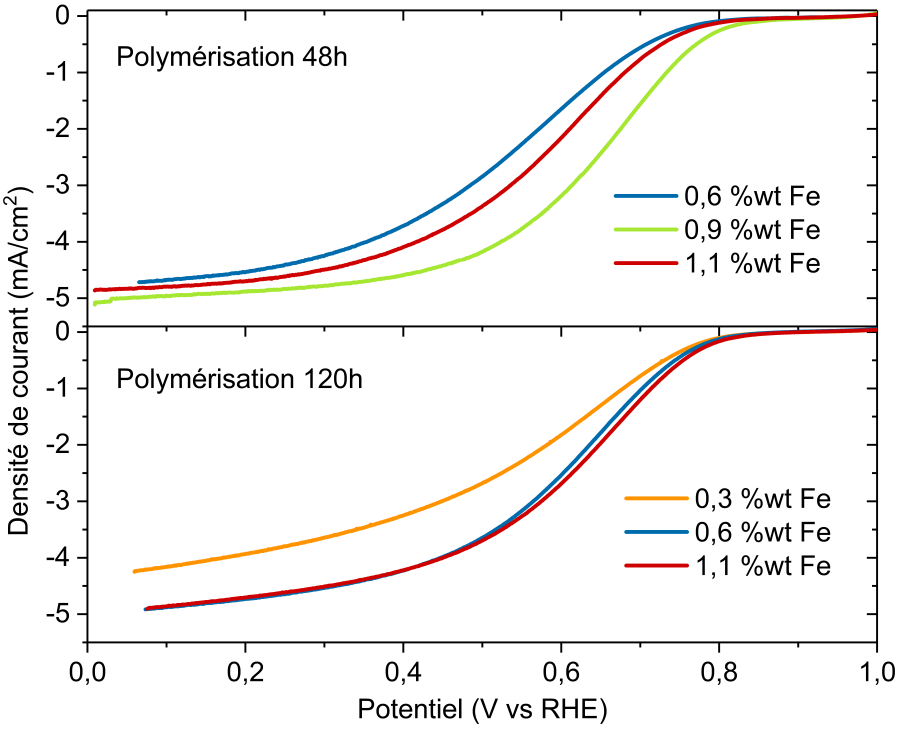


FIGURE 4.11 – Courbes de polarisation des matériaux à base de phtalocyanine de fer (II) en fonction du chargement pour des temps de gélification de 48 h et 120 h. Les courbes sont mesurées avec un électrolyte H_2SO_4 à pH=1 saturé en O_2, une rotation à 900 rpm, un chargement de $0,3\ mg/cm^2$ et une vitesse de balayage de 1 mV/s.

Pour les faibles temps de polymérisation, on observe une augmentation de l'activité quand la concentration de phtalocyanine augmente de $0,6$ à $0,9$ %wt de fer. L'activité baisse ensuite pour le matériau avec $1,1$ %wt de fer. Pour les matériaux avec une polymérisation de 120 h le matériau avec $0,9$ %wt de fer n'a pas été fabriqué. Les matériaux avec $0,6$ et $1,1$ %wt de fer ont des activités similaires. Ce résultat ne contre-dit pas ce qui a été obtenu pour l'autre série avec un maximum

d'activité attendu vers 0,9 %wt de fer. Il semble donc qu'il n'est pas possible d'augmenter indéfiniment la quantité de phtalocyanine pour augmenter l'activité catalytique obtenue.
Il est intéressant de noter que les matériaux les plus chargés en phtalocyanine ne présentent pas de limitations liées à la diffusion de l'oxygène dans l'électrode. Or, ils ont des surfaces spécifiques proches des matériaux à base de nitrate de fer dont l'activité était limitée par la diffusion. Le nombre de sites actifs directement accessibles dans les matériaux à base de phtalocyanine de fer est donc suffisant pour atteindre la limite de diffusion imposée par la rotation de l'électrode ($4,7$ mA/cm^2).
Les teneurs en carbone, azote et hydrogène des matériaux sont quantifiées par analyse élémentaire avant et après traitement thermique. Les résultats exprimés en ratio atomique azote/carbone sont reportés sur la Figure 4.12.

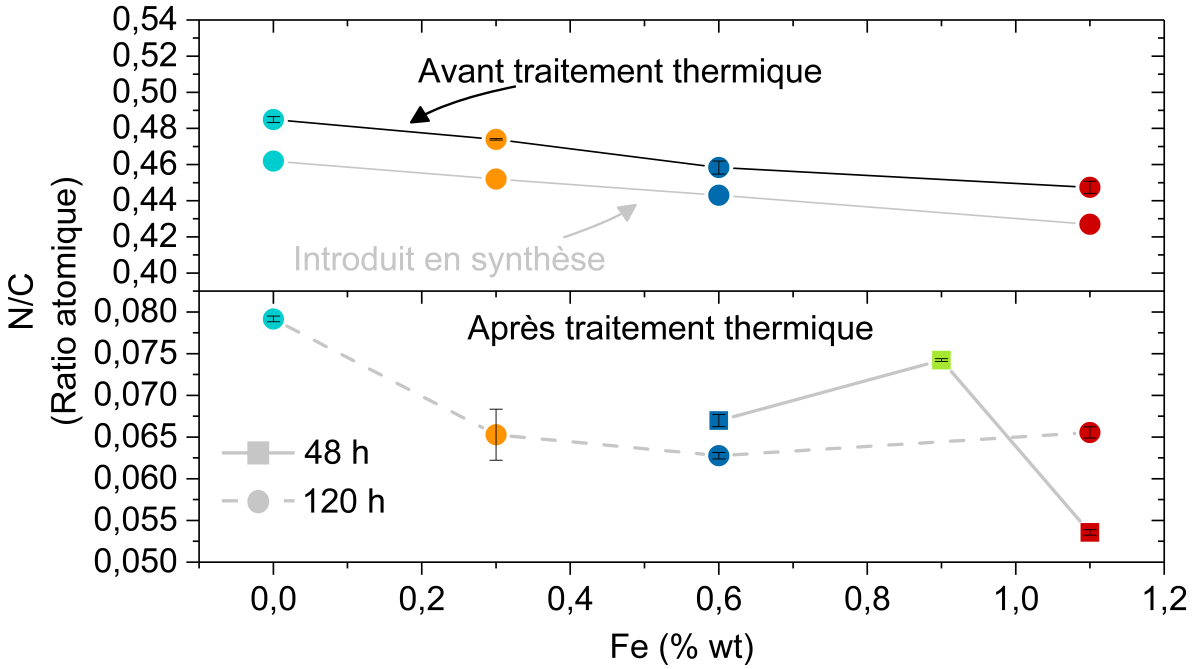


FIGURE 4.12 – Ratio atomique azote/carbone avant et après pyrolyse pour des matériaux à base de phtalocyanine de fer (II) pour différentes teneurs en fer.

Les ratios N/C introduits en synthèse diminuent avec la quantité de phtalocyanine. En effet, la phtalocyanine de fer (II) contient plus de carbone que d'azote. La tendance est respectée pour les matériaux gélifiés avant pyrolyse. Après traitement thermique, une grande partie de l'azote est éliminé pour tous les matériaux. Cependant, les compositions relatives des différents matériaux ne sont pas proportionnelles aux quantités initialement présentes. Le matériau contenant 0,9 %wt de fer est le plus riche en azote. Ce résultat est surprenant car dans les parties précédente il a été montré que les matériaux les plus riches en fer sont les plus appauvris en azote en association avec une plus forte graphitisation des structures. Cependant, la richesse en azote de ce matériau est cohérente avec sa bonne activité mesurée par RDE.
L'augmentation de la quantité de phtalocyanine incorporée en synthèse permet d'augmenter l'activité du matériau. Cependant, au delà de 1% de fer en masse, une partie du fer est libéré dans la structure carbonée et contribue à sa graphitisation. Cette graphitisation limite la quantité d'atome d'azote dans le squelette carboné et réduit le nombre de sites actifs formés.
La phtalocyanine de fer (II) permet d'apporter du fer au moment de la pyrolyse sans que celui ci ne modifie la structure carbonée.

4.3 Comparaison de l'effet de différents macrocycles azotés de fer sur l'activité catalytique

Après avoir établi l'intérêt de l'utilisation de la phtalocyanine de fer (II) pour l'activité catalytique des matériaux. Cette partie vise à évaluer l'impact de l'utilisation d'autres structures macrocycliques sur la formation des sites actifs.

4.3.1 Choix des macrocycles utilisés

Différents macrocycles azotés de fer sont utilisés comme précurseur lors de la synthèse de cryogel. Les phtalocyanines et les porphyrines sont deux familles de macrocycles azotés pouvant coordonner un atome de fer. Les macrocycles choisis pour cette étude sont représentés sur la Figure 4.13. Ces composés sont disponibles commercialement sur le site Sigma-Aldrich. Cependant, les porphyrines Porph2 et Porph3 sont vendues en très petites quantités (100 mg). Cette limitation a conduit à utiliser des chargement en macrocycle faibles (0,3 %wt de fer). Les noms complets des composés sont répertoriés dans le Tableau 4.2. La phtalocyanine "Phtalo2" est soluble dans l'eau grâce à la présence de groupements sulfonés. Toutes les autres sont insolubles et les synthèses doivent donc être réalisées sous agitation magnétique.

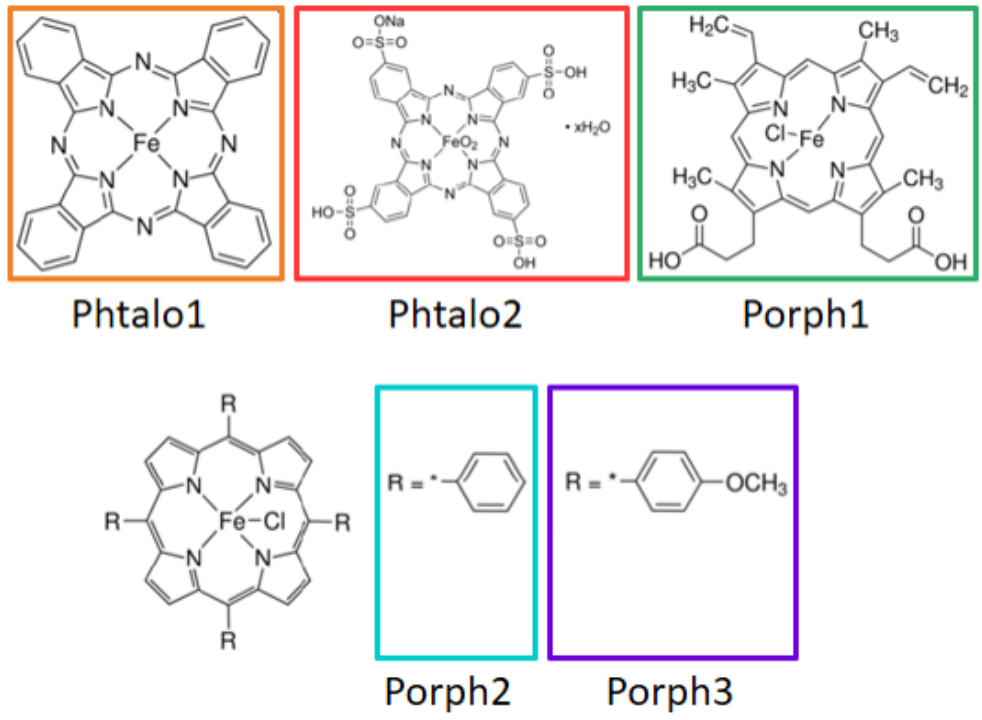


FIGURE 4.13 – Macrocycles utilisés comme précurseurs de fer.

TABLEAU 4.2 – Composés macrocycliques utilisés comme précurseurs de fer.

Nom	N° CAS	Formule	Désignation
phtalocyanine de fer (II)	132-16-1	$C_{32}H_{16}FeN_8$	Phtalo1
phtalocyanine de fer (III) tetrasulfonée	non référencé	$C_{32}H_{15}FeN_8O_{14}S_4Na$	Phtalo2
hème de chlorure de fer (III)	16009-13-5	$C_{34}H_{32}ClFeN_4O_4$	Porph1
tetraphenyl-porphyrine de chlorure de fer(III)	16456-81-8	$C_{44}H_{28}ClFeN_4$	Porph2
tetrakis(4-methoxyphenyl)-porphyrine de chlorure de fer(III)	36995-20-7	$C_{48}H_{36}ClFeN_4O_4$	Porph3

Il a été montré dans les parties précédentes que même avec des précurseurs de fer à la structure proche du site actif visé, le site actif se forme en deux étapes. Dans la première, des défauts N_4 sont formés dans les plans de graphite. Dans la deuxième étape, le fer issu du macrocycle se place au centre pour former un site FeN_4. Ainsi, la variété de macrocycles utilisés peut permettre de modifier la chronologie de libération du fer par rapport à la formation des sites azotés. Afin de connaître la dégradation de chacun des macrocycles avec la température, une analyse thermo-gravimétrique est réalisée sur les macrocycles seuls. Cette analyse est reportée sur la Figure 4.14. Pour comparaison, l'analyse thermo-gravimétrique du cryogel sans macrocycle est également donnée.

