



HAL
open science

Synthèse de catalyseurs bimétalliques supportés sur nanotubes de carbone dopés pour pile à combustible PEM

Stéphane Louisia

► **To cite this version:**

Stéphane Louisia. Synthèse de catalyseurs bimétalliques supportés sur nanotubes de carbone dopés pour pile à combustible PEM. Génie chimique. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2017. Français. NNT : 2017INPT0023 . tel-04221717

HAL Id: tel-04221717

<https://theses.hal.science/tel-04221717>

Submitted on 28 Sep 2023

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

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



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Chimie Organométallique et de Coordination

Présentée et soutenue par :

M. STÉPHANE LOUISIA

le vendredi 17 mars 2017

Titre :

Synthèse de catalyseurs bimétalliques supportés sur nanotubes de carbone dopés pour pile à combustible PEM

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Laboratoire de Chimie de Coordination (L.C.C.)

Directeur de Thèse :

M. PHILIPPE SERP

Rapporteurs :

M. CHRISTOPHE COUTANCEAU, UNIVERSITE DE POITIERS

Mme ELENA SAVINOVA, UNIVERSITE STRASBOURG

Membres du jury :

M. MARC MONTHIOUX, CEMES TOULOUSE, Président

M. CHRISTIAN BEAUGER, MINESPARISTECH, Membre

M. MATTHIEU HOULLE, NANOCYL, Membre

Mme MARIE HEITZMANN, CEA GRENOBLE, Membre

M. PHILIPPE SERP, INP TOULOUSE, Membre

M. PIERRE-ANDRE JACQUES, CEA GRENOBLE, Membre

REMERCIEMENTS

Il n'est pas concevable que je commence ce manuscrit sans remercier mes parents. Vous avez toujours fait en sorte que Toto, Mimi et moi nous ne manquions de rien. Sans vous, sans votre aide, je n'aurais jamais pu faire ces études et proposer aujourd'hui ce travail. Je ne trouverai jamais les mots pour décrire la chance que j'ai de vous avoir.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une thèse CEA Tech Midi-Pyrénées. J'ai travaillé dans l'équipe catalyse et chimie fine du Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) du CNRS, UPR 8241 à Toulouse et le Laboratoire des Composants PEM (LCP) du CEA/LITEN à Grenoble. J'ai pu profiter de l'expertise de ces deux laboratoires de recherche pendant ces trois années de thèse. Ce fut une expérience véritablement enrichissante. Je remercie par la même occasion Philippe SERP et Pierre-André JACQUES qui ont dirigé ce travail. J'ai beaucoup appris à vos côtés et pas uniquement sur le plan scientifique. Votre disponibilité et votre confiance m'ont énormément aidé.

Merci à Elena SAVINOVA et Christophe CONTANCEAU de m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de ce travail ainsi que Marc MONTHIOUX, Christian BEAUGER et Matthieu HOUILLE d'avoir accepté d'être membre de mon jury de thèse.

Je tiens aussi à exprimer toute ma gratitude envers deux personnes qui ont été présentes tout au long de ma thèse. Rosa, j'ose à peine imaginer les difficultés si j'avais dû faire tout ça sans toi. Marie, merci d'avoir été là quand j'étais à Grenoble et quand je n'y étais pas.

Je tiens à remercier toutes les personnes avec qui j'ai partagé mon quotidien au laboratoire à Toulouse. Vous m'avez tous aidé, à votre manière, à finir ce travail. Je remercie tout particulièrement Odile sans qui je n'aurais pas fait cette thèse. Nora, Carole, Maryse, merci pour ces pauses-café qui me permettaient de toujours bien commencer la journée. Martine, Idaline, Florence, Jérôme D., Jérôme V., Laurent, Philippe K., Bruno merci pour tout. Je veux aussi dire merci aux autres thésards du labo Faqianq, Justine et une mention particulière à Nico avec qui j'ai tant de fois refait le monde pendant nos déjeuners.

Il n'est jamais simple de se retrouver loin de chez soi pendant plusieurs semaines, c'était cependant toujours un plaisir de vous retrouver à Grenoble. Samira, Inès et Seb (les trois princesses), Yohann (qui m'a tant aidé), Dominique, Fred, Joël, Arnaud, Christine, Irina, Marion, Emeline, Marco, Fabrice, Denis et Bertrand merci à vous.

Alicia et Françoise, vous avez toujours été disponibles pour moi et d'une aide inestimable pour la préparation de mes si nombreux déplacements, je vous en remercie sincèrement.

La thèse n'est pas une expérience facile, elle est faite de hauts et de bas. J'ai la chance d'avoir eu pendant ces trois ans tous mes amis pour me soutenir. Tous ces weekends, ces voyages, ces moments de détente

m'ont donné la force nécessaire pour mener ce projet à son terme. Je n'ai pas besoin de faire une liste car vous vous reconnaitrez.

Pour finir, je tiens à remercier infiniment toutes les personnes qui se sont déplacés pour assister à ma soutenance. Rien n'est plus agréable que de présenter l'aboutissement de trois ans de travail devant un amphithéâtre remplis par sa famille, ses amis et ses collègues.

RESUME

Les recherches menées dans le domaine des piles à combustibles à membrane échangeuse de protons (PEMFCs) depuis le début des années 1980 ont permis de considérablement améliorer leurs performances. Deux principaux verrous persistent néanmoins au niveau des catalyseurs : le coût et la stabilité. En effet, pour obtenir de bonnes performances, il faut que la couche active cathodique soit relativement chargée en métaux nobles, comme le platine, ce qui a un coût important. En plus d'être coûteux, les catalyseurs utilisés commercialement sont sujets à différents phénomènes de dégradation, notamment l'oxydation du support carboné. Les travaux décrits dans cette thèse visent à produire des catalyseurs bimétalliques supportés sur des nanotubes de carbones dopés, afin de préparer des structures actives pour la Réaction de Réduction de l'Oxygène (ORR) et résistantes dans les conditions de fonctionnement des PEMFCs. La première étape a été la synthèse de nanotubes de carbone dopés à l'azote (N-CNT) ou au soufre (S-CNT). Différents traitements et fonctionnalisations ont été testés pour faciliter le dépôt et la dispersion de nanoparticules métalliques à la surface des nanotubes, faciliter l'intégration du catalyseur dans la couche active et ralentir le phénomène d'oxydation du carbone. Des nanoparticules bimétalliques PtCo et PtNi ont été préparées en utilisant une méthode de synthèse originale utilisant un liquide ionique comme stabilisant. Tous les catalyseurs ainsi synthétisés ont présenté des surfaces électro-actives (ECSA) élevées et de bonnes activités pour l'ORR. Les plus pertinents ont été étudiés en mono-cellules de 25 cm². Ils présentent de meilleurs résultats aux tests de dégradation accélérés du support carboné, comparés à une référence commerciale PtCo supporté sur noir de carbone. Une diminution du chargement en platine de la couche active cathodique de 0,4 mg_{Pt}.cm⁻² à 0,2 mg_{Pt}.cm⁻² a permis d'améliorer les performances de la mono-cellule en diminuant notamment les limitations dues au transport de matière dans la couche active.

MOTS-CLES :

Nanotubes de carbone, dopage, catalyse, nanoparticules, pile à combustible.

ABSTRACT:

Researches on the field of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) since the early 1980s have greatly improved their overall performances. Nevertheless, there are still two main issues with the catalyst: the cost and the stability. In order to obtain good performances, the cathodic active layer generally shows very high loadings with noble metals such as platinum that explain the high costs. In addition to this cost, various phenomena of degradation and in particular the oxidation of the carbon support can be observed on commercially used catalysts. The aims of this work is to produce bimetallic catalysts supported on doped carbon nanotubes in order to obtain active structures for the Oxygen Reduction Reaction (ORR) and resistant under the operating conditions of the PEMFCs. The first step was the synthesis of carbon nanotubes doped with nitrogen (N-CNT) or with sulfur (CS_x). Different treatments and functionalizations have been tested to facilitate the deposition and the distribution of metal nanoparticles on the surface of the nanotubes and to facilitate the integration of the catalyst in the active layer. Carbon nanotubes have been chosen because they are known to be less reactive for oxidation than carbon blacks. The bimetallic nanoparticles PtCo and PtNi were prepared using an original synthetic route using an ionic liquid as a stabilizer. All the catalysts synthesized exhibited good electro-active surface area (ECSA) and excellent activities for ORR. The most relevant catalysts were studied in mono-cells of 25 cm². They show better results in accelerated degradation tests of the carbon support, compared to a PtCo commercial reference supported on carbon black. A reduction in the platinum loading of the cathodic active layer from 0.4 mgPt/cm² to 0.2 mgPt/cm² improves the performances of cell by reducing the limitations due to the transport of material in the active layer.

KEYWORDS:

Carbon nanotubes, doping, catalysis, nanoparticles, fuel cells.