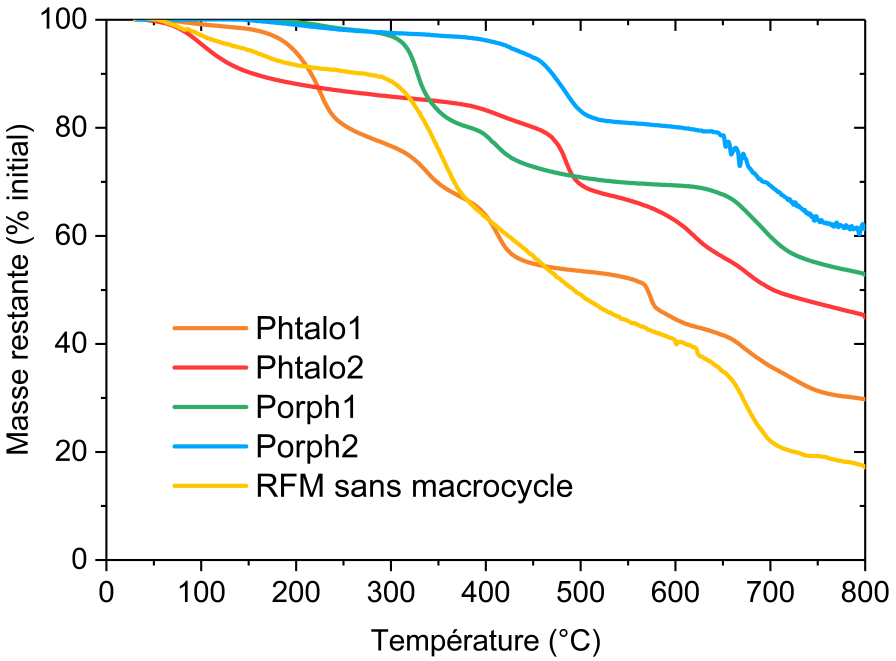


FIGURE 4.14 – Analyse Thermo-Gravimétrique des macrocycles utilisés seuls et du cryogel sec non pyrolysé sans macrocycles. La montée en température est effectuée sous atmosphère d'argon avec une rampe de 10 °C/min.

Les étapes de dégradation des macrocycles ont lieu à des températures très différentes pour tous les composés étudiés. Ainsi, il est probable que le fer soit libéré dans la structure à différentes températures. A 800 °C, les macrocycles ont perdu entre 40 et 70 % de leur masse initiale. Le fer coordonné dans ces structures représente entre 5 et 10 % de la masse totale selon le macrocycle considéré. Ainsi, lors de la pyrolyse à 800 °C, les macrocycles sont tous dans un été de dégradation différent. Une étude plus poussée de la dégradation des composés macrocycliques pourrait être menée pour déterminer la chronologie de la libération du fer pour chacune des molécules.

Le cryogel sans fer subit une perte de masse lente jusqu'à 300 °C puis une plus brutale jusqu'à 800 °C avec des ruptures de pente à 380 et 650 °C.
Une étude plus précise de la transformation du cryogel organique en cryogel de carbone pourrait permettre de rationaliser la formation des défauts N_4 lors de l'étape de traitement thermique. En effet, le système étudié ici présente de nombreux paramètres qui influent sur l'état de graphitisation du matériau et la quantité d'azote effectivement incorporée. Une identification précise des phénomènes successifs lors de la pyrolyse d'un cryogel organique pourrait permettre de rationaliser l'utilisation d'un macrocycle en particulier.

4.3.2 Effets sur l'activité catalytique

Les macrocycles considérés dans la partie précédente sont intégrés dans des cryogels modifiés. Les cryogels préparés sont polymérisés pendant 24 h. Les matériaux sont préparés avec un ratio M/R=1 et une concentration en macrocycle permettant d'avoir $0,3$ %wt de fer. Le macrocycle phtalo2 est soluble dans l'eau et colore en bleu le gel formé. Pour tous les autres macrocycles, la poudre insoluble est dispersée au sein du gel grâce à l'agitation continue durant la synthèse. Les gels obtenus sont séchés et pyrolysés sous argon. Les matériaux obtenus sont caractérisés pour leurs performances catalytiques dans un système à trois électrodes. Les courbes de polarisation obtenues sont représentées sur la Figure 4.15.

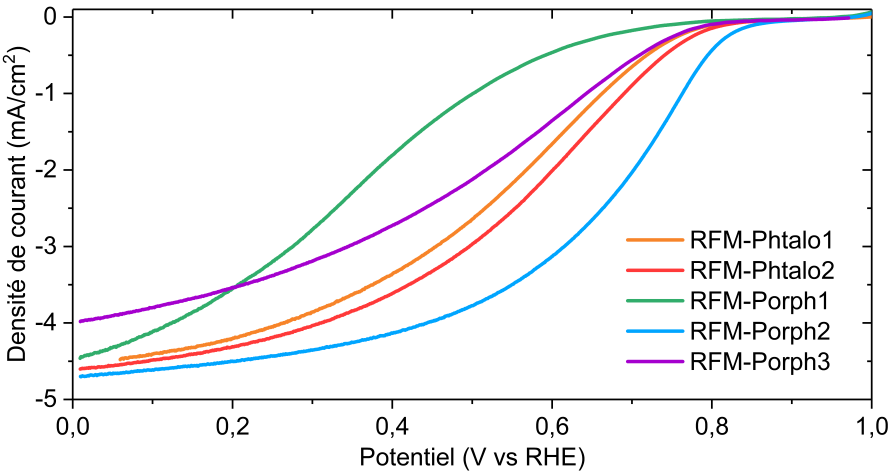


FIGURE 4.15 – Courbes de polarisation des matériaux pour différents macrocycles avec un chargement de $0,3$ %wt en fer. Les courbes sont mesurées avec un électrolyte H_2SO_4 à pH=1 saturé en O_2,une rotation à 900 rpm, un chargement de $0,3$ mg/cm^2 et une vitesse de balayage de 1 mV/s.

Le matériau le plus performant contient le macrocycle Porph2. Dans la zone d'activation de la courbe de polarisation (densité de courant inférieure à 1 mA/cm^2), ce matériau présente une activité nettement supérieure à tous les autres. Cela traduit une grande densité de sites actifs ou des sites particulièrement actifs pour ce matériau. Il est intéressant de noter la grande différence d'activité entre ce matériau et le matériau issu de Porph1 ($+0,11$ V à $0,1$ mA/cm^2). Ainsi, les bonnes performances du matériau Porph2 ne peuvent pas être associé à la structure des porphyrines. Le matériau issu du macrocycle soluble Phtalo2 ne présente pas une activité significativement améliorée par rapport aux autres. L'incorporation des macrocycles dans la structure du gel ne semble donc pas limitante pour la formation des sites actifs.
La composition des matériaux en azote et carbone est mesurée par analyse élémentaire. Le ratio atomique N/C correspondant est présenté sur la Figure 4.16.

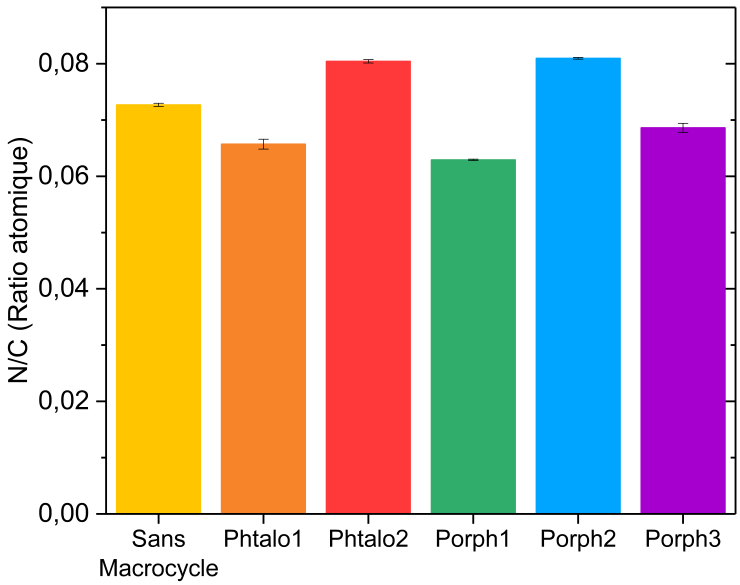


FIGURE 4.16 – Ratio atomique azote/carbone des matériaux en fonction du macrocycle utilisé et comparaison avec le matériau sans macrocycle.

Les matériaux fabriqués à partir de Phtalo2 et Porph2 se distinguent par une plus grande quantité d'azote intégrée. Ce sont également les matériaux les plus performants pour la catalyse de l'ORR. Ainsi, le macrocycle utilisé influence la quantité d'azote intégrée à la structure de et cela a des conséquences directes sur la présence des sites actifs. Les surfaces spécifiques BET des matériaux fabriqués sont mesurées et reportées sur la Figure 4.17.

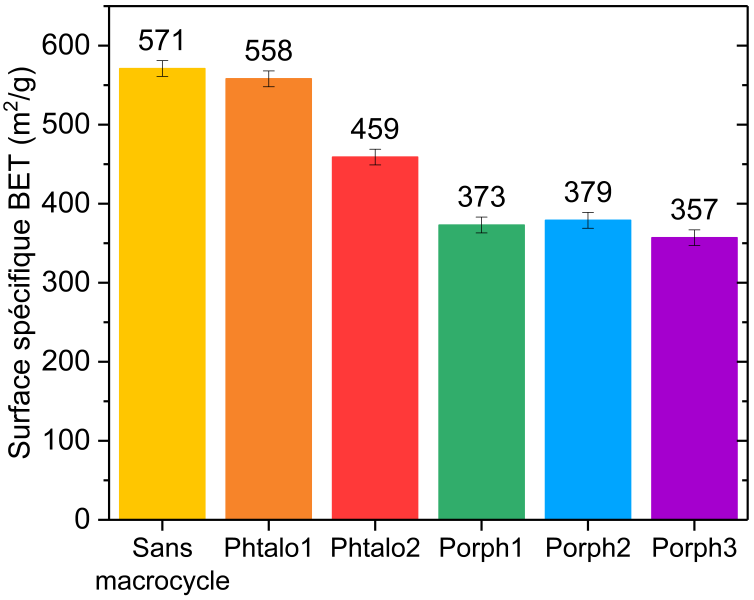


FIGURE 4.17 – Surface spécifique BET en fonction du macrocycle utilisé avec un chargement en fer de 0,3 %wt en fer.

Le macrocycle Phtalo1 a une surface spécifique proche du matériau sans précurseur macrocyclique. En revanche, les matériaux contenant des porphyrines présentent tous des surfaces spécifiques faibles (moins de 400 m^2/g).

Ces résultats semblent prouver que les macrocycles jouent un rôle sur la structure de cryogel obte-

nue. En première intuition, il aurait pu être attendu des structures similaires pour tous les matériaux quel que soit le macrocycle utilisé. En effet, elles sont toutes insolubles sauf la Phtalo2. De plus, elles n'entraînent pas de modification du pH qui aurait pu expliquer une gélification différente et donc une surface spécifique modifiée. Les surfaces spécifiques obtenues pour les porphyrines sont proches de celles des matériaux préparés à pH 3 dans les chapitres précédents. Cependant, leurs activités sont largement supérieures grâce à une bonne densité de sites directement accessibles.
Les différences de porosité et d'activité mesurées lorsque le macrocycle est formé prouvent qu'il existe des interactions entre les macrocycles et la structure carbonée lors du traitement thermique. Ces interactions dépendent de l'environnement du fer dans la molécules et sont plus ou moins favorables à la formation de sites actifs.

4.4 Conclusions sur l'effet de la nature du précurseur de fer : Nitrate vs Macrocycles

Afin de comparer les matériaux obtenus dans les chapitres 3 et 4, une représentation synthétique est proposée Figure 4.18. L'activité est représentée par le potentiel nécessaire pour atteindre une densité de courant de $0,1$ mA/cm^2 en système à trois électrodes. Le ratio N/C en ordonnées permet de comparer les teneurs en azote des différents matériaux.

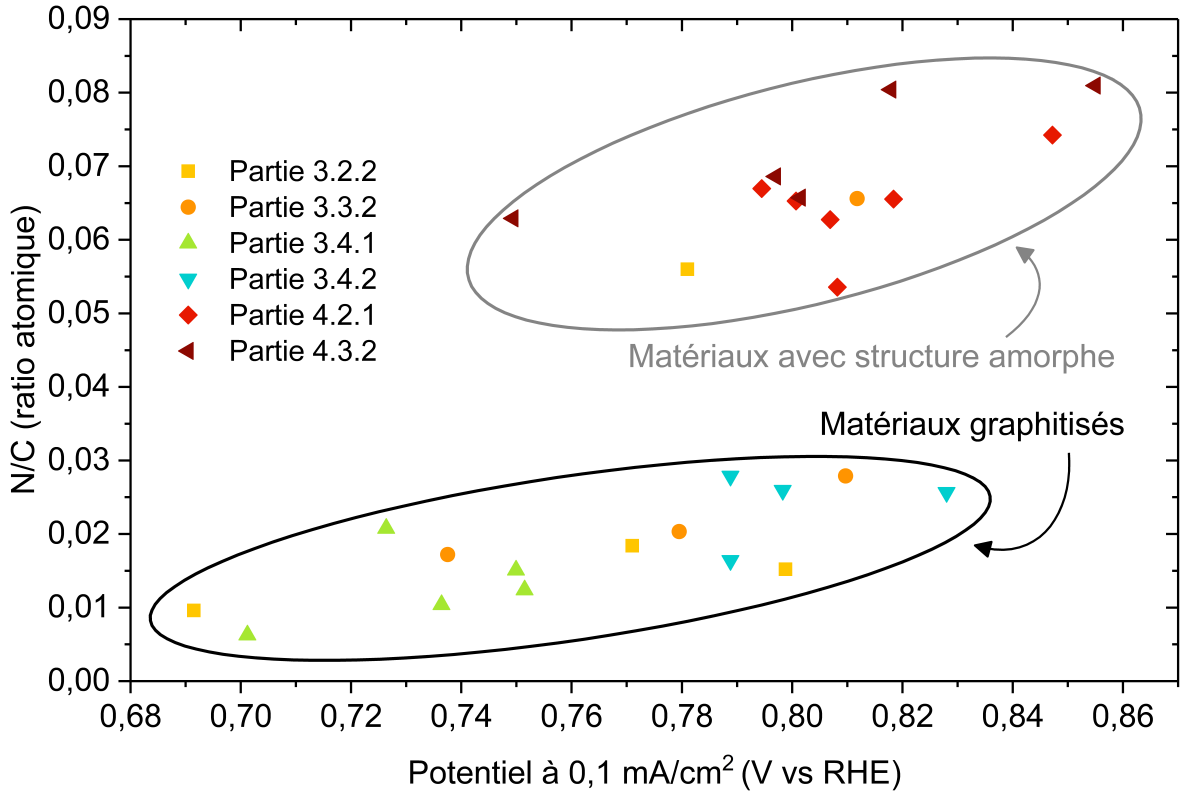


FIGURE 4.18 – Ratio atomique N/C en fonction de la performance électrochimique exprimée en potentiel nécessaire à atteindre $0,1$ mA/cm^2 pour les différentes séries de cryogels carbonés contenant de l'azote et du fer issus de différentes sources. Pour tous les matériaux présentés ici, le ratio M/R vaut 1 et le pH de synthèse est inférieur à 8.

Pour chaque série de matériaux présentés, l'augmentation de la quantité d'azote a permis une augmentation de l'activité catalytique. Cette tendance est vérifiée ici pour l'ensemble des matériaux

indépendamment de la source de fer utilisée. Cependant, une seconde tendance se dégage. La représentation en nuage de points permet de mettre en évidence deux populations de matériaux. La zone délimitée pour des ratios N/C en dessous de 0,03 regroupe les matériaux pour lesquels le carbone est majoritairement graphitisé. Dans l'autre zone, avec des ratio N/C au delà de 0,05 on retrouve les matériaux avec une grande proportion de carbone amorphe. Il est important de noter que pour des densités de courant de $0,1$ mA/cm^2, la diffusion de l'oxygène dans la couche n'est limitante pour aucun matériau. Ainsi, les matériaux présentés dans la partie 3.2.2 apparaissent dans les hautes valeurs de performance bien que leurs performances soient très vite limitées par la diffusion aux plus grandes densités de courant.
Ainsi, la diversité des structures fabriquées à permis d'identifier l'incorporation d'azote comme un facteur important pour la formation des sites actifs. La graphitisation du support carboné est l'unique facteur qui régit l'incorporation finale de l'azote dans la structure. L'environnement chimique du précurseur de fer (macrocycles ou sel) n'influe pas directement sur la formation des sites. En revanche, elle fait varier la contribution du fer à la perte d'azote lors du traitement thermique. La surface BET et la distribution de taille de pores sont des paramètres importants pour l'intégration en système PEMFC des catalyseurs car une bonne porosité favorise la diffusion des réactifs dans les couches épaisses. Par caractérisation en électrolyte liquide, la densité de sites actifs, qui est liée à l'incorporation d'azote, a une influence bien supérieure sur l'activité catalytique mesurée.

Afin de placer les matériaux fabriqués dans le paysage des catalyseurs Fe-N-C, la Figure 1.27 présentée dans le Chapitre 1 est complétée avec des matériaux performants présentés dans ces travaux. Il en résulta la Figure 4.19.

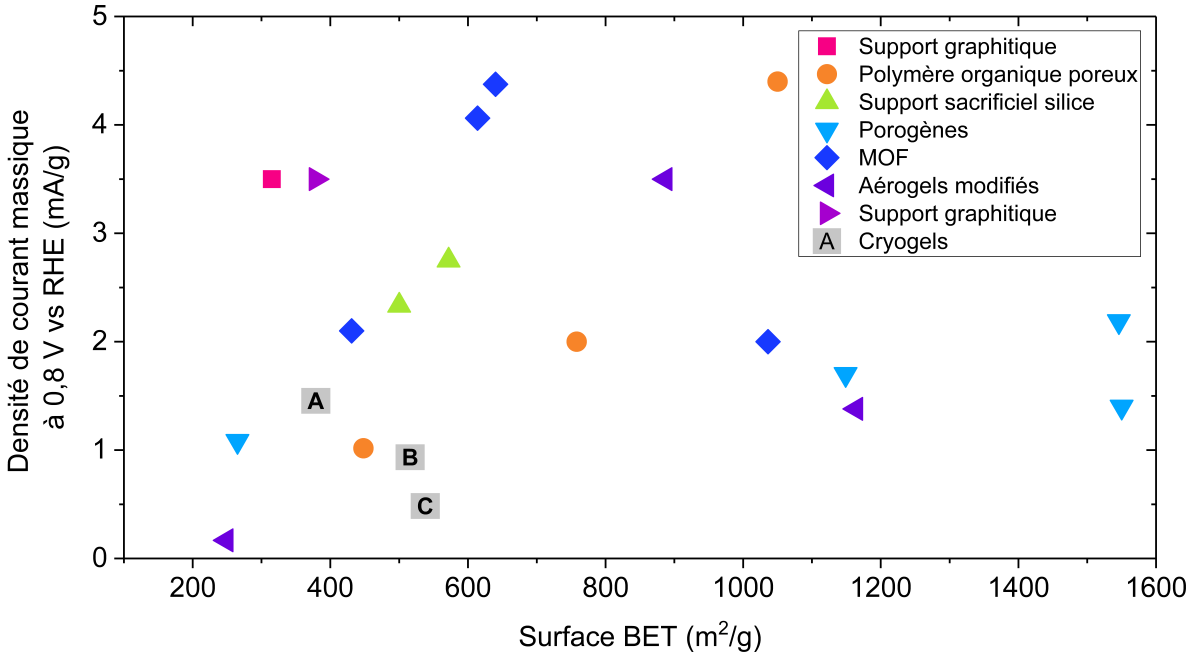


FIGURE 4.19 – Comparaison des catalyseurs fabriqués avec ceux issus de la littérature. A : Matériau Ar-lavé-NH3 présenté partie 3.4.2, B : Matériau Porph-2 présenté partie 4.3.2 et C : Matériau Phase basse pH = 4,9-1,5 %wt Fe présenté partie 3.3.2.

Cette représentation permet de placer les matériaux fabriqués par rapport aux matériaux Fe-N-C préparés avec d'autres procédés. Ici, la densité de courant est utilisée pour comparer des catalyseurs caractérisés dans des conditions très différentes. En effet, dans certains procédés de caractérisation

RDE, les électrodes déposées sont très chargées (jusqu'à $0,8\,mg/cm^2$).
Le matériau ayant subi un traitement à l'ammoniac présente une activité proche de ce qui est reporté pour des aérogels issus de synthèses d'hydrogels similaires. Les catalyseurs Fe-N-C obtenus à partir d'hydrogels de carbone n'ont été que très récemment développés. Les résultats obtenus dans ces travaux offrent plusieurs voies d'amélioration pour ces familles de matériaux. De plus, le protocole utilisé pour la fabrication de cryogels Fe-N-C ne présente pas de frein majeur à une industrialisation. La compréhension de ce système, auquel ce travail participe, devrait permettre d'améliorer les performances des cryogels et ainsi disposer d'un catalyseur performant pouvant être fabriqué à grande échelle.

Bibliographie

[1] S. Baranton, C. Coutanceau, C. Roux, F. Hahn et J. M. Léger : Oxygen reduction reaction in acid medium at iron phthalocyanine dispersed on high surface area carbon substrate : tolerance to methanol, stability and kinetics. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 577(2):223–234, avril 2005.

[2] Ryan Baker, David P. Wilkinson et Jiujun Zhang : Facile synthesis, spectroscopy and electrochemical activity of two substituted iron phthalocyanines as oxygen reduction catalysts in an acidic environment. *Electrochimica Acta*, 54(11):3098–3102, avril 2009.

[3] Adina Morozan, Stéphane Campidelli, Arianna Filoramo, Bruno Jousselme et Serge Palacin : Catalytic activity of cobalt and iron phthalocyanines or porphyrins supported on different carbon nanotubes towards oxygen reduction reaction. *Carbon*, 49(14):4839–4847, novembre 2011.

[4] Mian Li, Xiangjie Bo, Yufan Zhang, Ce Han et Liping Guo : Comparative study on the oxygen reduction reaction electrocatalytic activities of iron phthalocyanines supported on reduced graphene oxide, mesoporous carbon vesicle, and ordered mesoporous carbon. *Journal of Power Sources*, 264:114–122, octobre 2014.

[5] Dae-wook Kim, Oi Lun Li et Nagahiro Saito : The role of the central Fe atom in the N4-macrocyclic structure for the enhancement of oxygen reduction reaction in a heteroatom nitrogen–carbon nanosphere. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(28):14905–14911, juin 2014.

[6] Chenzhen Zhang, Rui Hao, Han Yin, Fei Liu et Yanglong Hou : Iron phthalocyanine and nitrogen-doped graphene composite as a novel non-precious catalyst for the oxygen reduction reaction. *Nanoscale*, 4(23):7326–7329, novembre 2012.

[7] Masaki Kobayashi, Hideharu Niwa, Makoto Saito, Yoshihisa Harada, Masaharu Oshima, Hironori Ofuchi, Kiyoyuki Terakura, Takashi Ikeda, Yuka Koshigoe, Jun-ichi Ozaki et Seizo Miyata : Indirect contribution of transition metal towards oxygen reduction reaction activity in iron phthalocyanine-based carbon catalysts for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, 74:254–259, juillet 2012.

[8] Zhengping Zhang, Junting Sun, Feng Wang et Liming Dai : Efficient Oxygen Reduction Reaction (ORR) Catalysts Based on Single Iron Atoms Dispersed on a Hierarchically Structured Porous Carbon Framework. *Angewandte Chemie International Edition*, 57(29):9038–9043, 2018.

[9] Justin L. Oberst, Matthew S. Thorum et Andrew A. Gewirth : Effect of pH and Azide on the Oxygen Reduction Reaction with a Pyrolyzed Fe Phthalocyanine Catalyst. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(48):25257–25261, décembre 2012.

[10] Rui Zhang, Yingxiang Peng, Zhipan Li, Kai Li, Jie Ma, Yi Liao, Lirong Zheng, Xia Zuo et Dingguo Xia : Oxygen Electroreduction on Heat-treated Multi-walled Carbon Nanotubes

Supported Iron Polyphthalocyanine in Acid Media. *Electrochimica Acta*, 147:343–351, novembre 2014.

[11] Valentina Bambagioni, Claudio Bianchini, Jonathan Filippi, Alessandro Lavacchi, Werner Oberhauser, Andrea Marchionni, Simonetta Moneti, Francesco Vizza, Rinaldo Psaro, Vladimiro Dal Santo, Alessandro Gallo, Sandro Recchia et Laura Sordelli : Single-site and nanosized Fe–Co electrocatalysts for oxygen reduction : Synthesis, characterization and catalytic performance. *Journal of Power Sources*, 196(5):2519–2529, mars 2011.

[12] V. S. Bagotzky, M. R. Tarasevich, K. A. Radyushkina, O. A. Levina et S. I. Andrusyova : Electrocatalysis of the oxygen reduction process on metal chelates in acid electrolyte. *Journal of Power Sources*, 2(3):233–240, février 1978.

[13] Raymond Jasinski : A New Fuel Cell Cathode Catalyst. *Nature*, 201(4925):1212–1213, mars 1964.

[14] Jingkun Li, Li Jiao, Evan Wegener, Lynne Larochelle Richard, Ershuai Liu, Andrea Zitolo, Moulay Tahar Sougrati, Sanjeev Mukerjee, Zipeng Zhao, Yu Huang, Fan Yang, Sichen Zhong, Hui Xu, A. Jeremy Kropf, Frédéric Jaouen, Deborah J. Myers et Qingying Jia : Evolution Pathway from Iron Compounds to Fe1(II)–N4 Sites through Gas-Phase Iron during Pyrolysis. *Journal of the American Chemical Society*, 142(3):1417–1423, janvier 2020.

[15] K. O'Connell et John R. Regalbuto : High Sensitivity Silicon Slit Detectors for 1 nm Powder XRD Size Detection Limit. *Catalysis Letters*, 145(3):777–783, mars 2015.

[16] A. Weibel, R. Bouchet, F. Boulc' et P. Knauth : The Big Problem of Small Particles :- A Comparison of Methods for Determination of Particle Size in Nanocrystalline Anatase Powders. *Chemistry of Materials*, 17(9):2378–2385, mai 2005.

Chapitre 5

Intégration en monocellule des catalyseurs Fe-N-C synthétisés

Dans les chapitres précédents, les caractérisations électrochimiques sont réalisées sur une électrode tournante en électrolyte liquide dans un montage à 3 électrodes (RDE). Cette méthode est utilisée de manière systématique pour caractériser des catalyseurs électrochimiques. Ce montage permet d'accéder aux propriétés intrinsèques des catalyseurs utilisés en couche fine. Dans le cas des matériaux sans platine caractérisés, les sites sont considérés similaires pour les différents matériaux fabriqués et la RDE a permis de comparer le nombre de sites directement accessibles. Cependant, les matériaux sont destinés à être utilisés comme catalyseur de l'ORR à la cathode des assemblages membrane électrode (AME). Pour permettre la réaction électrochimique, le dioxygène, les protons et les électrons doivent être acheminés à travers l'épaisseur de l'électrode jusqu'aux sites actifs. Dans l'état de l'art des PEMFC, le matériau catalytique couramment utilisé est un support carboné poreux sur lequel des nanoparticules de platine contenant les sites actifs, hôtes des réactions électrochimiques. Pour que ces réactions aient lieux il est nécessaire d'alimenter le matériau catalytique en gaz réactifs, en électrons et en protons. A la cathode, l'oxygène diffuse à travers l'épaisseur de la couche active grâce à sa porosité, les électrons sont conduits par le support carboné et les protons sont acheminés jusqu'aux sites actifs par le conducteur protonique (ionomère) recouvrant le matériau catalytique. La cathode est l'électrode limitant les performances d'un AME. Lors du fonctionnement de la cellule, de la chaleur et de l'eau sont produites et doivent être évacués par l'électrode [1]. Le schéma des flux de réactifs impliqués est représenté sur la Figure 5.1. Le flux de protons provient de l'anode où ils sont produits par l'oxydation de l'hydrogène (HOR) et le flux d'oxygène arrive par la couche de diffusion des gaz (GDL pour Gaz Diffusion Layer).