LISTE DES ABREVIATIONS.....	17
INTRODUCTION GENERALE.....	19
I CATALYSE ET PEMFC	25
I.1 La Pile à Combustible à Membrane Echangeuse de Protons (PEMFC)	25
I.1.1 Contexte.....	25
I.1.2 Principe de fonctionnement	27
I.1.3 Les principaux composants d'une PEMFC	27
<i>I.1.3.1 Les plaques bipolaires.....</i>	<i>28</i>
<i>I.1.3.2 Couche de diffusion des gaz.....</i>	<i>28</i>
<i>I.1.3.3 L'électrolyte</i>	<i>28</i>
<i>I.1.3.4 Les couches actives</i>	<i>29</i>
I.2 La catalyse dans les PEMFCs.....	30
I.2.1 Réaction de réduction de l'oxygène.....	30
I.2.2 Les nanoparticules de platine.....	32
I.2.3 Alliages à base de platine et structuration cœur-coquille	35
<i>I.2.3.1 Alliages de platine de type PtM.....</i>	<i>35</i>
<i>I.2.3.2 Nano-structuration cœur-coquille</i>	<i>38</i>
I.2.4 Mécanismes de dégradation des catalyseurs.....	40
<i>I.2.4.1 Dissolution et agglomération de la phase active</i>	<i>40</i>
<i>I.2.4.2 Oxydation du support carboné.....</i>	<i>43</i>
<i>I.2.4.3 Attaques chimique de la membrane électrolyte.....</i>	<i>45</i>
I.3 Utilisation de nanotubes de carbone comme support.....	45
I.3.1 Dopage des nanotubes de carbone	46
I.3.2 Structure des nanotubes dopés à l'azote	49
<i>I.3.2.1 Morphologie particulière.....</i>	<i>49</i>
<i>I.3.2.2 L'azote dans les nanotubes dopés</i>	<i>51</i>

I.3.3 Propriétés des nanotubes dopés à l'azote.....	52
<i>I.3.3.1 Chimie de surface et ancrage des nanoparticules.....</i>	<i>53</i>
<i>I.3.3.2 Propriétés d'adsorption</i>	<i>53</i>
I.3.4 Catalyseurs de PEMFCs supportés sur nanotubes de carbone dopés à l'azote.....	54
<i>I.3.4.1 Activité des catalyseurs Pt/N-CNTs ou PtM/N-CNTs</i>	<i>54</i>
<i>I.3.4.2 Résistance à la corrosion du carbone des catalyseurs supportés sur N-CNTs.....</i>	<i>58</i>
I.4 Objectifs de la thèse	61
I.5 Référence	62
II SYNTHÈSE DE NANOTUBES DE CARBONE DOPES	71
II.1 Introduction	71
II.1.1 Techniques de synthèse de nanotubes de carbone dopés N.....	72
II.1.2 Synthèse de nanotubes de carbone dopés S.....	73
II.1.3 Analyse de la chimie de surface des CNTs dopés	75
II.2 Synthèse, traitement et caractérisation des nanotubes de carbone dopés à l'azote	77
II.2.1 Synthèse de nanotubes dopés à l'azote.....	77
II.2.2 Traitement des nanotubes dopés à l'azote	78
<i>II.2.2.1 Oxydation chimique</i>	<i>79</i>
<i>II.2.2.2 Greffage de groupements acide sulfonique.....</i>	<i>79</i>
<i>II.2.2.3 Traitement thermique.....</i>	<i>80</i>
II.2.3 Caractérisation des nanotubes de carbone dopés à l'azote	81
<i>II.2.3.1 Microscopie électronique à transmission</i>	<i>81</i>
<i>II.2.3.2 Analyse élémentaire</i>	<i>84</i>
<i>II.2.3.3 Analyse thermogravimétrique.....</i>	<i>85</i>
<i>II.2.3.4 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....</i>	<i>90</i>
<i>II.2.3.5 Spectroscopie Raman.....</i>	<i>94</i>
<i>II.2.3.6 Diffraction des rayons X.....</i>	<i>95</i>

II.2.3.7 Analyse de surface spécifique BET.....	97
II.3 Synthèse et caractérisation de nanotubes de carbone dopés au soufre	99
II.3.1 Synthèse de nanotubes dopés au soufre.....	99
II.3.2 Caractérisation des nanotubes de carbone dopés au soufre.....	101
II.4 Montée en échelle de la synthèse des nanotubes de carbone	107
II.5 Conclusion.....	109
II.6 Référence.....	111
III SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES BIMÉTALLIQUES SUPPORTÉES SUR NANOTUBES DE CARBONE DOPÉS.	119
III.1 Introduction	119
III.1.1 Synthèse de nanoparticules cœur-coquille	120
III.1.2 Utilisation d'un liquide ionique comme stabilisant	122
III.2 Synthèse des catalyseurs supportés sur nanotubes de carbone	124
III.2.1 Choix du stabilisant.....	124
III.2.2 Synthèse de catalyseurs PtCo supportés sur nanotubes de carbone.....	126
III.2.3 Synthèse de catalyseurs PtNi supportés sur nanotubes de carbone.....	131
III.2.4 Synthèse des catalyseurs PtCu/A30 et Pt/A30.....	134
III.3 Caractérisation des catalyseurs PtCo/A30 et PtNi/A30-HT.....	135
III.3.1 Catalyseur PtCo/A30.....	136
III.3.1.1 Microscopie électronique à transmission haute résolution.....	136
III.3.1.2 Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS).....	139
III.3.1.3 Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS).....	140
III.3.1.4 Mesures magnétiques	141
III.3.2 Catalyseur PtNi/A30-HT.....	143
III.3.2.1 Microscopie électronique à transmission haute résolution.....	143
III.3.2.1 Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS).....	144

III.3.2.2 Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS).....	145
III.3.2.3 Mesures magnétiques	146
III.4 Montée en échelle des catalyseurs PtCo/A30.....	149
III.5 Conclusion	150
III.6 Référence	152
IV CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES DES CATALYSEURS BIMETALLIQUES.....	159
IV.1 Introduction.....	159
IV.1.1 Caractérisation en électrode tournante à disque-anneau	159
IV.1.1.1 Préparation des encres catalytiques.....	160
IV.1.1.2 Caractérisation électrochimique	161
IV.1.2 Caractérisation en demi-pile	165
IV.1.3 Caractérisation en mono-cellule	168
IV.1.4 Tests de dégradation accélérés.....	170
IV.2 Caractérisation RRDE.....	171
IV.2.1 Catalyseurs PtCo/N-CNTs.....	172
IV.2.2 Catalyseurs PtNi/N-CNTs.....	174
IV.2.3 Catalyseurs PtCo/E3T27 et PtNi/E3T27.....	177
IV.2.4 Mesure du taux de peroxyde d'hydrogène produit	179
IV.3 Caractérisation en demi-pile.....	181
IV.3.1 Support A30 et E3T27	181
IV.3.2 Catalyseurs PtCo/N-CNTs.....	182
IV.3.3 Catalyseurs PtNi/N-CNTs.....	185
IV.3.4 Catalyseurs PtCo/E3T27 PtNi/E3T27	186
IV.3.5 Courbes de Tafel des catalyseurs PtCo/N-CNTs et PtNi/N-CNTs	188
IV.3.6 Tests de dégradation en demi-pile	190

IV.4 Caractérisation en mono-cellule de 25 cm²	194
IV.4.1 Conditionnement et tests.....	194
<i>IV.4.1.1 Préparation des AMEs</i>	194
<i>IV.4.1.2 Conditions des tests en mono-cellule</i>	195
<i>IV.4.1.3 Conditionnement de la cellule</i>	196
IV.4.2 Mise en place d'un lavage des catalyseurs	196
<i>IV.4.2.1 Résultats préliminaires</i>	196
<i>IV.4.2.2 Lavage des catalyseurs à l'EDTA</i>	197
<i>IV.4.2.3 Tests électrochimique après lavage</i>	202
IV.4.3 Influence du chargement de l'électrode.....	203
<i>IV.4.3.1 Courbes de polarisation</i>	203
<i>IV.4.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	206
<i>IV.4.3.3 Spectrométrie d'impédance</i>	207
<i>IV.4.3.4 Voltampérométries cycliques</i>	208
IV.4.4 Composition de la couche active	209
IV.4.5 Tests de dégradations accélérées	211
IV.4.6 Comparaison de PtCo/A30E et PtCo/A30-SupE	214
IV.5 Conclusion	216
IV.6 Références	219
V PARTIE EXPERIMENTALE	227
V.1 Réactifs et matériaux	227
V.1.1 Gaz	227
V.1.2 Sels et précurseurs.....	227
V.1.3 Caractérisation électrochimique.....	227
V.1.4 Divers.....	227
V.2 Synthèse	227

V.2.1 Synthèses des nanotubes de carbone.....	227
V.2.2 Purification des nanotubes de carbone.....	229
V.2.3 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone à l'acide nitrique.....	229
V.2.4 Greffage des fonctions acides sulfoniques.....	229
V.2.5 Traitements thermiques.....	229
V.2.6 Synthèse de catalyseurs bimétalliques supportés sur nanotubes de carbone.....	229
V.3 Caractérisation des matériaux.....	230
V.3.1 Microscopie électronique.....	230
V.3.2 Analyse élémentaire.....	231
V.3.3 Analyse thermo-gravimétrique (ATG).....	231
V.3.4 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	231
V.3.5 Spectroscopie Raman.....	231
V.3.6 Diffraction des rayons X.....	231
V.3.7 Analyses WAXS.....	232
V.3.8 Mesure de surface spécifique.....	232
V.4 Caractérisation électrochimique.....	232
V.4.1 Caractérisation en électrode tournante disque-anneau.....	232
V.4.2 Préparation des AMEs.....	234
V.4.3 Caractérisation en demi-pile.....	234
V.4.4 Caractérisation en mono-cellule de 25 cm ²	235
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	239
ANNEXES.....	245

LISTE DES ABREVIATIONS

ATG	Analyse thermogravimétrique
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CB	<i>Carbon Black</i> (noir de carbone)
CNT	<i>Carbon Nanotubes</i> (nanotube de carbone)
CV	Voltampérométrie cyclique
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> (dépôt chimique en phase vapeur)
DoE	<i>U.S. Department of Energy</i>
DRX	Diffraction des rayons X
ECSA	Surface électro-active
ENH	Electrode Normale à Hydrogène
ERH	Electrode Réversible à Hydrogène
GDL	<i>Gaz Diffusion Layer</i> (Couche de diffusion des gaz)
GES	Gaz à effets de serre
Hupd	<i>Hydrogen underpotential deposition</i>
M	Métal de transition
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MEBT	Microscopie Electronique à Balayage à Transmission
MET	Microscopie Electronique à Transmission
MSE	Mercury sulfate electrode
N-CNT	Nanotubes de carbone dopés à l'azote
NP	Nanoparticule
OCV	<i>Open Circuit Voltage</i>
ORR	Réaction de réduction de l'oxygène
PDF	Fonction de distribution de paires
PEMFC	Pila à Combustible à Membrane Echangeuse de Protons
PSA	Acide phenylsulfonique
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PtM	Alliage de platine et d'un autre métal de transition

RRDE	Electrode tournante à disque-anneau
S-CNT	Nanotube de carbone dopé au soufre
SQUID	<i>Superconducting QUantum Interference Device</i>
STEM -HAADF	Microscopie électronique à balayage en transmission en champs sombres à larges angles
WAXS	Diffraction des rayons X à angles larges
XPS	Spectroscopie de photoélectrons X

INTRODUCTION GENERALE

Depuis le début de l'ère industrielle, le développement économique mondial a entièrement reposé sur une consommation excessive des ressources terrestres et notamment des combustibles fossiles. Il est maintenant établi que les émissions anthropiques de gaz à effets de serres sont, en grande partie, responsables du changement climatique terrestre observé depuis les 60 dernières années. Acidification des océans, fonte de la calotte glaciaire, baisse des récoltes, augmentation des inégalités sociales mondiales constituent une liste non exhaustive des incidences néfastes que peut avoir le réchauffement climatique et montre bien l'importance qu'il faut attacher à ce problème. A cela s'ajoute l'ensemble des impacts sanitaires liés à la fois à ce réchauffement mais aussi à l'émission de particules fines lors de la combustion de substances carbonées. Outre les considérations climatiques, la dépendance des pays à ces combustibles fossiles comme sources d'énergies ou de revenus constitue un motif de tension géopolitique global. Par exemple, la France importait 99 % de sa consommation annuelle en pétrole en 2015.

La diversification des moyens de production d'énergie afin de réduire la part des énergies fossiles est ainsi devenue un enjeu climatique, sanitaire et géopolitique. Une réduction significative des émissions de gaz à effets de serre passe par l'utilisation accrue de vecteurs énergétiques beaucoup plus efficaces. L'une des solutions envisagées est le développement de la filière hydrogène, même si l'hydrogène est encore trop peu produit et trop coûteux pour pouvoir l'envisager comme une solution globale. La Pile à Combustible à Membrane Echangeuses de Protons (PEMFC) est l'un des moyens utilisés pour convertir l'hydrogène en énergie électrique. Si ce système est considéré comme prometteur c'est qu'il permet un bon rendement électrique, que les applications soient stationnaires ou pour le transport. Si les recherches menées dans le domaine depuis le milieu des années 1980 ont permis d'améliorer les performances, leur commercialisation à grande échelle demande encore de s'affranchir d'un certain nombre de freins tant économiques que technologiques.

Les travaux effectués au cours de cette thèse se concentrent sur le catalyseur utilisé dans ces piles et tout particulièrement celui employé au niveau de la couche active cathodique, où a lieu la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) considérée comme le processus cinétiquement déterminant. La nécessité d'utiliser une grande quantité de platine, un métal coûteux, déposé sous forme de nanoparticules (NPs) sur un support carboné contribuent fortement au coût élevé de ces systèmes. La stabilité du catalyseur vis-à-vis notamment des phénomènes d'oxydation du support carboné constitue un second verrou. L'objectif est donc double et vise à améliorer à la fois l'activité et la stabilité des catalyseurs. Pour cela, des structures bimétalliques à base de platine ont été synthétisées et supportées sur différents types de nanotubes de carbones dopés ou non. Du fait de leurs bonnes résistances physiques et chimiques, les nanotubes ont ainsi été choisis comme support de la phase active des catalyseurs préparés. L'utilisation de structures

dopées à l'azote ou au soufre permet de faciliter le dépôt des NPs métalliques mais a aussi une influence sur l'intégration des catalyseurs en pile. Les catalyseurs, dont la préparation sera décrite dans ce manuscrit, ont été caractérisés dans plusieurs systèmes électrochimiques et notamment des mono-cellules qui permettent de tester les catalyseurs dans des conditions proches des conditions réelles de fonctionnement des PEMFCs. Ces travaux ont été réalisés grâce à la collaboration entre deux laboratoires : le Laboratoire de Chimie de Coordination CNRS (UPR 8241) à Toulouse et le Laboratoire des Composants PEM du CEA/LITEN à Grenoble.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres. Dans le premier chapitre seront décrits les aspects fondamentaux qui permettront de comprendre le fonctionnement global des PEMFCs et les différents verrous qui freinent le développement à grande échelle de ces systèmes. Puis, le rappel bibliographique se concentrera sur les propriétés intéressantes des CNTs dopés, expliquant leurs intégrations possibles dans les catalyseurs préparés. Le deuxième chapitre décrira la synthèse et les caractérisations des différents types de CNTs dopés ou non, permettant de mettre en évidence les points communs et les différences entre les différents supports carbonés. Dans le troisième chapitre, ces différentes structures carbonées seront utilisées pour supporter des nanoparticules bimétalliques à base de platine. Une technique de synthèse originale a été mise au point et les caractérisations effectuées permettront de comprendre l'effet du support carboné sur ces synthèses. Le quatrième chapitre sera dédié à l'ensemble des caractérisations électrochimiques. Les catalyseurs préparés seront testés en utilisant différentes techniques qui permettront de mettre en évidence l'effet du dopage ou des différents traitements sur les CNTs, mais aussi le choix des métaux sur l'activité finale des catalyseurs, leur sélectivité et leur stabilité. Le cinquième et dernier chapitre décrira les différentes méthodes de synthèse et de caractérisations utilisées tout au long de ces travaux.

CHAPITRE I

Catalyse et PEMFC

I CATALYSE ET PEMFC

Ce chapitre a pour objectif de faire un état de l'art sur les piles à combustible à membranes échangeuses de protons (PEMFCs, de l'anglais *Proton Exchange Membrane Fuel Cells*). Après avoir rapidement resitué le contexte dans lequel s'inscrivent les recherches dans le domaine de l'énergie, la première partie de ce chapitre nous servira à faire un rappel du principe de fonctionnement des PEMFCs et de ses différents composants. Dans la deuxième partie, nous essayerons de comprendre comment fonctionne la catalyse dans la pile et décrirons les principales avancées qui ont permis une très nette amélioration des performances depuis le début des années 1990. Ensuite, nous discuterons des principaux phénomènes de dégradations directement liés aux catalyseurs. Pour finir, dans la troisième partie, après avoir défini rapidement les nanotubes de carbone dopés à l'azote (N-CNTs), nous verrons en quoi ils peuvent être une bonne alternative aux noirs de carbone (CBs, de l'anglais *Carbon blacks*) comme support de catalyseurs.

I.1 La Pile à Combustible à Membrane Echangeuse de Protons (PEMFC)

I.1.1 Contexte

A la fin du XIX^{ème} siècle, la révolution industrielle, qui a posé les bases du monde moderne et industrialisé que nous connaissons, n'a été possible que par la maîtrise de nouvelles sources d'énergie. L'utilisation des énergies fossiles très abondantes sur terre, comme le charbon, le pétrole ou le gaz, a permis un développement sans précédent des moyens de production, de transports ce qui a provoqué une explosion de la démographie mondiale. L'intensification des activités humaines n'a pas été sans conséquence. Depuis les années 1990, le Groupe d'Experts intergouvernemental sur l'évolution du Climat (GEIC) a mis en évidence le rôle de l'Homme sur le réchauffement climatique que ce soit de manière directe (émissions de gaz à effets de serre (GES)) ou indirecte (déforestation, artificialisation des sols) (Figure I-1).

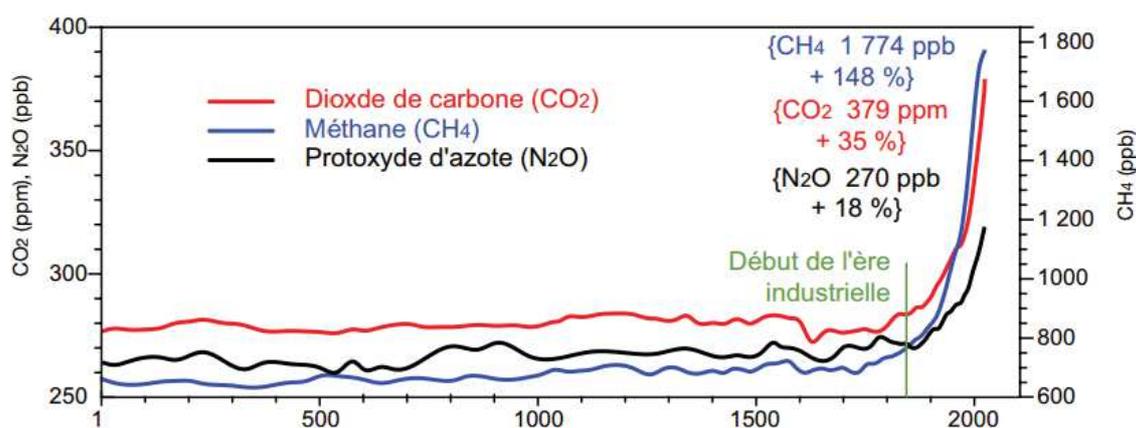


Figure I-1 – Concentrations des gaz à effet de serre dans le monde de l'an 1 à 2005. Adapté de [1].

Plus de 150 ans après le début de l'ère industrielle, les énergies fossiles tiennent un rôle toujours aussi important dans notre société. En 2013, 81% du mix énergétique mondial était composé d'énergie fossile. Hors, il est maintenant prouvé que l'utilisation de ces combustibles fossiles est responsable de la

production d'une très importante quantité de GES. A noter que le charbon, qui représente moins d'un tiers de ce mix, est responsable de plus de 45% des émissions de CO₂ chaque année (Figure I-2).

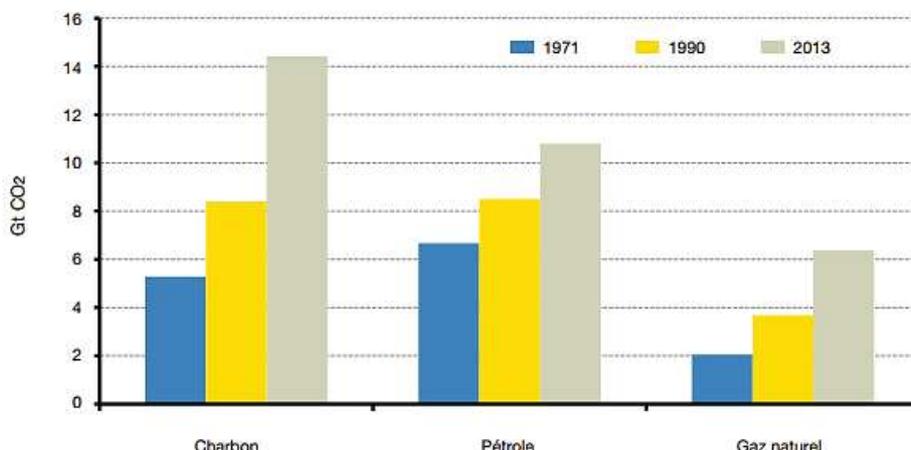


Figure I-2 – Emissions de CO₂ dues à l'énergie par combustible dans le monde en 2013 [2].