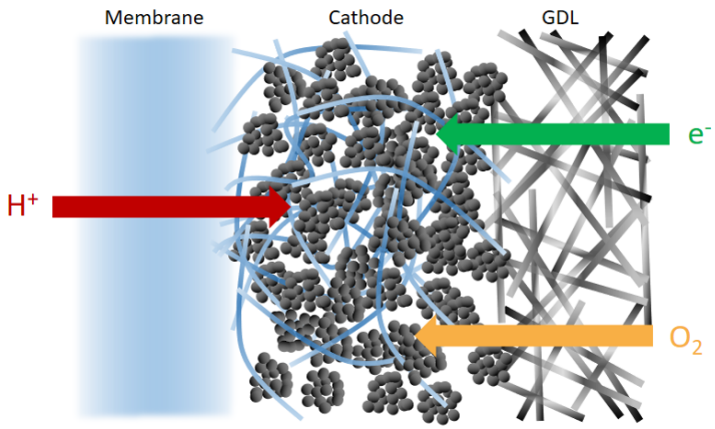


FIGURE 5.1 – Représentation schématique des flux de réactifs engagés pour la réduction de l'oxygène à la cathode.

Comme il a été vu dans les parties précédentes, les matériaux Fe-N-C fabriqués dans cette étude, comme ceux présentés dans la littérature ont une activité volumique bien inférieure à celle des catalyseurs platinés. Les électrodes fabriquées doivent donc avoir un volume supérieur pour produire une puissance équivalente. L'augmentation de l'épaisseur des couches actives affecte les propriétés de diffusion des espèces au sein de la couche active. Cette partie vise à étudier l'intégration des catalyseurs synthétisés en PEMFC. Ils sont utilisés à la cathode des AME et leurs propriétés électrochimiques sont caractérisées dans une monocellule en utilisant une cellule de petite surface ($1,8\ cm^2$). Des matériaux sans platine développés dans les parties précédentes ont étés sélectionnés afin d'être intégrés dans des couches actives épaisses. L'épaisseur des couches standard à base de platine est inférieure à 10 µm et tend à diminuer [2]. Les couches dites épaisses font au moins 30 µm. Les AME sont ensuite caractérisés dans une cellule de petite surface ($1,8\ cm^2$).
Cette partie n'a pas pour objectif une optimisation exhaustive de l'intégration des matériaux à la cathode de l'AME. En revanche, elle a pour but de comprendre les enjeux de la fabrication des couches actives qui sont propres à l'utilisation d'une couche épaisse. Il sera montré par la suite que le type de ionomère et sa proportion ont un effet important sur les performances électrochimiques. En effet, la répartition du ionomère autour des particules de catalyseur est déterminante pour permettre l'accès des protons aux sites actifs. En revanche, la présence de ionomère en trop grande quantité peut limiter l'accès de l'oxygène aux sites actifs. Enfin, les performances de trois catalyseurs performants synthétisés dans les parties précédentes sont comparées entre elles et à une couche épaisse contenant du platine. Des matériaux fabriqués à partir du nitrate de fer et de la phtalocyanine de fer sont caractérisés ainsi qu'un matériau ayant subi un recuit sous ammoniac.

5.1 Méthodes de caractérisation des assemblages membrane électrode (AME)

Les assemblages membrane électrode peuvent être caractérisés de multiples façons en monocellule. Les différentes techniques électrochimiques donnent des informations sur les mécanismes qui influent sur les performances. La combinaison de plusieurs techniques permet de relier les propriétés de couches actives obtenues et leurs performances électrochimiques. Cependant, obtenir une caractérisation exhaustive d'un AME demande un temps très important. La caractérisation des AME sans platine est

très récente et les protocoles de mesure utilisées sont basés sur les caractérisations d'AME contenant du platine. Une dégradation des AME est observée avec ces protocoles et cela contraint à limiter le nombre de caractérisation sur un même AME. Les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail sont donc choisies pour obtenir un maximum d'information avec une seule condition de mesure (95 %HR et 80 °C). Le taux d'humidité de 95% permet de travailler en milieu très humide en limitant la condensation. Cette première partie présente les caractérisations effectuées et les informations qu'il est possible d'en tirer.

5.1.1 Voltamperométrie cyclique et courbes de polarisation

Le balayage linéaire en potentiel est utilisé en fonctionnement (H_2/O_2) et hors fonctionnement (H_2/N_2). Le potentiel appliqué entre l'électrode de travail contenant le catalyseur Fe-N-C et la contre électrode varie linéairement et le courant produit est mesuré.
Dans les conditions de fonctionnement, le balayage en potentiel est un témoin de la performance d'un AME. Il permet de lier le potentiel au courant produit par la cellule. Quand le potentiel diminue, l'oxygène arrivant aux sites actifs est réduit en consommant des électrons.
Pour se rapprocher des conditions stationnaires, la plage de potentiel est balayée à une faible vitesse. Cependant, avec les couches épaisses, la problématique de la gestion de l'eau dans la couche active devient importante. Ainsi, aux faibles potentiels, une grande quantité d'eau est produite et cela peut conduire au "noyage" de la cellule. Ce phénomène traduit l'accumulation d'eau liquide dans l'une des couches de la cathode (couche active, microporeux, GDL, canaux de distribution) et limite l'accès de l'oxygène jusqu'au sites actifs. Avec une vitesse de balayage faible, la cellule reste plus longtemps aux faibles valeurs de potentiel et l'eau s'accumule plus rapidement. Cet effet de la vitesse de balayage est montré sur la Figure 5.2.

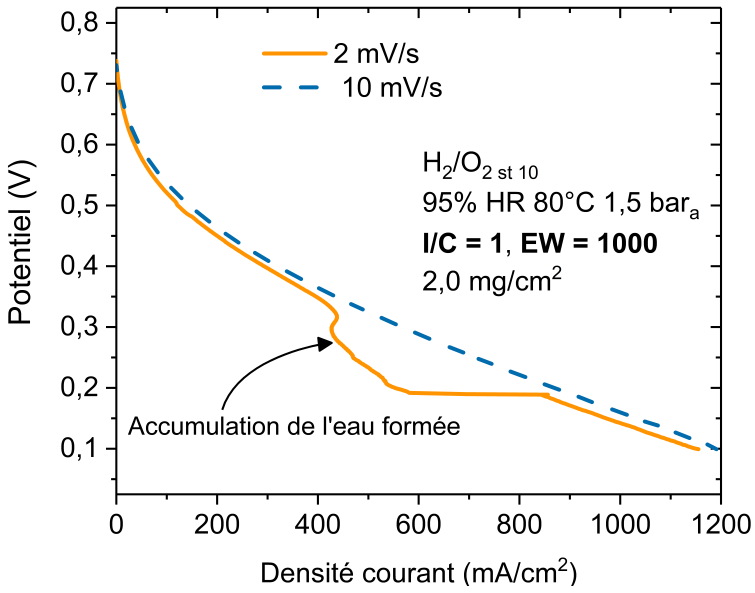


FIGURE 5.2 – Courbes de polarisation retour (potentiel croissant) pour deux vitesses de balayage.

A 2 mV/s, on observe une perturbation du courant mesuré. Ce comportement est significatif d'un "noyage" de la cellule. L'accumulation d'eau dans la cellule est déterminée par deux principaux paramètres : la production d'eau par la réduction de l'oxygène et l'évacuation de l'eau par le flux de gaz ou par élimination sous forme gazeuse grâce à la production de chaleur. A très faible potentiel, les pertes dues à la production de chaleur sont importantes ce qui favorise l'élimination de l'eau produite [3].

Dans la zone de "noyage", la production de chaleur n'est pas suffisante pour éliminer l'eau formée. La formation d'eau liquide dans la cathode peut être observée par imagerie neutronique. Un AME identique à celui fabriqué sur la Figure 5.2 est observé par imagerie neutrons. L'image obtenue pour un courant stationnaire de 1000 mA/cm^2 est présentée sur la Figure 5.3. L'eau présente contraste avec les autres composants de la cellule et apparait en blanc sur l'image.

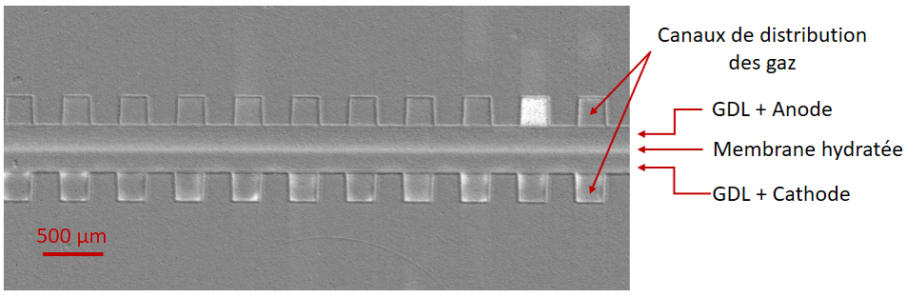


FIGURE 5.3 – Image par radiographie de neutrons d'une cellule contenant un AME similaire à celui caractérisé sur la Figure 5.2.

La membrane est hydratée, c'est pourquoi elle apparait avec un fort contraste. Un des canaux de l'anode est bouché par de l'eau ce qui limite l'apport de réactifs à ce niveau. Du côté de la cathode, de l'eau liquide est présente contre la plaque conductrice de la cellule (dent) et sur les bords des canaux. En fonctionnement stationnaire, une grande quantité d'eau est produite ce qui conduit à son accumulation. Quand une trop grande quantité d'eau est produite, une résistance à l'apport de l'oxygène apparait et la surtension augmente. Avec la surtension, les pertes sous forme de chaleur augmentent et une partie de l'eau peut être évacuée. Ce phénomène conduit à une forte instabilité du potentiel mesuré en fonctionnement stationnaire.
Pour cette raison, toutes les courbes présentées sont mesurées avec une vitesse de balayage de 10 mV/s qui permet de limiter l'accumulation d'eau et de comparer des AME sans phénomène de "noyage".

Des balayages en potentiel sont également réalisés sous atmosphère H_2/N_2, on parle alors d'électrode bloquante. Des cycles de potentiels sont appliqués et permettent d'observer les réactions aux interfaces autres que la réduction de l'oxygène. Le côté de l'anode de l'AME est alors utilisé comme électrode de référence pour caractériser l'électrode cathodique.
Des voltampérométries cycliques (CV) sont réalisées à deux vitesses de balayage. Un exemple de CV est représenté sur la Figure 5.4.

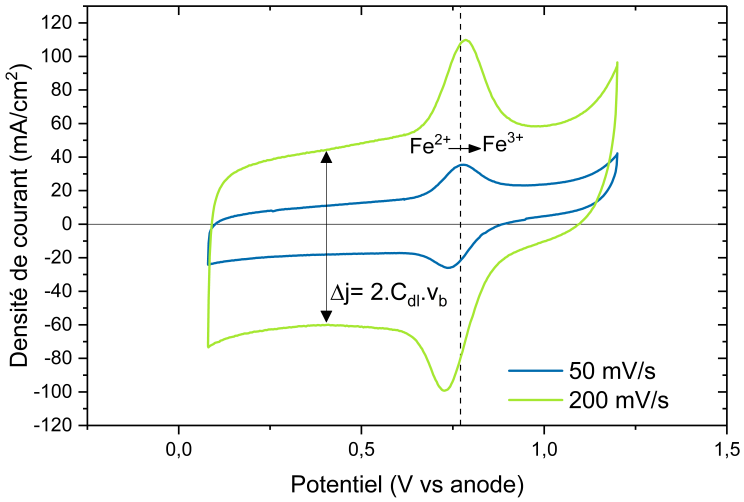


FIGURE 5.4 – Voltamétrie cyclique et mesure de la capacité de double couche (C_{dl}) pour deux vitesses de balayage (v_b).

Le courant mesuré entre 0,1 et 0,6 V est uniquement capacitif. Il est dû au déplacement des charges à l'interface électrode/électrolyte lorsque le potentiel varie. Le courant capacitif est utilisé pour calculer la capacité de double couche (C_{dl}). L'écart de courant mesuré entre le balayage aller et le balayage retour est reliée à la capacité de double couche par la relation suivante :

$$\Delta j = 2.C_{dl}.v_b \tag{5.1}$$

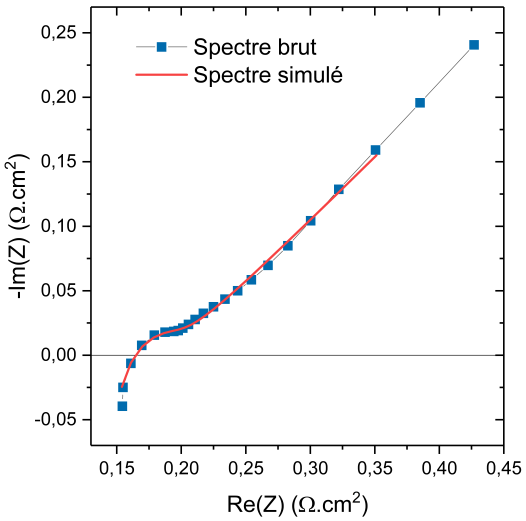
Avec v_b la vitesse de balayage. La capacité de double couche est proportionnelle à la surface d'interface entre l'électrode (catalyseur) et l'électrolyte (ionomère et eau du gaz humide). Chaque interface est caractérisée par un coefficient de permittivité qui permet de relier la capacité mesurée à la surface d'interface correspondante [4].
Sur certaines CV, comme celle présentée sur la Figure 5.4, des pics d'oxydoréduction sont visibles. Ils traduisent des réactions faradiques qui peuvent être difficiles à identifier. Un pics réversible est centré sur $0,77$ V. Cela correspond au potentiel d'oxydoréduction du couple Fe^{2+}/Fe^{3+}. Les ions ferriques et ferreux pourraient être issus d'une dissolution des espèces de fer présentes dans le matériau. Le pic d'oxydation irréversible au delà de $1,0$ V traduit la corrosion du support carboné [5].

Afin de relier les informations obtenues en balayage linéaire de potentiel aux phénomènes électrochimiques, des mesures sont effectuées par spectroscopie d'impédance électrochimique.