Afin d'atténuer le réchauffement climatique terrestre, la réduction des émissions de GES est devenu un véritable enjeu du XXI^{ème} siècle. Cela passe par la diversification des moyens de productions d'énergie, afin de réduire la part des énergies fossiles, mais aussi l'utilisation de vecteurs énergétiques beaucoup plus efficaces. En effet, le stockage de l'énergie est un enjeu tout aussi important que les méthodes de production. Un stockage performant va permettre à des énergies renouvelables (solaire, éolien, biomasse) de devenir plus attractives puisqu'on n'a plus à se soucier d'adapter l'offre à la demande. Les solutions sont donc multiples et l'utilisation d'hydrogène comme vecteur énergétique est l'une des solutions envisagées. En effet, l'hydrogène dispose de caractéristiques très intéressantes. Avec une densité énergétique de 33,3 kWh.kg⁻¹, il est presque trois fois plus énergétique par unité de masse que le gazole (11,9 kWh.kg⁻¹) et deux fois plus énergétique que le gaz naturel (14 kWh.kg⁻¹). Par contre, le dihydrogène est très peu abondant dans l'atmosphère terrestre (de l'ordre de 0,5 ppm) et est, la plupart du temps, produit à partir de matières premières non renouvelables (charbon, pétrole gaz naturel) par des réactions de reformage ou d'oxydation partielle. Il peut aussi être produit par électrolyse de l'eau, plus couteuse, mais voie très intéressante étant donné l'abondance de l'eau sur Terre (Figure I-3). L'hydrogène peut être convertit en énergie soit par combustion directe, soit par oxydation à l'anode d'un pile à combustible.

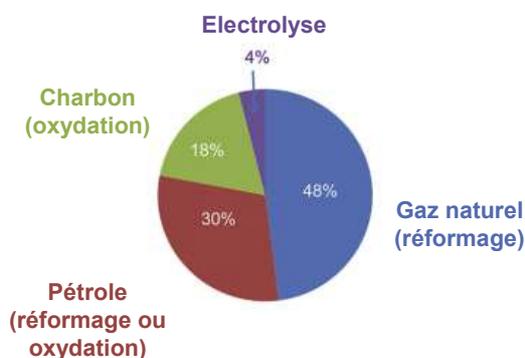


Figure I-3 – Estimation de la production d'hydrogène dans le monde en 2008. Adapté de [3].

Le principe de la pile à combustible a été mis en évidence pour la première fois par Christian Schönbein en 1838. Ce principe a été mis en application en 1839 par Sir William Grove qui mis au point la première cellule [4]. Il a fallu attendre plus de 100 ans pour voir le développement industriel de cette technologie, avec l'intégration de pile à combustible dans des engins spatiaux développés par la NASA dans les années 1960. Les applications autres que dans le spatial étaient bien peu nombreuses du fait du coût élevé de cette technologie. Dans les années 1990, d'importantes avancées technologiques leur ont permis de devenir accessibles à plus grande échelle pour des applications mobiles ou stationnaires [5].

I.1.2 Principe de fonctionnement

La PEMFC est un générateur électrochimique permettant de convertir l'énergie chimique de réactions d'oxydoréductions en électricité et en chaleur. A l'anode, le dihydrogène ou hydrogène (H₂) est oxydé sous forme de protons en libérant des électrons (Equation I-1 A). L'électrolyte va permettre la conduction protonique vers la cathode tandis que les électrons sont conduits par un circuit externe ce qui génère le courant électrique. A la cathode, les protons et les électrons sont consommés par la réaction exothermique de réduction du dioxygène ou oxygène (O₂) qui va produire de l'eau et de la chaleur (Equation I-1 B). Cette chaleur peut dans certains cas être utilisée.



Equation I-1 – (A) Demi-Equation de la réaction d'oxydation de l'hydrogène (B) Demi-Equation de la réaction de réduction de l'oxygène (C) Equation de fonctionnement d'une PEMFC.

La PEMFC est la pile à combustible la plus étudiée dans le monde car elle dispose des avantages intéressants comme son utilisation à basse température (inférieure à 100°C) et la possibilité d'alimenter la cathode par l'air ambiant. Elle est, en effet, insensible à la présence de dioxyde de carbone (CO₂). Elle peut aussi être utilisée sur de larges gammes de puissance puisqu'elle se présente sous forme de cellules associées en série : moduler la taille et le nombre des cellules permet d'obtenir la puissance souhaitée, adapté à l'application. En termes d'application, sa compacité en fait une candidate sérieuse au remplacement des énergies fossiles dans le domaine du transport [6]. On notera l'exemple de la Mirai, véhicule commercialisé par Toyota Motor Corporation en 2015, ayant une autonomie supérieure à 500 km et alimentée par une pile à combustible dont la densité volumique de puissance est de 3,1 kW/l [7].

I.1.3 Les principaux composants d'une PEMFC

Les PEMFCs utilisées actuellement sont donc des empilements de cellules individuelles associées en série. Cet empilement est appelé « *stack* ». La Figure I-4 A représente le schéma d'assemblage d'une cellule de PEMFC avec les principaux éléments la constituant : les plaques bipolaires et un Assemblage Membrane-Electrodes (AME) constitué des couches de diffusions des gaz, des couches actives catalytiques et de la membrane électrolyte conductrice de protons. Si la couche active faisait l'objet de la

plupart des recherches dans le domaine par le passé, tous ces éléments sont plus largement étudiés afin d'obtenir de meilleures performances pour les PEMFCs.

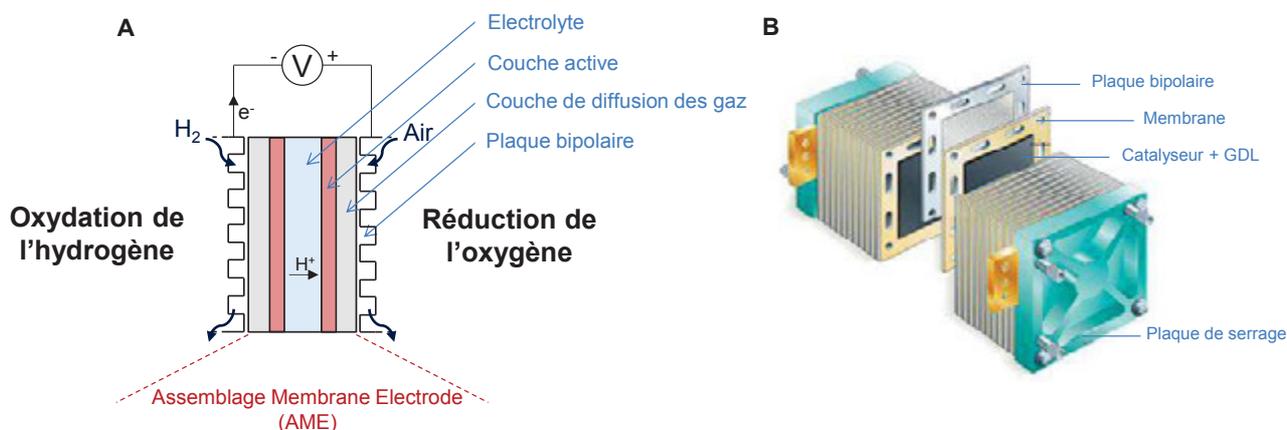


Figure I-4 – (A) Schéma d'assemblage d'une cellule de PEMFC (B) Illustration d'un stack de PEMFC. Adapté de [8].

1.1.3.1 Les plaques bipolaires

Historiquement les plaques bipolaires sont des structures en graphite dans lesquelles sont creusés des canaux et qui vont venir se placer de part et d'autres des électrodes [7-8]. Elles assurent différents rôles au sein de la cellule : les canaux permettent d'alimenter les électrodes en gaz/réactifs, l'évacuation de l'eau et de la chaleur produite mais aussi la collecte des électrons. La conception et la forme ont considérablement évolué depuis l'apparition des premiers *stacks*, elles sont maintenant faites le plus souvent de matériaux composites ou d'acier traité pour résister à la corrosion [11].

1.1.3.2 Couche de diffusion des gaz

La couche de diffusion des gaz (GDL de l'anglais *Gaz Diffusion Layer*) est une structure poreuse qui permet d'alimenter en gaz de façon homogène le catalyseur. Assurant le contact entre la couche active et les plaques bipolaires, la GDL doit aussi être un bon conducteur électronique et permettre l'évacuation de l'eau et de la chaleur. Elle est constituée de fibres de carbone et se présente sous la forme de feutre ou de papier. Un traitement avec du PTFE permet d'ajuster son caractère hydrophobe et ainsi d'éviter l'accumulation d'eau dans la cellule. Elle doit aussi être résistante aux conditions de fonctionnement de la pile (surpression, température, atmosphère corrosive).

1.1.3.3 L'électrolyte

Dans les PEMFCs, l'électrolyte est une membrane située entre les couches actives. Il est constitué d'un polymère conducteur ionique qui va permettre la diffusion des protons depuis l'anode vers la cathode. S'il est un très bon conducteur protonique, il doit par contre être imperméable aux gaz, pour éviter des réactions qui dégraderaient la pile et les courants de cross-over, mais aussi imperméable aux électrons pour éviter les courts-circuits. Actuellement, la référence dans le domaine des PEMFCs est une membrane faite en Nafion®, une résine thermoplastique fluorée développée et produite par Dupont [12]. Il s'agit du

copolymère d'un vinyl ether perfluorée et d'un tétrafluoroéthylène (Figure I-5). Le transfert protonique est assuré par les groupements sulfoniques ($-\text{SO}_3\text{H}$) en bout de chaîne. Ces membranes possèdent de bonnes caractéristiques mécaniques (même utilisées sous forme de films de $25\ \mu\text{m}$ d'épaisseur) et une bonne stabilité chimique grâce au squelette PTFE [13]. La conductivité protonique de la membrane est directement liée à sa teneur en eau et peut atteindre dans les meilleures conditions de fonctionnement des valeurs supérieures à $50\ \text{mS}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cette hydratation provoque un gonflement de la membrane lors de son utilisation qui peut être source de dégradations mécaniques lorsqu'on effectue des cycles marche/arrêt [14]. Au-dessus de $100\ ^\circ\text{C}$, la déshydratation de la membrane provoque une diminution de la conduction protonique. Les membranes Nafion® sont en générale utilisées à une température de 80°C .

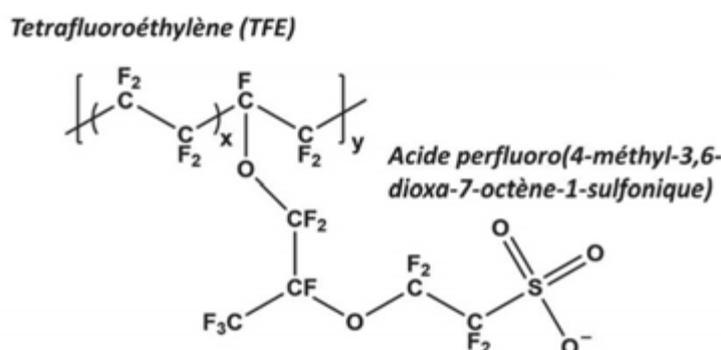


Figure I-5 – Structure du Nafion®

1.1.3.4 Les couches actives

Qu'elle soit anodique ou cathodique, la couche active est le siège des réactions électrochimiques à l'intérieur de la pile. On y trouve le catalyseur dont le rôle est d'améliorer les cinétiques de réactions en abaissant les barrières énergétiques permettant le passage des réactifs aux produits des réactions citées plus tôt (Equation I-1 A et B). Le catalyseur le plus utilisé commercialement est constitué de nanoparticules (NPs) de platine déposées sur un noir de carbone (la description de cette famille de catalyseur sera approfondie dans une partie I.2). En plus de la fonction de catalyse, ces couches doivent posséder des caractéristiques permettant le bon fonctionnement de la pile. Elles doivent présenter de bonnes conductions protoniques et électroniques pour permettre la circulation des protons à l'intérieur de la pile et la circulation des électrons vers le circuit extérieur. L'ionomère conducteur de protons est ajouté dans ces couches actives pour permettre une bonne interaction entre les sites actifs du catalyseur et l'électrolyte : les gaz réactifs n'entrent pas directement en contact avec ces sites actifs mais sont d'abord solubilisés dans l'ionomère avant de diffuser vers le site catalytique. Le contact électronique est rendu possible par la présence du support carboné. Les réactions électrochimiques ne sont donc possibles qu'en présence de point triple, c'est-à-dire le contact entre la phase active du catalyseur, le support carboné et l'ionomère (Figure I-6). Pour finir, ces couches doivent être suffisamment poreuses pour assurer une bonne alimentation en gaz réactifs et l'évacuation des gaz non consommés et de l'eau produite.

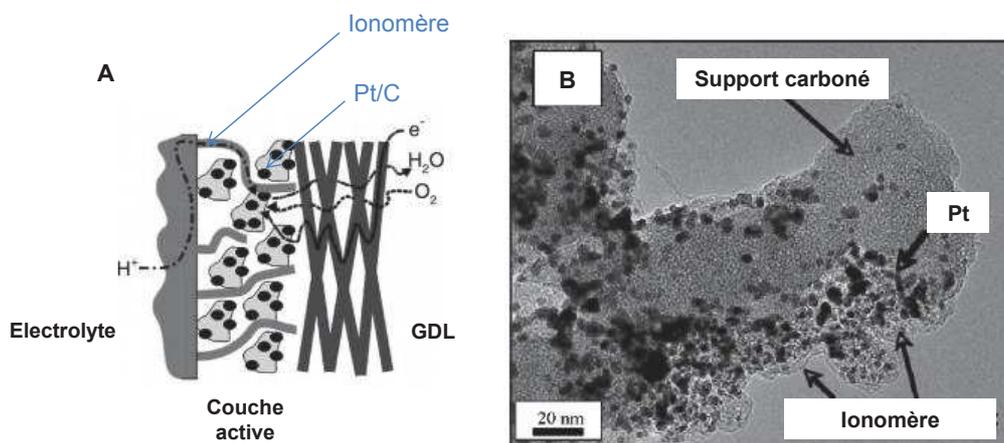


Figure I-6 – (A) Transports des gaz, protons et électrons dans un AME. Adapté de [15] (B) Micrographie TEM d'une zone de triple contact dans la couche active. Adapté de [16].

I.2 La catalyse dans les PEMFCs

Le catalyseur est l'objet principal de cette étude. Il est indispensable au fonctionnement de la pile car il permet aux réactions chimiques d'avoir lieu. La réaction de réduction de l'oxygène est un processus lent. Le platine est le catalyseur le plus performant en termes de sélectivité et de conversion énergétique. Il a aussi l'avantage d'être particulièrement stable dans des atmosphères corrosives comparé aux autres métaux de transition.

I.2.1 Réaction de réduction de l'oxygène

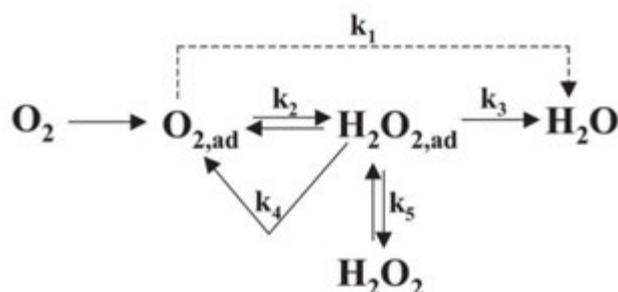
Dans la PEMFC, la réduction de l'oxygène a lieu en milieu acide et est thermodynamiquement possible suivant différents chemins réactionnels selon le nombre d'électrons engagés dans le processus (Equation I-2). Les produits de la réaction peuvent alors être de l'eau ou du peroxyde d'hydrogène.



Equation I-2 – (A) Demi-équation de réduction de l'oxygène en eau (B) Demi-équation de réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène (C) Demi-équation de réduction du peroxyde d'hydrogène en eau.

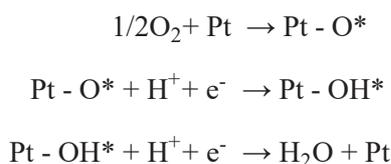
Pour une application pile à combustible, le processus à 4 électrons est très largement préféré puisqu'il est plus efficace d'un point de vue énergétique et qu'il évite la production de peroxyde d'hydrogène qui est l'une des sources de dégradation des membranes électrolytes. Le problème est que la réduction de l'oxygène directe en eau nécessite la dissociation de la liaison O–O qui est une liaison forte (énergie de liaison $\Delta_{\text{diss}}\text{H}^\circ = 495 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Cela explique la nécessité d'utiliser un catalyseur pour effectuer cette réaction. Le platine est très largement utilisé car il permet une adsorption dissociative de l'oxygène en limitant les surtensions liées à l'activation du processus. La réduction de l'oxygène en eau est alors plus complexe et ne peut pas se résumer à deux réactions compétitives (Equation I-3). Le schéma réactionnel

proposé par Wroblowa *et coll.* permet de résumer les différents processus mis en jeu : le processus à “4 électrons” permet la réduction directe en eau tandis que le processus à “2 + 2 électrons” implique la formation d’un intermédiaire $H_2O_{2,ad}$, qui est ensuite réduit en eau [17]. C’est la désorption de cet intermédiaire qui explique l’apparition de peroxyde d’hydrogène dans le système.

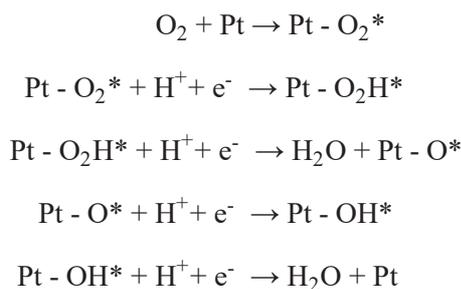


Équation I-3 – Schéma réactionnel de réduction de l’oxygène à la surface d’un catalyseur [18].

La réaction à la surface du platine a été décrite par Nørskov *et coll.* selon deux mécanismes réactionnels dits dissociatif ou associatif, selon si on se trouve respectivement à basse ou haute densité de courant [19]. Le mécanisme dissociatif permet une réduction sélective de l’oxygène en eau tandis que le mécanisme associatif peut conduire à la formation de peroxyde d’hydrogène si la liaison O–O n’est pas rompue avant l’addition du deuxième proton.



Equation I-4 – Mécanisme dissociatif à basse densité de courant ([*] désigne les molécules adsorbées sur les sites actifs du Pt)



Equation I-5 – Mécanisme associatif à haute densité de courant ([*] désigne les molécules adsorbées sur les sites actifs du Pt).

La réduction de l’oxygène est un processus complexe. Sa cinétique est “lente” et demande des surtensions d’activation supérieures à 200 mV en utilisant des catalyseurs au Pt dans le milieu acide de la PEMFC. De plus, le coefficient de diffusion de l’oxygène à l’intérieur de la couche active cathodique est assez faible et diminue encore lorsque de l’eau se forme dans la couche active. La réduction de l’oxygène est le processus cinétiquement déterminant lorsque tous les phénomènes dans une PEMFC sont pris en compte. Cela explique tout l’intérêt porté à l’optimisation des couches actives cathodiques.