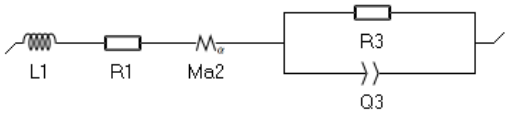
5.1.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimiques consiste à mesurer la réponse du système à des oscillations à différentes fréquences. Le balayage en fréquence permet de différencier les phénomènes selon l'échelle de temps à laquelle ils se produisent. On peut distinguer trois échelles de temps [6]. Dans la plus courte se produisent les différents transferts de charges dans un milieu conducteur (membrane protonique ou conducteur électronique). Ces phénomènes sont mesurés aux fortes fréquences (autour de 20 kHz) et sont caractérisés par la résistance haute fréquence (R_{HF}). Le transport des protons dans la couche active se fait principalement par le ionomère en contact avec le matériau catalytique selon un réseau tortueux. Ce phénomène est plus lent et se produit aux fréquences plus faibles (entre

20 et 1000 Hz) et est caractérisé par la résistance protonique (R_{H+}). Enfin, le transport des réactifs jusqu'aux sites actifs et les transferts de charges liés aux réactions faradiques sont des phénomènes lents qui sont évalués aux faibles fréquences1 Hz).
En milieu H_2/N_2, la spectroscopie d'impédance est effectuée par une variation du potentiel autour de $0,4$ V avec une oscillation de 10 mV pour des fréquences entre 100 mHz et 200 kHz. Un exemple de spectre obtenu est représenté sur la Figure 5.5a.



(a) Spectroscopie d'impédance électrochimique à potentiel fixe de $0,4$ V en milieu H_2/N_2 et spectre modélisé correspondant.



(b) Circuit équivalent à la cellule sous flux H_2/N_2 utilisé pour déduire la résistance protonique et la résistance haute fréquence.

FIGURE 5.5 – Spectroscopie d'impédance électrochimique et modèle utilisé sous flux H_2/N_2

Le système électrochimique en présence est modélisé par un système électrique. Les valeurs caractéristiques du système modèle sont ensuite ajustées pour obtenir le spectre mesuré. Pour les cellules caractérisées en milieu H_2/N_2, le circuit modèle utilisé est représenté sur la Figure 5.5b. Ce circuit a été développé au laboratoire LCP du CEA LITEN. La bobine L1 correspond à l'inductance provoquée par les différents fils électriques et l'élément R3/C3 en parallèle correspond à une réaction faradique pouvant se produire à l'anode. Il se traduit par un demi-cercle sur le spectre d'impédance.
La résistance simple R1 simule la résistance haute fréquence (R_{HF}) liée au phénomènes rapides. Elle prend donc en compte la circulation des protons à travers la membrane massive et des électrons dans les différents composants. La contribution majoritaire est celle de la membrane car les composants électriques de la cellule sont de bons conducteurs. Cependant, la conductivité électrique du matériau catalytique peut également intervenir si celle-ci est faible [7].
L'élément correspondant à de la diffusion restreinte noté Ma2 représente une interface entre deux milieux chargés ne pouvant échanger des charges (électrolyte/électrode) dont l'un (le ionomère) présente une résistance non nulle. Ici, la résistance non-nulle correspond à la résistance protonique (R_{H+}). Cette résistance est liée au chemin parcouru par les protons pour aller de la membrane à la GDL en traversant toute la couche active. Ainsi, plus le réseau de ionomère est tortueux, plus la résistance protonique mesurée est grande. Une dispersion du ionomère en film fin à la surface du catalyseur donne donc une conductivité protonique plus grande que pour une couche catalytique contenant des agrégats de ionomère [8].

La modélisation du spectre acquis sous H_2/N_2 par le modèle présenté permet d'obtenir les valeurs

de R_{HF} et R_{H+} indépendamment du fonctionnement de la cellule. En fonctionnement, la résistance effective (R_{H+}^{eff}) correspond aux chemins moyens à parcourir pour atteindre les sites actifs. Elle est liée à la résistance protonique par la relation $R_{H+} = 3.R_{H+}^{eff}$. La résistance R_{HF} calculée permet de corriger les courbes de polarisation pour étudier les performances indépendamment de la conductivité de la membrane par la formule :

$$E_{corrig} = E_{mesur} - I \times R_{HF} \tag{5.2}$$

Une correction similaire peut être effectuée avec R_{H+}^{eff} mais n'est pas systématiquement présentée.

Ces méthodes de caractérisation sont utilisées dans les parties suivantes pour évaluer et comprendre les différences de performances d'AME fabriqués avec plusieurs compositions d'encre.

5.2 Effet du type et de la quantité de ionomère utilisé

Afin d'évaluer l'effet du conducteur protonique sur la couche catalytique, trois AME sont fabriqués à partir du même catalyseur avec des ionomères différents. Le catalyseur choisi est le matériau issu de la phase basse de l'hydrogel fabriqué à pH = 4,3 avec 4, 2 % wt de fer dans la Partie 3.3.2. Pour cela, ce catalyseur est fabriqué en grande quantité (1 g) en reproduisant six fois le protocole utilisé pour les petites quantités. Ainsi, les produits de plusieurs petites synthèses sont regroupés seulement avant l'étape de pyrolyse pour éviter les variations liées à l'échelle de la synthèse. Les trois ionomères utilisés sont des acide perfluorosulfonique (PFSA) de masses équivalentes différentes [9]. La masse équivalente (EW) correspond à la masse de ionomère nécessaire pour avoir 1 mol de groupement sulfonique SO_3^-. Quand cette valeur diminue, la concentration en groupements sulfoniques dans le ionomère augmente. Les masses équivalentes choisies sont de 1000 (Nafion® D2020), 830 (Aquivion® D83-24B) et 750 (Aquivion® D75-20BS). Dans la suite, les ionomères sont désignés uniquement par leur masse équivalente exprimée en g/mol. Pour les deux valeurs les plus grandes, deux AME sont fabriquées avec des fractions massiques ionomère/carbone (I/C) de 1,0 et 0,7. Pour le ionomère avec une masse équivalente de 750, seul le ratio I/C = 1,0 est étudié.

5.2.1 Impact de la masse équivalente du ionomère

La variation de masse équivalente du ionomère est due à une modification de la structure chimique du polymère. Les chaines pendantes peuvent être plus ou moins longues et plus ou moins espacées. Les zones hydrophiles à l'intérieur desquelles circulent les protons ont une structure modifiée quand la longueur de chaîne varie. Pour les trois AME fabriqués avec un ratio I/C de 1, les courbes de polarisation sont mesurées. Elles sont comparées sur la Figure 5.6 après correction de la résistance haute fréquence évaluée par spectroscopie d'impédance.

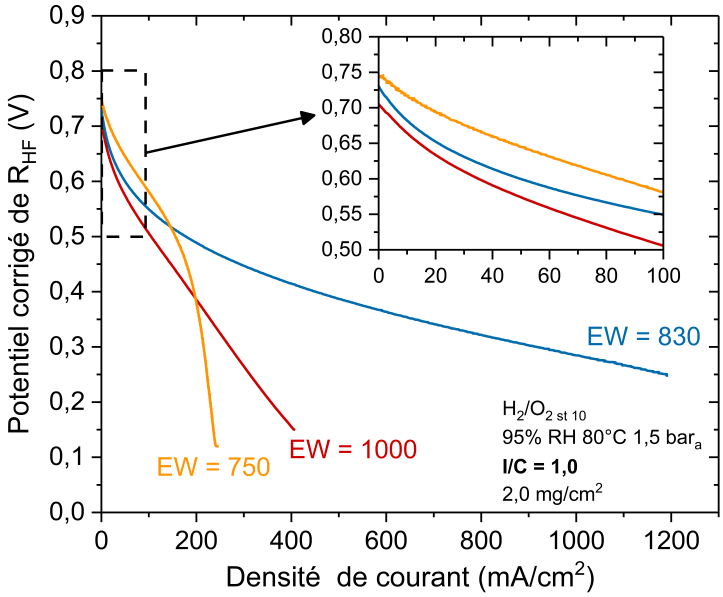


FIGURE 5.6 – Courbes de polarisation corrigées de R_{HF} pour des AME fabriqués avec un ratio I/C de 1,0 avec des ionomères de masse équivalente (EW pour Equivalent Weight) différentes (750, 830 et 1000). Un zoom sur les faibles densités de courant est présenté en encart. Flux H_2/O_2 avec une stœchiométrie de 10 à 1 A/cm^2, 80 °C et 95 % d'humidité relative.

Dans la zone des plus faibles courants, présentée en encart, on peut considérer que seule la cinétique de réaction joue un rôle. En effet, le transport des réactifs n'est pas encore limitant. Comme le catalyseur est identique pour les trois AME, le courant mesuré dépend uniquement de la quantité de sites accessibles aux différents réactifs (O_2, H^+ et e^-). L'accessibilité des sites actifs semble donc maximisée quand la masse équivalente du ionomère diminue. C'est cohérent avec une plus grande quantité de groupements sulfoniques qui rendent les protons accessibles aux sites. En revanche, quand le potentiel diminue, une chute du courant mesuré est observée. La rupture de pente observée vers $0,5$ V est significative des problèmes de transport de l'oxygène jusqu'aux sites. Les nombreux sites actifs alimentés en protons grâce au ionomère sont donc plus difficilement alimentés en oxygène.
Les résistances protoniques R_{H^+} des AME mesurés par spectroscopie d'impédance sont présentées sur la Figure 5.7.

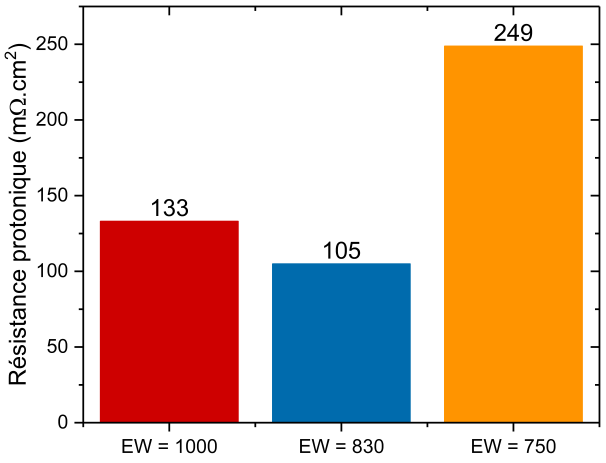


FIGURE 5.7 – Résistances protoniques mesurées par spectroscopie d'impédance en flux H_2/N_2 pour des AME fabriqués avec un ratio Ionomère/Catalyseur de 1,0 avec des ionomères de masse équivalente (EW) différentes.

Les ionomères étudiés ont des conductivités protoniques propres différentes. Pour un même état de dispersion du ionomère, la conductivité protonique augmente quand EW diminue [9]. Pour les AME fabriqués, on observe une diminution de R_{H^+} quand EW passe de 1000 à 830 ce qui semble traduire un état de dispersion similaire pour ces deux matériaux. En revanche, pour le ionomère 750, la R_{H^+} est plus que doublée par rapport au ionomère 830. La plus grande résistance protonique pour le ionomère 750 traduit une meilleure dispersion de celui-ci à la surface du catalyseur. Cela peut s'expliquer notamment par des interactions catalyseur-ionomère qui varient quand la structure du ionomère change. Ce ionomère recouvre donc une plus grande surface du catalyseur et atteint un grand nombre de sites actifs. C'est cohérent avec la grande activité catalytique observée dans la zone cinétique de la courbe de polarisation (Figure 5.6). Cependant, la bonne dispersion du ionomère semble se faire aux dépends de l'accès de l'oxygène jusqu'aux sites pour les grandes densités de courant. Pour le ionomère 830, moins de sites sont accessibles aux protons mais l'accès de l'oxygène jusqu'à ces sites n'est jamais limitant c'est pourquoi il n'y a pas de rupture de pente sur la courbe de polarisation.
La masse équivalente du ionomère est donc un paramètre important pour l'accessibilité des sites aux protons. La dispersion à la surface du catalyseur est modifiée par le type de ionomère utilisé. Une bonne dispersion permet d'atteindre beaucoup de sites actifs. Cependant, un compromis doit être trouvé entre l'accessibilité des sites aux protons et à l'oxygène.

5.2.2 Influence du ratio Ionomère/Catalyseur (I/C)

Pour les ionomères 830 et 1000, des AME sont fabriqués avec des ratios I/C de 0,7 pour être comparés à ceux caractérisés dans la partie précédente avec un ratio I/C de 1,0.
En variant à la fois le ratio I/C et la masse équivalente des ionomères, on obtient des couches avec différentes concentrations en groupements sulfoniques $[SO_3^-]$. Cette concentration est calculée par la formule :

$$[SO_3^-] = \frac{I}{C} \times EW \tag{5.3}$$

Avec $[SO_3^-]$ la concentration de groupements sulfoniques en mol/g, I/C le ratio massique ionomère/catalyseur et EW la masse équivalente exprimée en g/mol. Les courbes de polarisation des AME sont présentées sur la Figure 5.8.

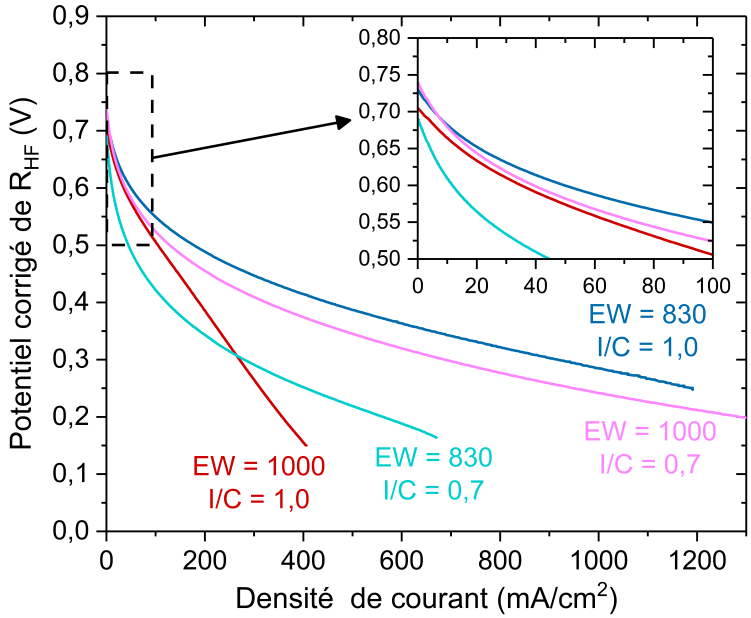


FIGURE 5.8 – Courbes de polarisation pour des AME fabriqués avec des ratios I/C de 0,7 et 1,0 pour des ionomères de masse équivalente 830 et 1000. Un zoom sur les petites densités de courant est présenté en encart. Flux H_2/O_2 avec une stœchiométrie de 10 à 1 A/cm^2, 80 °C et 95 % d'humidité relative.

Dans la zone cinétique présentée en encart, la densité de courant mesurée n'est limitée que par le nombre de sites actifs reliés au réseau protonique et électronique. Dans cette zone, seul l'AME avec le ionomère 830 en faible quantité (I/C = 0,7) se distingue par une activité inférieure aux trois autres. Il semble donc avoir moins de sites accessibles. Il est intéressant de noter que l'impact du ratio I/C est différent pour les deux ionomères. Avec le ionomère 1000 il est favorable d'avoir un ratio I/C faible pour ne pas avoir de résistance au transport de l'oxygène trop important. Pour le ionomère 830, une plus grande quantité de ionomère permet d'atteindre plus de sites actifs ce qui améliore les performances. Le transport de l'oxygène n'est pas problématique pour ce ionomère quel que soit le ratio I/C utilisé. Les résistances R_{H^+} et R_{HF} sont tracées en fonction de la concentration en groupements sulfoniques sur la Figure 5.9.

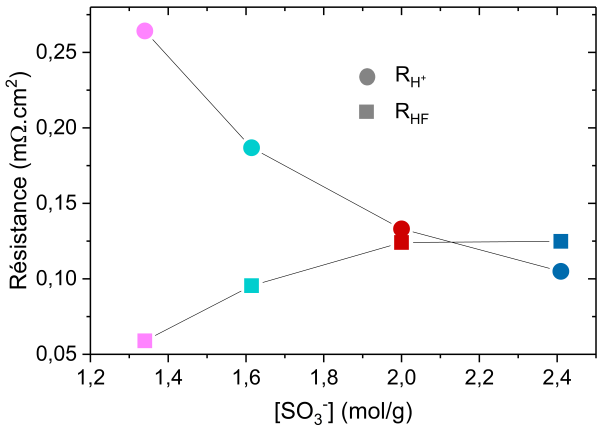


FIGURE 5.9 – Résistances haute fréquence R_{HF} et protoniques R_{H^+} mesurées par spectroscopie d'impédance en flux H_2/N_2 pour des AME fabriqués avec des ratios I/C de 0,7 et 1,0 pour des ionomères de masse équivalente 830 et 1000 en fonction de la concentration en groupements sulfoniques.

L'évolution des deux résistances est inversée en fonction de la concentration en SO_3^-. La résistance

haute fréquence est multipliée par 2 entre le matériau le plus pauvre en groupements sulfoniques et le plus riche. La résistance protonique est divisée d'un facteur proche de 3 d'un extrême à l'autre. Pourtant, ces AME sont les deux plus actifs de la série présentée ici. Ainsi, dans ce cas, on ne peut pas relier directement la résistance protonique à la quantité de sites recouverts par le ionomère.
Pour expliquer les tendances observées sur la résistance protonique et haute fréquence, deux mécanismes sont proposés :

- La résistance protonique R_{H^+} est proportionnelle à la tortuosité du chemin parcouru par les protons de la membrane à la GDL. Le transport des protons dans la membrane massive est pris en compte dans la résistance haute fréquence R_{HF}. Cependant, il est envisageable que pour des concentrations de groupements sulfoniques élevées, les chemins de conduction dans le ionomère soient quasi-équivalents à ceux de la membrane massive. La conduction des protons à travers la couche se manifestera alors comme de la résistance haute fréquence et non de la résistance protonique. En faisant cette hypothèse, il est possible d'expliquer l'augmentation de R_{HF} quand la concentration de groupements sulfoniques augmente. Dans le même temps, la résistance protonique qui concerne le transport des protons de la fin de la membrane à la GDL est diminué car les chemins tortueux sont limités au profit du comportement de type massif.
- En augmentant la quantité de groupements sulfoniques autour des grains de catalyseur, le transport des protons est facilité. Cela conduit à une résistance protonique qui diminue. Cependant, la présence de ionomère en grande quantité peut conduire à des modifications de la conductivité électronique de la couche [10]. Pour des supports de catalyseur très graphitisés, cet effet est négligé par rapport à la résistance ionique de la membrane. Cependant, dans le cas des catalyseurs de type Fe-N-C, la conductivité électronique est moins importante et peut influer sur les performances [7]. Il est possible alors que l'augmentation de la quantité de groupements sulfoniques conduise à l'isolement électronique d'une partie du catalyseur.

La quantité de ionomère dans la couche est reconnue pour avoir un fort impact sur l'activité catalytique et la résistance protonique [11–14]. Il est donc important d'optimiser son incorporation dans les électrodes pour chaque matériaux catalytiques.

Des voltampérométries cycliques sous H_2/N_2 sont réalisées. La capacité de double couche C_{dl} est calculée pour chacun des AME (Figure 5.10).

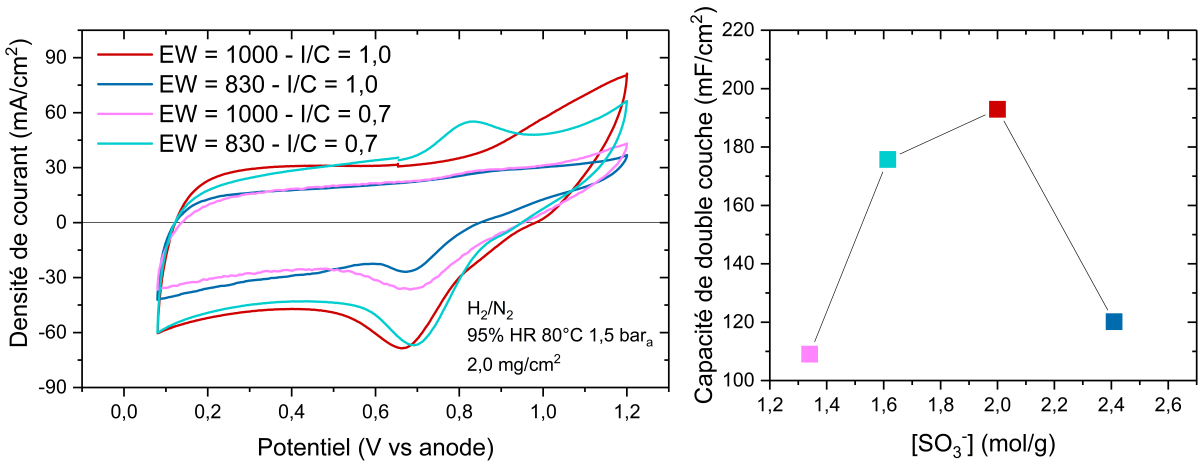


FIGURE 5.10 – Voltamétrie cyclique mesurées sous flux H_2/N_2 pour des AME fabriqués avec des ratios I/C variables pour deux ionomères de masse équivalente (EW) différentes et capacités de double couche mesurées en fonction de la concentration de groupements sulfoniques.

Les différences de capacité de double couche correspondent à une variation de la surface reliée à la fois au réseau ionique et électronique. Cependant, il est vraisemblable que la conduction ionique soit assurée en partie par l'eau présente dans la couche indépendamment du ionomère. Il y a donc deux types d'interfaces : ionomère/catalyseur et eau/catalyseur qui contribuent à la capacité de double couche. La contribution de chaque interface dépend de la dispersion du ionomère dans la couche. Les coefficients de permittivité relatifs aux deux types d'interface ne sont pas connus. Il est donc difficile de conclure uniquement avec les valeurs de C_{dl}. De plus, il est intéressant de noter que les AME présentant les capacités de double couche les plus faibles sont les plus performants pour l'ORR. Cela prouve que l'on ne peut pas relier simplement le courant capacitif à une surface disponible pour l'ORR.
Les CV présentent des pics d'oxydoréduction différents pour les quatre formulations. Le pic de réduction est toujours visible mais l'oxydation ne semble pas se produire pour certaines compositions. L'interface entre le catalyseur et l'électrolyte est modifiée par le type et la concentration de ionomère ce qui modifie vraisemblablement les réactions faradiques qui ont lieu.

Le ionomère a donc un rôle prépondérant sur l'accessibilité des sites actifs. Il modifie à la fois les réseaux de conduction électriques et protoniques. Avec le matériau catalytique utilisé ici (matériau à porosité hiérarchique à base de fer), les meilleures performances sont atteintes avec beaucoup de ionomère à chaines courtes (EW = 830, I/C = 1,0) ou peu de ionomère à chaines longues (EW = 1000, I/C = 0,7). Cependant, il est vraisemblable que la composition optimale varie avec la structure du matériau catalytique.

5.3 Performances des différents catalyseurs Fe-N-C intégrés en couche épaisse

Dans le cadre de ce travail, plusieurs matériaux actifs pour l'ORR présentant des structures différentes ont été fabriqués. Cette partie vise à comparer leurs performances respectives monocellule pour des couches catalytiques de même formulation (EW = 830, I/C = 1,0). Une couche épaisse fabriquée avec un catalyseur platiné commercial est également caractérisée pour observer l'effet d'une couche

épaisse indépendamment de l'activité propre du catalyseur.

5.3.1 Comparaison des activités en RDE et PEMFC

L'activité de trois catalyseurs performants en RDE est mesurée en monocellule. Pour cela, des AME sont réalisés avec la composition optimale déterminée dans la partie précédente (EW = 830, I/C = 1,0). Les trois catalyseurs correspondant à trois types de structures sont présentés dans le Tableau 5.1.

TABLEAU 5.1 – Différents catalyseurs utilisés pour la préparation d'AME.

Désignation AME	Type de structure	Surface spécifique BET m^2/g	Section décrivant le matériau	Référence matériau
Nitrate	Cryogel graphitisé hiérarchique	580	3.3.2	4,2-4,3-phase basse
Nitrate-NH3	Cryogel graphitisé hiérarchique lavé et traité NH_3	520	3.4.2	Ar-lavé-NH3
Macrocycle	Cryogel amorphe à base de macrocycle azoté	560	4.1.1	RFM-Macro

Les trois structures étudiées présentent des porosités et des états de surface différents. Il est donc possible que la quantité et le type de ionomère identiques utilisés ne soient pas optimisés de la même façon pour tous les cas.
Les courbes de polarisation enregistrées en PEMFC sont présentées en regard de celles obtenues en RDE sur la Figure 5.11.

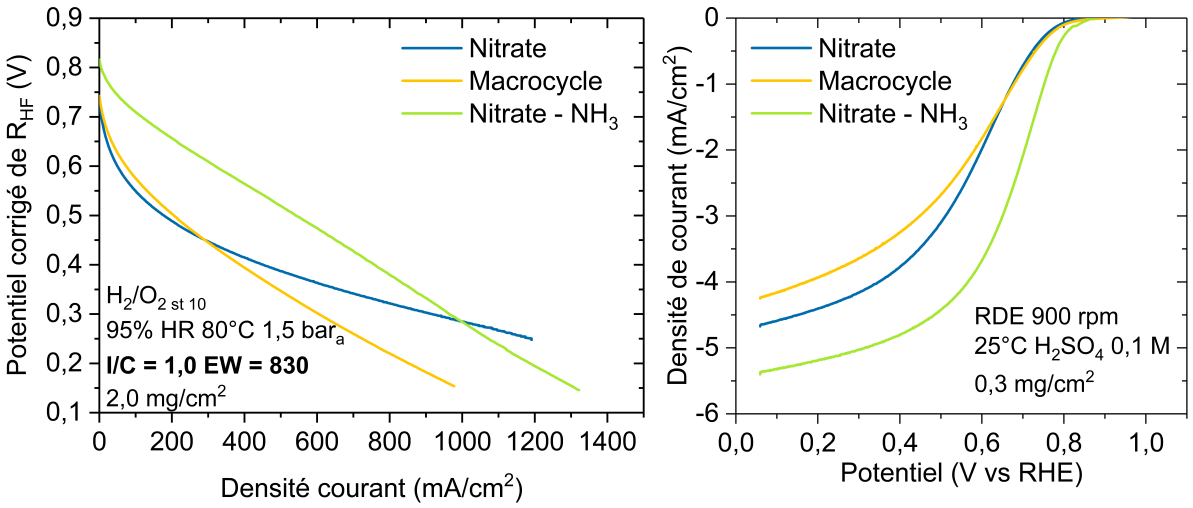


FIGURE 5.11 – Comparaison des activités en RDE et en PEMFC. Gauche : Courbes de polarisation pour des AME fabriqués avec les catalyseurs Nitrate, Nitrate-NH3 et Macrocycles avec un ratio I/C = 1,0 et un ionomère de masse équivalente 830 g/mol. Flux H_2/O_2 avec une stœchiométrie de 10 à 1 A/cm^2, 80 °C et 95 % d'humidité relative. Droite : Courbes de polarisation obtenues par RDE pour les mêmes matériaux. Les courbes sont mesurées avec un électrolyte H_2SO_4 à pH=1 saturé en O_2, une rotation à 900 rpm, un chargement de $0,3\ mg/cm^2$ et une vitesse de balayage de 1 mV/s

Dans la zone cinétique, les performances des matériaux en PEMFC suivent la même tendance qu'en caractérisation par RDE. La proportion de sites accessibles pour chaque matériau est donc similaire en RDE et en PEMFC. Pour les catalyseurs platinés, la prévisions des résultats en PEMFC à partir des

mesures RDE pose problème. Des différences notables de performances entre les deux systèmes sont mesurées [15]. Ces variations sont attribuées aux interactions entre le ionomère utilisé et les catalyseurs. Pour les catalyseurs caractérisés ici, les meilleurs matériaux en RDE permettent de fabriquer les meilleurs AME. Il semble que la répartition du ionomère sur les différents catalyseurs ne modifie pas significativement l'accessibilité des sites dans la zone cinétique.
Les trois AME n'ont pas le même comportement quand le potentiel diminue. Les AME Nitrate-NH3 et Macrocycle semblent subir des limitations dues au transport de l'oxygène. Les résistances protonique et haute fréquence mesurées pour ces AME sont représentées sur la Figure 5.12.