I.2.2 Les nanoparticules de platine

Historiquement utilisé sous forme massive dans les PEMFCs, Le Pt massif a très vite été remplacé par du noir de platine. Afin d'obtenir des performances acceptables en termes de puissance électrique, ce catalyseur nécessitait la préparation d'électrodes très chargées, pouvant aller jusqu'à plusieurs milligrammes de platine par centimètres carrés [20]. A la fin des années 1980, ce noir de platine coûteux et peu performant a été remplacé par un catalyseur qui est toujours aujourd'hui une référence dans le domaine des PEMFCs : le platine est sous forme de nanoparticules supportées sur un support carboné comme le noir de carbone. Cela a permis de diminuer considérablement le chargement des AMEs tout en améliorant les performances électriques (Figure I-7).

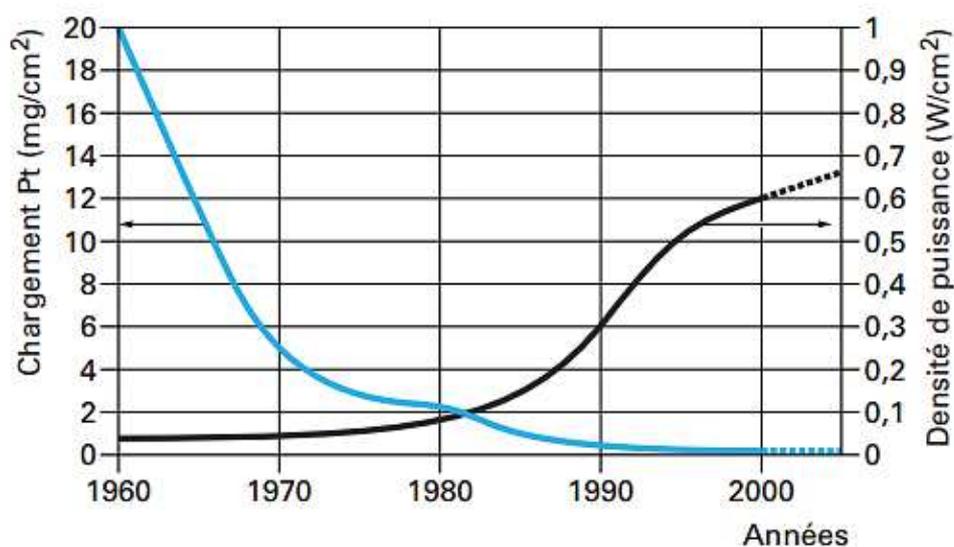


Figure I-7 – Evolution du chargement en platine et des performances des PEMFCs entre 1960 et 2000 [21].

Depuis, l'ensemble des travaux de recherches portant sur l'optimisation des catalyseurs de PEMFCs s'ajoutant aux améliorations sur les techniques de préparation des AMES ainsi que sur les autres éléments de la PEMFC, ont permis de diminuer encore le chargement en platine (Figure I-8). En Septembre 2016, l'*U.S. Department of Energy* (DoE), référence mondiale dans le domaine des recherches sur les PEMFCs, estime qu'il est possible de travailler avec des systèmes électriquement viables avec un chargement global (anode et cathode) de l'AME de $0,13 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ [22]. L'objectif du DoE en termes de chargement en platine des AMEs étant de $0,125 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour 2020 (pour des applications automobiles) [23]. A noter qu'actuellement les chargements à la cathode sont plutôt de l'ordre de $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour avoir des systèmes stables dans le temps et qui peuvent atteindre $1 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ [24].

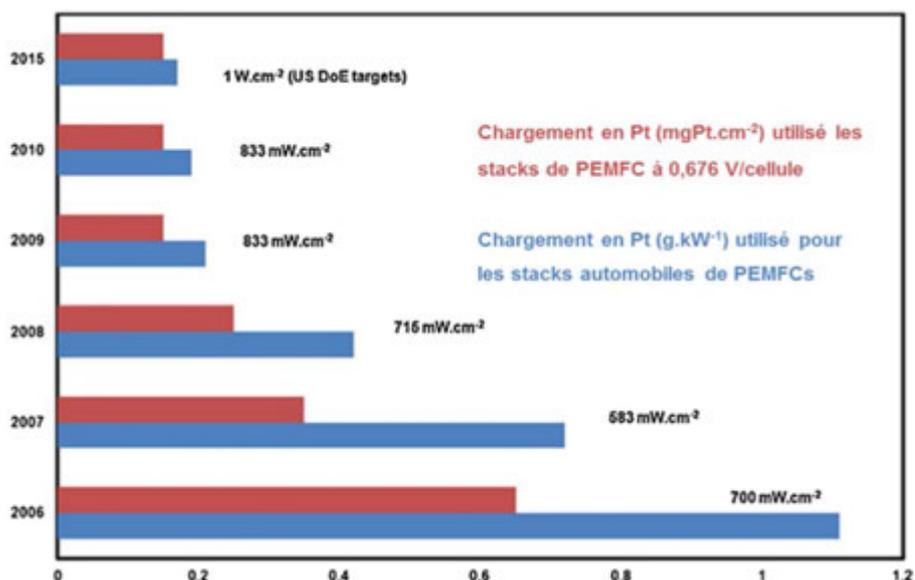


Figure I-8 – Evolution des performances des PEMFCs de 2006 à 2015. Adapté de [25].

Si un si grand intérêt est porté à la diminution du chargement en Pt dans les *stacks* de PEMFCs, c’est pour rendre cette technologie économiquement viable, notamment dans le transport. En effet, le principal inconvénient à une utilisation massive du platine est sa faible abondance dans la croûte terrestre. Les taux de productions annuels sont très faibles et tendent à décroître tant il se fait rare (Figure I-9).



Source : Livre annuel 2015 du CPM – Platinoïdes

Figure I-9 – Production mondiale de platine en millions d’onces troy/année (une once troy est une unité de mesure de masse utilisée pour les métaux précieux et vaut 31,1 g). Adaptée de [26].

Son utilisation dans de nombreux domaines industriels notamment dans l’automobile (fabrication de pot d’échappement catalytique) en fait un matériau très recherché et explique le coût élevé de cette matière première. A noter que le cours du platine tend à baisser ces dernières années après une forte augmentation au milieu des années 2000 (28,4 euros par gramme de platine en septembre 2016) (Figure I-10).

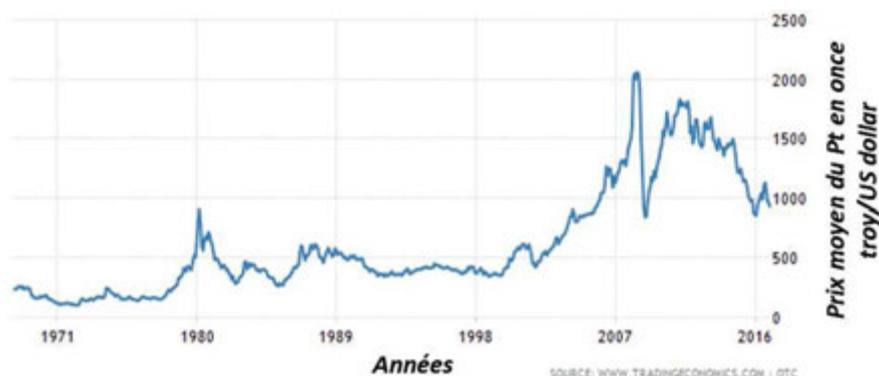


Figure I-10 – Evolution du prix moyen du platine entre 1970 et 2016.

La nano-structuration du platine a donc permis d'augmenter considérablement les performances des AMEs. L'utilisation de nanoparticules a l'avantage, à masse de platine donnée, d'augmenter significativement le nombre d'atomes disponibles en surface et donc la surface active du catalyseur. De façon générale en catalyse, il a été démontré que la taille et la forme cristalline des nanoparticules ont une influence non négligeable sur leurs propriétés catalytiques [27–29]. Pour la catalyse de l'ORR, l'effet de la taille des nanoparticules est aussi observable mais l'idée qui consisterait à croire que les plus petites nanoparticules donneront forcément les meilleures activités catalytiques est erronée. En effet Peuckert *et coll.* ont démontré expérimentalement qu'il existait un optimum de l'activité massique du catalyseur pour des nanoparticules de Pt entre 3 et 5 nm (Figure I-11) [30]. La taille des nanoparticules va avoir un effet sur leurs formes et les facettes cristallines disponibles en surface : les facettes Pt(110) sont plus actives pour l'ORR en milieu acide que les facettes Pt(111), elle-même plus active que les facettes Pt(100). Suivant la forme cristalline présente les interactions entre l'O₂ et la surface sont plus ou moins fortes, sachant que plus l'interaction entre O₂ et Pt sera forte, plus l'énergie d'activation sera faible [31]. La modification de la taille des nanoparticules entraîne une modification du ratio Pt(111) sur Pt(100), avec une prédominance des facettes Pt(111) entre 2 et 4 nm, ce qui explique l'optimum décrit plus tôt [32].

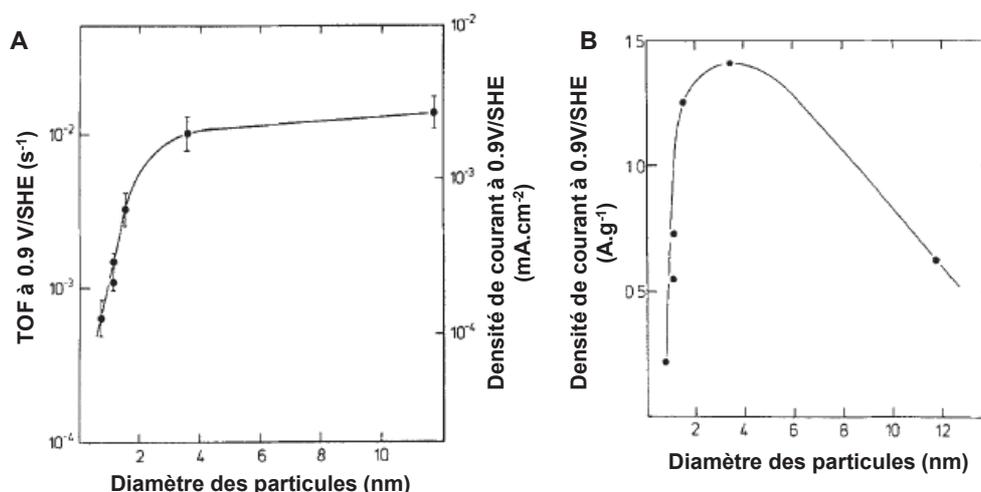


Figure I-11 – (A) Activité spécifique ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) et TOF ($e^-/\text{atome de Pt en surface}$) pour la réduction de l'oxygène dans $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ à 298K en fonction du diamètre des nanoparticules (B) Activité massique ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) en fonction du diamètre des nanoparticules. Adapté de [30].