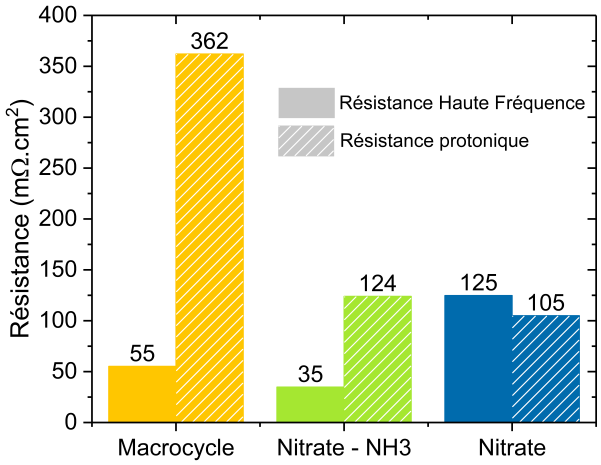


FIGURE 5.12 – Résistances haute fréquence et protonique calculées à partir de mesures de spectroscopie d'impédance mesurées sous flux H_2/N_2 pour des AME fabriqués avec les catalyseurs Nitrate, Nitrate-NH3 et Macrocycles avec un ratio I/C = 1,0 et un ionomère de masse équivalente 830 g/mol.

Les trois catalyseurs utilisés ont de états de surface différents qui justifient des dispersions du ionomère différentes à la surface. L'AME Macrocycle présente une résistance protonique importante. Le ionomère est donc bien dispersé sur le catalyseur. La faible valeur R_{HF} semble montrer que cette répartition n'empêche pas une bonne conduction électronique de la couche.
Les résistance protoniques des AME Nitrate et Nitrate-NH3 sont du même ordre de grandeur. Cela suppose donc une répartition du ionomère similaire à la surface du catalyseur. Cependant, l'AME Nitrate-NH3 présente une résistance haute fréquence trois fois plus faible que l'AME Nitrate. Il est envisageable que le matériau traité sous atmosphère d'ammoniac ait une meilleure conductivité électronique intrinsèque. Des mesures complémentaires de conductivité électronique pourraient permettre de vérifier cela.
Afin de comparer les catalyseurs indépendamment des résistances, les potentiels sont corrigés à la fois de la résistance haute fréquence et de la résistance protonique effective sur la Figure 5.13.

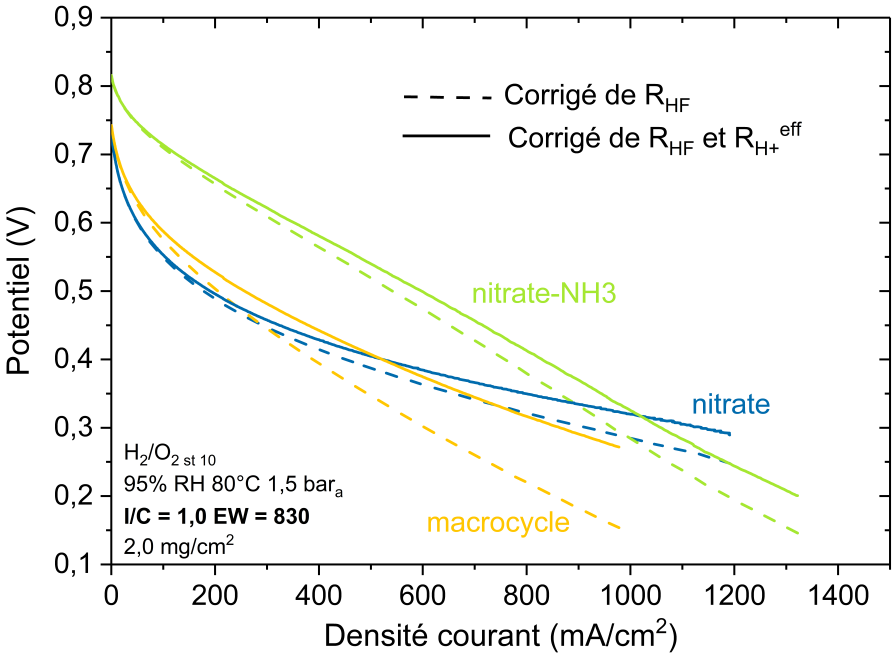


FIGURE 5.13 – Courbes de polarisation pour des AME fabriqués avec les catalyseurs Nitrate, Nitrate-NH3 et Macrocycles avec un ratio I/C = 1 et un ionomère de masse équivalente 830 g/mol. Sur les courbes en trait pointillé, le potentiel est corrigé de la résistance à haute fréquence uniquement. Sur les courbes en trait plein, les pertes dues à la résistance protonique effective sont aussi soustraites. Flux H_2/O_2 avec une stœchiométrie de 10 à 1 A/cm^2, 80 °C et 95 % d'humidité relative.

La correction de la résistance protonique effective ne permet pas de se défaire de l'influence du ionomère sur l'accessibilité des sites aux protons. Elle permet seulement d'éliminer l'impact de la tortuosité du chemin à parcourir par le proton pour parvenir au site. Les sites non reliés au réseau de ionomère ne participent pas à l'activité catalytique et cela quelle que soit la correction effectuée.
Pour l'AME nitrate-NH3, l'allure de la courbe s'éloigne fortement du cas idéal avec des limitations purement cinétiques même après correction des deux résistances. Une importante résistance au transport de l'oxygène à travers la couche épaisse pourrait expliquer cet écart. Les mesures sont réalisées sous oxygène pur avec un débit important. Ainsi, même à bas potentiel, lorsque le flux d'oxygène nécessaire à la réaction est plus important, les sites restent alimentés et la courbe de polarisation ne présente pas de rupture de pente. Cependant, il est vraisemblable que l'épaisseur de la couche conduise à de grandes pertes de charge lors de l'apport en oxygène qui se traduit par une résistance supplémentaire.
Les CV des AME caractérisés et les capacités de double couche correspondantes sont représentées sur la Figure 5.14.

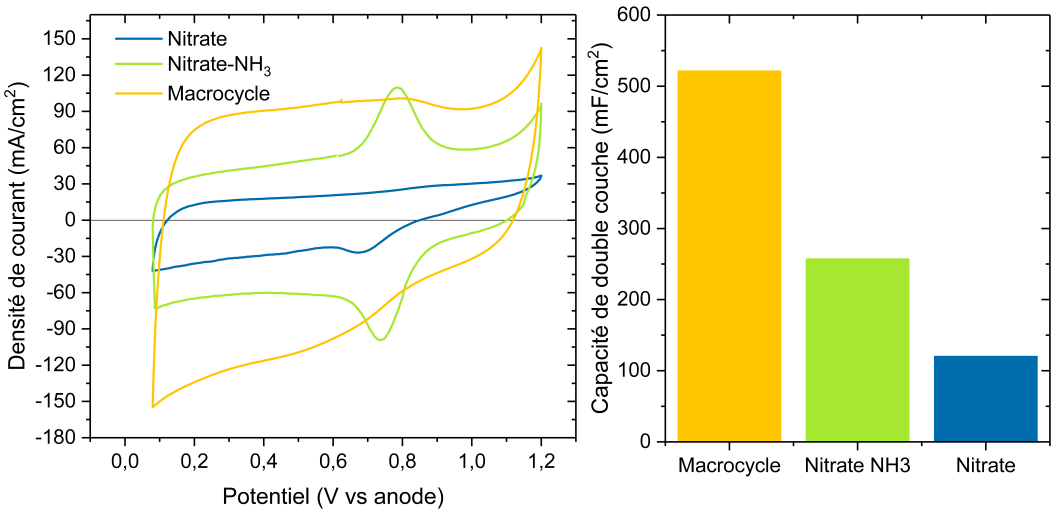


FIGURE 5.14 – Voltamétrie cyclique mesurées sous flux H_2/N_2 pour des AME fabriqués fabriqués avec les catalyseurs Nitrate, Nitrate-NH3 et Macrocycles avec un ratio I/C = 1,0 et un ionomère de masse équivalente 830 g/mol et capacités de double couche correspondantes.

Les interfaces entre les catalyseurs et l'électrolyte sont différentes pour les trois AME fabriquées. La capacité de double couche de l'AME-Macrocycle est bien supérieure aux deux autres. Cette différence peut être due à une plus grande surface d'interface ou à un coefficient de permittivité différent.

Les différents catalyseurs performants en RDE sont intégrés en couche active de PEMFC avec succès. Aux faibles densités de courant, ils présentent des densités de sites accessibles proportionnelles à celles qu'ils démontrent en RDE. Cependant, la répartition du ionomère dépend de la structure du catalyseur et les résistances mesurées par spectroscopie d'impédance varient fortement d'un matériau à l'autre. L'ajustement du ratio I/C et du type de ionomère pourrait permettre d'optimiser les performances pour chaque matériau catalytique.

5.3.2 Rôle de l'épaisseur de couche et comparaison à un catalyseur Pt/C

Les catalyseurs sans platine sont nécessairement intégrés dans des couches épaisses avec un fort chargement. Pour observer l'impact de l'épaisseur, les AME caractérisés précédemment sont comparées à un AME fabriqué avec un catalyseur platiné commercial Pt/C avec 10% de platine en masse (TEC10V10E). Les épaisseurs d'électrode sont mesurées à l'aide d'un comparateur électronique de la marque Mitutoyo. Pour les AME avec les catalyseurs sans platine chargés à $2,0\ \mathrm{mg/cm^2}$, les cathodes fabriquées font $40 \pm 5\ \mu\mathrm{m}$ d'épaisseur. L'électrode épaisse platinée est quant à elle fabriquée avec une épaisseur de $105 \pm 5\ \mu\mathrm{m}$. Le chargement en catalyseur Pt/C utilisé est de $2,0\ \mathrm{mg/cm^2}$ ce qui correspond à un chargement en platine de $0,2\ \mathrm{mg/cm^2}$. Les courbes de polarisation obtenues pour les quatre AME sont représentées sur la Figure 5.15 après correction de la résistance haute fréquence.

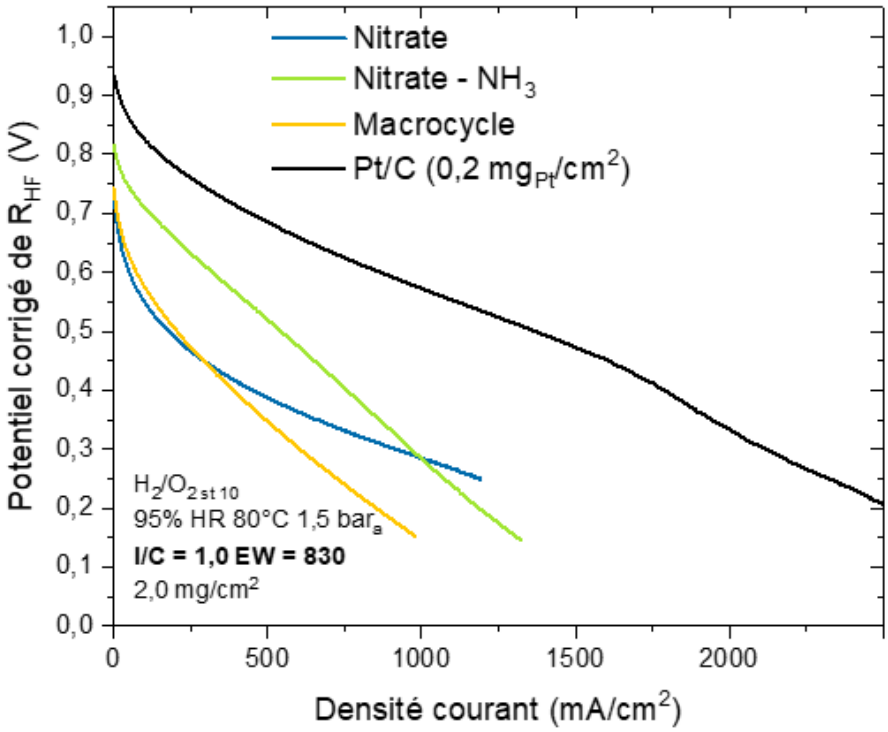


FIGURE 5.15 – Courbes de polarisation pour des AME fabriqués avec avec les catalyseurs Nitrate, Nitrate-NH3, Macrocycles et un catalyseur commercial Pt/C préparés avec un ratio I/C = 1 et un ionomère de masse équivalente 830 g/mol. Flux H_2/O_2 avec une stœchiométrie de 10 à 1 A/cm^2, 80 °C et 95 % d'humidité relative.

Dans la zone cinétique, le catalyseur platiné présente la meilleure activité. C'est cohérent avec la bonne activité catalytique du platine. Cependant, on observe une rupture de pente vers 0, 45 V. Ce comportement traduit une mauvaise accessibilité des sites pour l'oxygène. Cela confirme la difficulté du transport de l'oxygène à travers les couches épaisses quel que soit le site catalytique utilisé.

Il apparait que le transport de l'oxygène est un problème majeur dans le fonctionnement des AME avec des couches épaisses et ce même avec un très grand débit d'oxygène pur. Une amélioration de l'architecture de la couche active au profit d'une meilleure diffusion serait souhaitable pour limiter la résistance liée au transport de l'oxygène et ainsi pouvoir faire fonctionner les AME sous air et non sous oxygène pur.

Dans ce chapitre, des AME ont été réalisés à partir des matériaux Fe-N-C synthétisés. Des couches épaisses homogènes ont pu être fabriquées avec succès. Le type et la quantité de ionomère utilisé influe fortement sur les performances observées. Une bonne répartition du ionomère à la surface de la couche permet d'atteindre de nombreux sites actifs. La surface du catalyseur modifie la façon dont le ionomère est dispersé. La composition de couche active optimale doit donc être déterminée pour chaque type de catalyseur. Cependant, pour les matériaux Fe-N-C caractérisés, les analyses RDE constituent une bonne prédiction de l'activité qu'il est possible d'obtenir en PEMFC. Ainsi, la recherche de composition optimale de couche active peut s'effectuer uniquement sur les catalyseurs les plus performants en RDE.