De plus, Gamez *et coll.* ont montré que la diminution de la taille moyenne des nanoparticules entraîne une augmentation de l'interaction entre le platine et les intermédiaires de réactions oxydés ce qui expliquerait la baisse d'activité pour les particules de diamètre inférieur à 3 nm [33]. De plus, les petites particules sont moins stables il faut donc un compromis entre ECSA, activité et stabilité.

I.2.3 Alliages à base de platine et structuration cœur-coquille

I.2.3.1 Alliages de platine de type PtM

Si les travaux sur la taille et la structuration des NPs de platine ont permis d'améliorer l'activité pour l'ORR, les plus grandes avancées ont été réalisées en travaillant directement sur la composition des NPs, avec des alliages du platine tu type PtM (où M = Co, Ni, Fe, Cu, Ag, Au, Pd, etc). L'utilisation des alliages PtM est d'autant plus intéressante si M est un métal abondant sur Terre et moins couteux que le platine (Figure I-12).

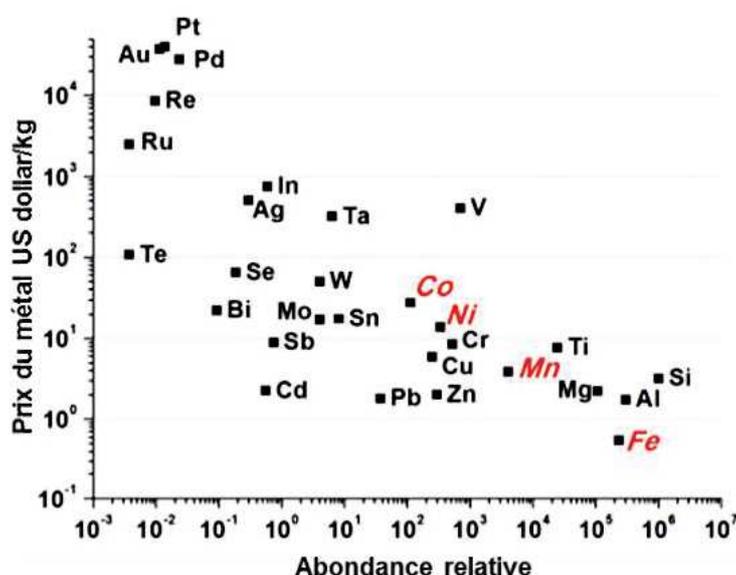


Figure I-12 – Prix du métal (US dollar.kg⁻¹) en fonction de son abondance relative sur Terre (calculé par rapport à l'abondance de Si). Adapté de [34].

Si l'utilisation d'alliages est si intéressante, c'est que l'addition d'autres métaux de transition dans la structure des nanoparticules va modifier les propriétés électroniques et les propriétés d'adsorption du platine, facilitant l'ORR [35]. En effet l'incorporation d'atomes métalliques plus petits dans la maille du Pt provoquent une contraction de cette maille ce qui modifie les propriétés électroniques du platine [36]. Stamenkovic *et coll.* ont démontré qu'il existait une corrélation entre l'augmentation de l'énergie de la bande *d* du platine (caractérisé par le déplacement du centre de la bande *d*) et l'augmentation de l'activité spécifique dans le cas d'alliage Pt₃Ni (Figure I-13) [37].

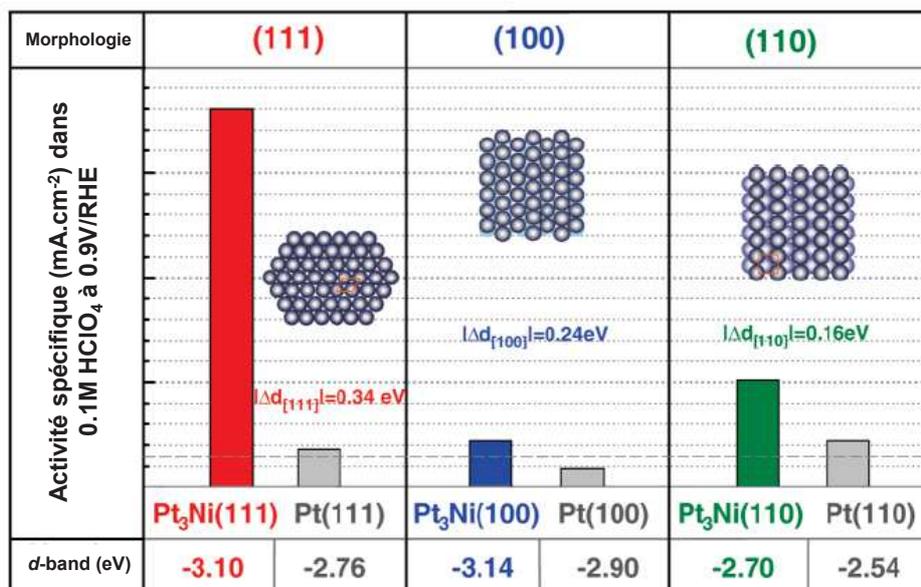
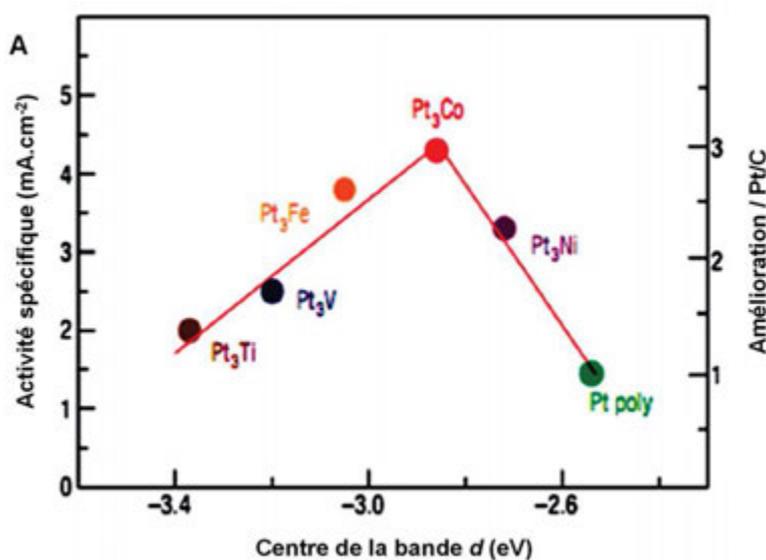


Figure I-13 – Influence de la morphologie et des propriétés électroniques sur l'activité spécifique de catalyseur Pt₃Ni. Adapté de [37].

Plus généralement, il existe un lien entre l'augmentation de l'énergie de cette bande d du platine et l'augmentation de l'énergie d'adsorption chimique de l'oxygène et des intermédiaires oxygénés. Les courbes de type « volcan » sont souvent utilisées pour montrer l'effet des alliages sur l'activité spécifique des catalyseurs. Les alliages ont toujours des énergies de chimisorption plus faibles que le platine seul : cette diminution entraîne de plus faibles interactions entre le métal et les intermédiaires de réaction, libérant plus rapidement les sites actifs [38]. La Figure I-14 A montre qu'il existe un optimum entre l'activité et l'énergie d'adsorption des espèces chimiques : une trop faible énergie de chimisorption entraîne une diminution de l'activité. Les meilleures activités sont obtenues avec du fer, du nickel et du cobalt [39]. Ce résultat est retrouvé expérimentalement (Figure I-14 B).



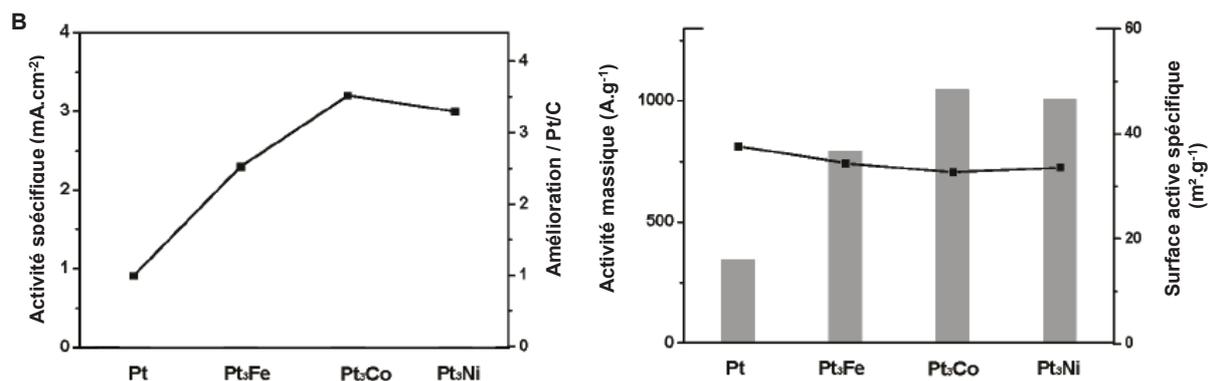


Figure I-14 – (A) Relation entre l'activité spécifique mesurée expérimentalement pour l'ORR sur des surfaces Pt₃M dans 0.1M HClO₄ à 333 K en fonction de la position du centre de la bande d. Adapté de [38]. (B) Activité spécifique et activité massique pour différents types d'alliages PtM mesurée expérimentalement pour l'ORR dans 0,1M HClO₄ à 333 K. Adapté de [39].