Bibliographie

[1] A. Morin, G. Gebel, L. Porcar, Z. Peng, N. Martinez, A. Guillermo et S. Lyonnard : Quantitative Multi-Scale Operando Diagnosis of Water Localization inside a Fuel Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(2):F9–F21, 2017.

[2] Anusorn Kongkanand et Mark F. Mathias : The Priority and Challenge of High-Power Performance of Low-Platinum Proton-Exchange Membrane Fuel Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(7):1127–1137, avril 2016.

[3] E. Tardy, F. Courtois, M. Chandesris, J. P. Poirot-Crouvezier, A. Morin et Y. Bultel : Investigation of liquid water heterogeneities in large area PEM fuel cells using a pseudo-3D multiphysics model. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 145:118720, décembre 2019.

[4] Li Li Zhang et X. S. Zhao : Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, 38(9):2520, 2009.

[5] Chang Hyuck Choi, Claudio Baldizzone, Jan-Philipp Grote, Anna K. Schuppert, Frédéric Jaouen et Karl J. J. Mayrhofer : Stability of Fe-N-C Catalysts in Acidic Medium Studied by Operando Spectroscopy. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(43):12753–12757, 2015.

[6] Marcel Heinzmann, André Weber et Ellen Ivers-Tiffée : Impedance modelling of porous electrode structures in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 444: 227279, décembre 2019.

[7] Sarah Stariha, Kateryna Artyushkova, Alexey Serov et Plamen Atanassov : Non-PGM membrane electrode assemblies : Optimization for performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(42):14676–14682, novembre 2015.

[8] Kunal Karan : PEFC catalyst layer : Recent advances in materials, microstructural characterization, and modeling. *Current Opinion in Electrochemistry*, 5(1):27–35, octobre 2017.

[9] K.D. Kreuer, M. Schuster, B. Obliers, O. Diat, U. Traub, A. Fuchs, U. Klock, S.J. Paddison et J. Maier : Short-side-chain proton conducting perfluorosulfonic acid ionomers : Why they perform better in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 178(2):499–509, avril 2008.

[10] Mohammad Ahadi, Mickey Tam, Jürgen Stumper et Majid Bahrami : Electronic conductivity of catalyst layers of polymer electrolyte membrane fuel cells : Through-plane vs. in-plane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(7):3603–3614, février 2019.

[11] Yuxiu Liu, Michael W. Murphy, Daniel R. Baker, Wenbin Gu, Chunxin Ji, Jacob Jorne et Hubert A. Gasteiger : Proton Conduction and Oxygen Reduction Kinetics in PEM Fuel Cell Cathodes : Effects of Ionomer-to-Carbon Ratio and Relative Humidity. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(8):B970, 2009.

[12] Hiroshi Iden, Kazuyuki Sato, Atsushi Ohma et Kazuhiko Shinohara : Relationship among Microstructure, Ionomer Property and Proton Transport in Pseudo Catalyst Layers. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(8):B987, 2011.

[13] K. Artyushkova, D. Habel-Rodriguez, T. S. Olson et P. Atanassov : Optimization of ink composition based on a non-platinum cathode for single membrane electrode assembly proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 226:112–121, mars 2013.

[14] Tim S. Olson, Kate Chapman et Plamen Atanassov : Non-platinum cathode catalyst layer composition for single Membrane Electrode Assembly Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *Journal of Power Sources*, 183(2):557–563, septembre 2008.

[15] Alvin Ly, Tristan Asset et Plamen Atanassov : Integrating nanostructured Pt-based electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 478:228516, décembre 2020.

Conclusions et perspectives

Afin de participer à l'expansion du marché des véhicules bas carbone, les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) doivent connaître une réduction de leur coût de fabrication. Une part importante de ce coût provient de l'utilisation de platine dans les électrodes. Les matériaux Fe-N-C sont étudiés en tant que catalyseurs à la cathode des PEMFC pour réduire la quantité totale de platine nécessaire au fonctionnement. Dans ce travail de thèse, des matériaux Fe-N-C actifs pour la catalyse de la réduction de l'oxygène ont été obtenus via par un procédé peu coûteux de gélification formaldéhyde-résorcinol. La fabrication et la caractérisation de cryogels de carbone modifiés avec une grande variété de compositions et de structures a permis d'ajuster la synthèse pour optimiser la formation des sites actifs.

Dans ce manuscrit, l'étude de l'état de l'art des catalyseurs sans métaux nobles a mis en évidence la variété de voies utilisées pour fabriquer des matériaux actifs. Les deux méthodes de synthèse de référence pour améliorer la compréhension de ces nouveaux matériaux utilisent un support sacrificiel de silice et des structures organo-métalliques. Il apparait clairement que l'activité des sites formés dépend de la structure du carbone au voisinage du complexe FeN_4 sur lequel se fixe l'oxygène. Avec les cryogels de carbone, une grande variété de matériaux carbonés poreux peuvent être obtenus, ils constituent donc un précurseur de choix pour le développement de nouveaux catalyseurs Fe-N-C.

Dans un premier temps, la méthode de synthèse de matériaux à partir d'hydrogels organiques contenant une source de mélamine a été développée pour intégrer l'azote et le fer nécessaires à la formation des sites actifs. Le pH de la synthèse a alors été identifié comme le paramètre clé déterminant la morphologie des gels.

Les développements de matériaux présentés dans ces travaux ont été menés sur deux types de précurseurs de fer.

Des cryogels de carbone azotés ont été fabriqués avec du nitrate de fer. Leurs performances catalytiques ont été étudiées en lien avec les caractérisations de structure et de composition effectuées. Il apparaît que le fer introduit sous forme de sel dans la synthèse conduit à une graphitisation de la structure carbonée. Ce phénomène augmente avec la quantité de fer utilisée et conduit à une élimination de l'azote qui limite la formation de sites actifs. La variation du pH a permis de fabriquer des matériaux diphasiques. Ce phénomène de dissociation des phases et l'étude de leurs structures sont décrits pour la première fois et se produisent pour des valeurs de pH entre 4 et 5 et supérieures à 8. La première phase formée présente une porosité hiérarchique micropore-mésopores avantageuse pour l'accessibilité des sites actifs. Enfin, un traitement thermique sous atmosphère réductrice (NH_3) a permis une amélioration de l'activité catalytique avec une baisse de surtension à $0,1\ mA/cm^2$ de $40\ mV$. Cette augmentation de l'activité catalytique n'est pas liée à une évolution de la porosité et de la quantité d'azote intégrée et intervient uniquement si le recuit fait suite à une étape de lavage acide.

D'autres structures ont été synthétisées en substituant le sel de fer par des macrocycles azotés

coordonnant un atome de fer. Avec ces précurseurs métalliques, le fer introduit ne contribue pas à graphitiser la structure carbonée lors du traitement thermique. Ainsi, la quantité d'azote est augmentée de près de 30 % pour des quantités de fer équivalentes. En variant les structures macrocycliques utilisées, les interactions entre le fer et la structure carbonée sont optimisées au profit de la formation des sites actifs avec un écart de surtension à $0,1\ \mathrm{mA/cm^2}$ de 75 mV avec le matériau équivalent à base de nitrate de fer.

Dans la dernière partie de ce manuscrit, les matériaux les plus performants fabriqués sont intégrés avec succès dans des cathodes de pile à combustible mono-cellule. La formulation de la couche active apparait comme un paramètre crucial pour les performances mesurées. Ainsi, avec un matériau catalytique identique des comportements très différents sont observés en fonction du type et de la concentration de ionomère utilisés. La caractérisation en électrolyte liquide est en bonne cohérence avec les résultats obtenus en PEMFC pour les catalyseurs comparés.

Le positionnement de ces travaux par rapport à ceux de la littérature est intéressant. En effet, différentes structures carbonées sont modifiées pour former des catalyseurs de type Fe-N-C. Parmi les matériaux fabriqués, les plus performants pour la catalyse de l'ORR se situent dans la moyenne des matériaux sans platine décrits dans la littérature. De plus, ce travail apporte des éléments de compréhension sur la formation des sites actifs. Notamment, l'interaction du fer avec la structure carbonée est identifiée comme cruciale pour l'optimisation du nombre de sites actifs. Une caractérisation des sites actifs par adsorption de molécules sondes (CO ou NO_2^-) pourrait permettre la validation des hypothèses faites à partir des propriétés physico-chimiques des matériaux.

L'intégration des catalyseurs Fe-N-C dans un assemblage membrane électrode fonctionnel est un enjeu majeur de la substitution du platine, c'est pourquoi elle a été abordée dans ce travail. Le dépôt et la formulation des couches catalytiques sont réfléchis aujourd'hui pour des couches fines telles que celles utilisées avec les matériaux platinés. La structure des sites actifs Fe-N-C rend impossible l'obtention d'une densité volumique de sites actifs suffisante pour utiliser des couches aussi fines que pour l'état de l'art contenant du platine. L'épaisseur de l'électrode doit être augmentée pour avoir des performances similaires. Ce travail et bien d'autres ont permis de montrer que la morphologie des couches actuelles utilisée avec des couches épaisses, entraine des limitations dues au transport des réactifs. Pour rendre les couches épaisses viables, il parait indispensable de repenser l'assemblage membrane électrode en assurant le transport des espèces réactives sur toute l'épaisseur. Dans cette perspective, le principe général d'empilement des couches devrait être repensé pour s'adapter aux contraintes de la couche épaisse en ajoutant des chemins artificiels de diffusion des protons et de l'oxygène.

Ces travaux font l'objet de deux articles en cours de publication concernant les cryogels à base de nitrate de fer et de macrocycles respectivement. Le protocole de fabrication des matériaux, les matériaux à base de macrocycles et les matériaux diphasiques à porosité hiérarchique font l'objet de trois brevets déposés. Une partie des résultats obtenus ont été présentés aux conférences internationales EFCD en 2019 et 139^{th} ECS en 2021.

La compréhension des enjeux de la formation des sites actifs développée dans ce manuscrit offre de nombreuses perspectives pour la poursuite de ces travaux. L'identification du nombre de sites actifs et de leur nature chimique avant et après pyrolyse à l'ammoniac pourrait permettre d'élucider le mécanisme d'augmentation de l'activité observée. Les structures hiérarchiques formées à certains pH présentent un intérêt certain en tant que support de catalyseur électrochimique. Une étude plus poussée de leur formation pourrait permettre une optimisation de cette porosité. L'environnement chimique du fer lors du traitement thermique pourrait être contrôlé plus finement pour

augmenter la densité de sites actifs. Pour cela, une étude de la dégradation en température des précurseurs de fer couplée à celle de la formation des défauts azotés dans la structure carbonée serait souhaitable. Une perte d'activité des matériaux a été constatée en stockage sous air et en fonctionnement dans cette étude. Cette dégradation qui est constatée pour tous les catalyseurs de type Fe-N-C n'est que très peu abordée mais les mécanismes impliqués sont un objet d'étude à part entière. Enfin, une adaptation de la couche active aux contraintes propres aux matériaux sans platine est indispensable pour envisager leur intégration à grande échelle et pourrait faire l'objet d'une suite à ce travail. Cette étude, qui s'inscrit dans le développement de nouveaux catalyseurs sans platine pour les PEMFC a conduit à la fabrication de structures poreuses qui pourraient aussi être utilisées dans d'autres applications. Les matériaux carbonés avec une porosité hiérarchique et un degré de graphitisation variable présentent un intérêt pour la fabrication d'électrodes de batteries.

RÉSUMÉ

La pile à combustible à membrane échangeuse de protons présente des densités de puissance favorables à une intégration dans un système de transport léger. Les deux réactions électrochimiques qui s'y produisent sont la réduction de l'oxygène à la cathode (ORR) et l'oxydation de l'hydrogène à l'anode (HOR). Elles doivent toutes deux être catalysées pour obtenir un bon rendement énergétique. Les technologies actuellement développées utilisent du platine qui est un métal rare et coûteux. Des catalyseurs sans platine sont donc développés pour l'ORR car la cathode est l'électrode la plus chargée en platine. Les sites Fe-N-C sont les meilleurs candidats en remplacement des sites platinés. Les activités volumiques des matériaux fabriqués avec ces sites sont inférieures au matériaux platinés c'est pourquoi ils doivent être intégrés dans des couches épaisses. Pour répondre aux contraintes de diffusion que cette géométrie impose, des matériaux poreux comme les cryogels de carbone sont étudiés dans ces travaux de recherche. Leur composition et leur structure peuvent être adaptées par la variation de plusieurs paramètres de synthèse. Des hydrogels enrichis en azote et fer sont synthétisés par voie sol-gel avant d'être séchés par lyophilisation et traités thermiquement pour permettre la formation des sites actifs Fe-N-C par des procédés bas coût et grande échelle. L'étude des ratios de réactifs, du pH de synthèse, du type de précurseurs de fer et des conditions de pyrolyse vont permettre une meilleure compréhension des phénomènes liant structure, composition et activité catalytique. Cette étude allant de la synthèse des matériaux à leur intégration en PEMFC, les matériaux les plus performants sont intégrés dans une couche active testée en monocellule de pile à combustible.

ABSTRACT

Proton exchange membrane fuel cells have power densities favorable to their integration into light transport vehicles. The two electrochemical reactions involved are the reduction of oxygen at the cathode (ORR) and the oxidation of hydrogen at the anode (HOR). They both need to be catalyzed for good fuel efficiency. The technologies currently developed use platinum which is a scarce and expensive metal. Platinum-free catalysts are therefore being developed for ORR because a higher loading of platinum is required at the cathode. Fe-N-C sites are the best candidates in substitution of platinum. The volume activities of the materials manufactured with these sites are lower than the platinum materials, they must therefore be integrated in thick layers. To meet the diffusion constraints that this geometry imposes, porous materials such as carbon cryogels are studied in this research work. Their composition and their structure can be adapted by varying several synthesis parameters. Hydrogels enriched in nitrogen and iron are synthesized by the sol-gel route before being freeze-dried and heat-treated to allow the formation of Fe-N-C active sites by a low-cost and scalable process. The study of precursors ratios, synthesis pH, iron precursors and the pyrolysis conditions will allow a better understanding of the phenomena linking structure, composition and catalytic activity. This study goes from the synthesis of materials to their integration in PEMFC. The most efficient materials are integrated into an active layer tested in a single cell.