Récemment, Han *et coll.* ont montré qu'il y avait également un lien entre l'activité spécifique des catalyseurs PtM et le potentiel de dissolution du métal de transition M [40]. Les métaux non nobles ayant un faible potentiel de dissolution comme Fe, Ni ou Co vont se dissoudre pendant les caractérisations électrochimiques laissant une surface riche en Pt, très active pour l'ORR. En effet, Stamenkovic *et coll.* ont étudié par spectroscopie AES et LEIS la composition de la surface de nanoparticules PtCo après un rinçage à l'eau et après 5 CVs entre 0,05 et 1,0 V/RHE dans HClO₄ à 0,1M [41]. Ils observent que le contact avec l'eau provoque une oxydation des atomes de Co en surface. Les cycles en milieu acide vont eux provoquer une dissolution totale des atomes de Co en surface, en laissant apparaître une couche atomique de Pt seul sur les NPs. Ces NPs ont alors une activité pour l'ORR plus importante que des NPs de Pt seul. La rugosité de la surface après la dissolution du Co et les modifications énergétiques décrites plus haut expliquent cette meilleure activité. Ils retrouvent les mêmes résultats pour des alliages Pt₃Co, Pt₃Ni et Pt₃Fe.

La dissolution de métaux non nobles dans les AMEs peut provoquer une diminution des performances [42] : des traitements sont souvent effectués en amont pour permettre la ségrégation du Pt sur les faces extérieures des NPs et ainsi limiter la dissolution des espèces non nobles dans le cœur des PEMFCs [43,44]. Wang *et coll.* ont travaillé sur des alliages Pt₃Co [45] : en utilisant un traitement thermique après la synthèse des NPs, ils observent la ségrégation d'une partie du Pt en surface avec la formation d'une coquille en Pt de 2 ou 3 atomes d'épaisseurs tandis que le cœur des NPs est toujours un alliage ordonné Pt₃Co. Cette structuration particulière va permettre une augmentation de 300% de l'activité spécifique de ces catalyseurs comparés au Pt₃Co de référence. Ce catalyseur montre en plus de meilleurs résultats aux tests de dégradation accélérée (Figure I-15).

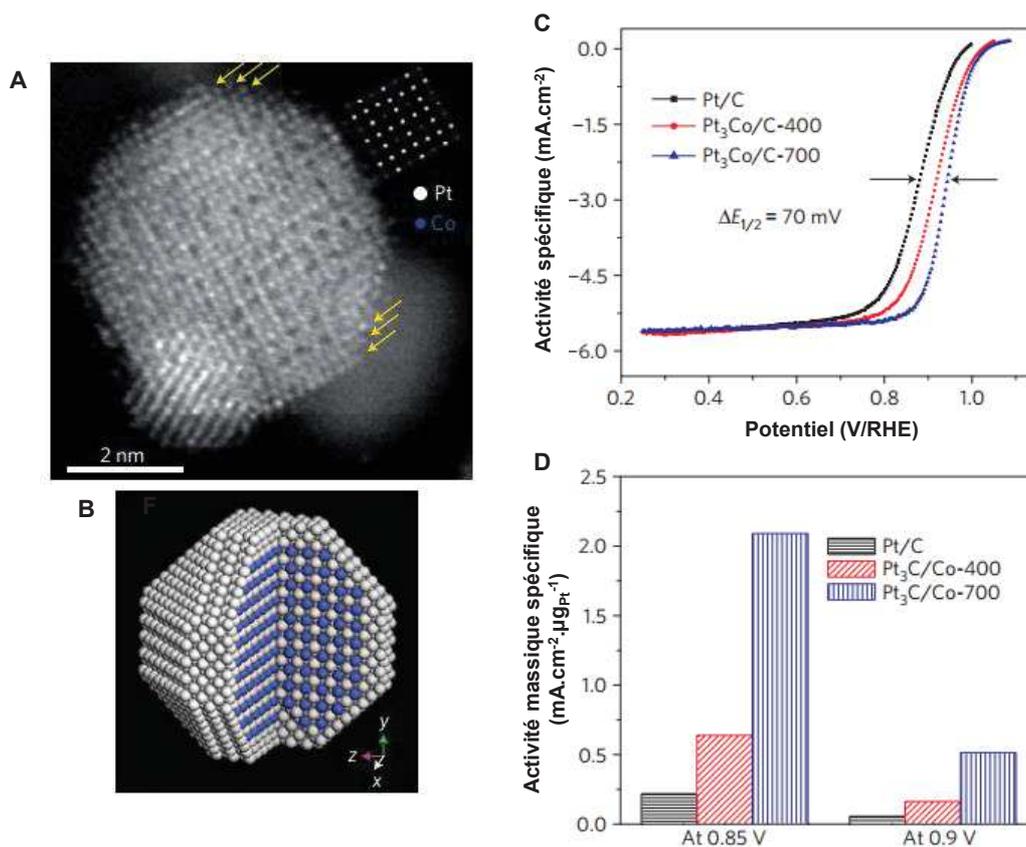


Figure I-15 – (A) Image MEBT en champ noir annulaire à angle élevé après déconvolution de Richardson-Lucy du catalyseur Pt₃Co/C-700. Les flèches jaunes indiquent la surface riche en Pt. (B) Simulation de la structure Pt/Pt₃Co idéale. (C) Courbes de polarisation pour les catalyseurs Pt/C, Pt₃Co/C-400 (Pt₃Co de référence) et Pt₃Co/C-700 dans une solution de HClO₄ à 0,1M saturée en O₂ à température ambiante, à 5 mV·s⁻¹ à 1600 trs/min. (D) comparaison de l'activité massique pour les trois catalyseurs. Adapté de [45].

Si la surface des alliages PtM doit être riche en Pt pour obtenir de bonnes activités spécifiques, tous les atomes de Pt contenus en profondeur des NPs sont eux, inutilisés pour la catalyse. La nano-structuration cœur-coquille semble être une bonne alternative pour diminuer encore les quantités de Pt pour rendre les catalyseurs de PEMFCs viables tout en gardant les avantages offerts par les alliages.

1.2.3.2 Nano-structuration cœur-coquille

L'utilisation de NPs constituées d'un cœur métallique moins coûteux, comme le nickel ou le cobalt, recouvert d'une coquille en platine va permettre de réduire les quantités de platine nécessaires mais aussi d'éviter ou au moins ralentir les problèmes de dégradation liés à la dissolution du métal non noble (protégé par la coquille de platine). Des études montrent que l'amélioration d'activité pour les particules cœur-coquilles est aussi liée à des modifications des propriétés électroniques du platine [46,47]. Le dépôt d'une coquille en Pt sur un cœur métallique ayant des atomes avec un rayon atomique différent de celui du Pt, va provoquer une modification de la maille du platine, des distances Pt – Pt différentes que dans le cas de nanoparticules de Pt seul et donc des contraintes différentes en surface. Comme pour les alliages, on observe un décalage du centre de la bande *d* du Pt qui induira des modifications d'énergies d'adsorption

et d'énergies d'activation [48]. Cette structuration cœur-coquille va donc permettre dans certains cas d'augmenter considérablement l'activité des catalyseurs. Notons l'exemple présenté par Choi *et coll.* qui ont synthétisé des nanoparticules Pd@Pt/C (cœur Pd et coquille Pt) ayant des activités massiques 10 fois supérieures à des catalyseurs Pt/C (Figure I-16) [49].

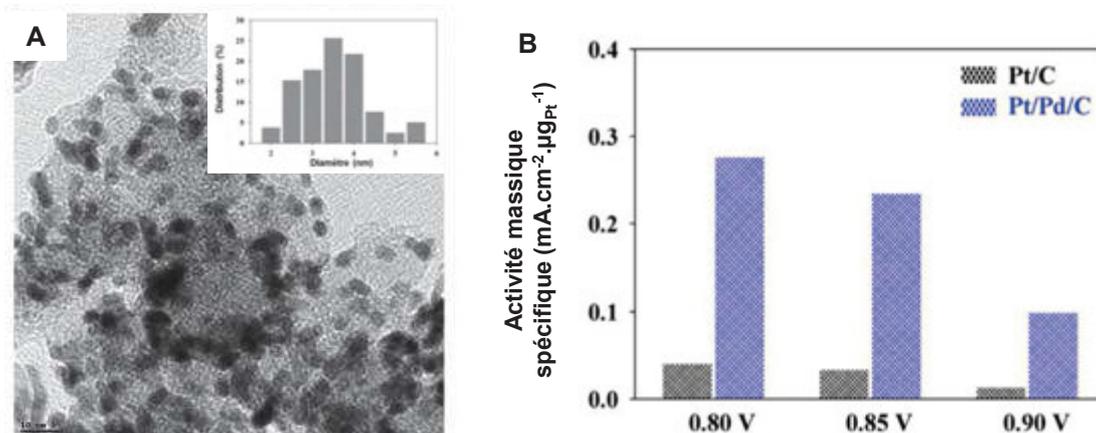


Figure I-16 – (A) Micrographie METHR du catalyseur Pd@Pt/C et distribution de taille des particules (ICP-MS : 7 % de Pt et 15 % de Pd en massique). (B) Activité massique spécifique du catalyseur Pd@Pt/C comparée à Pt/C pour l'ORR dans 0.2 M HClO₄ à 293 K. Adapté de [49].

Ils ont démontré plus récemment que la méthode de synthèse de nanoparticules Pd@Pt permettait de moduler l'épaisseur de la coquille en Pt. Cette épaisseur a une influence sur l'activité massique des catalyseurs testés : la meilleure activité massique étant obtenue avec une mono couche de Pt (Figure I-17) [50]. Les catalyseurs Pd@Pt/C sont en général très performants pour l'ORR et plus stable que ceux à base de Co ou Ni dans les conditions de fonctionnement de la PEMFC. Cependant, d'après la Figure I-12, le palladium est quasiment aussi couteux et peu abondant sur Terre que le platine, cela ne règle donc pas le problème du coût de revient des AMEs. Pour des applications industrielles à grande échelle, il est donc intéressant d'utiliser des cœurs métalliques moins couteux comme le cobalt [51], le cuivre [52] ou le nickel [53].

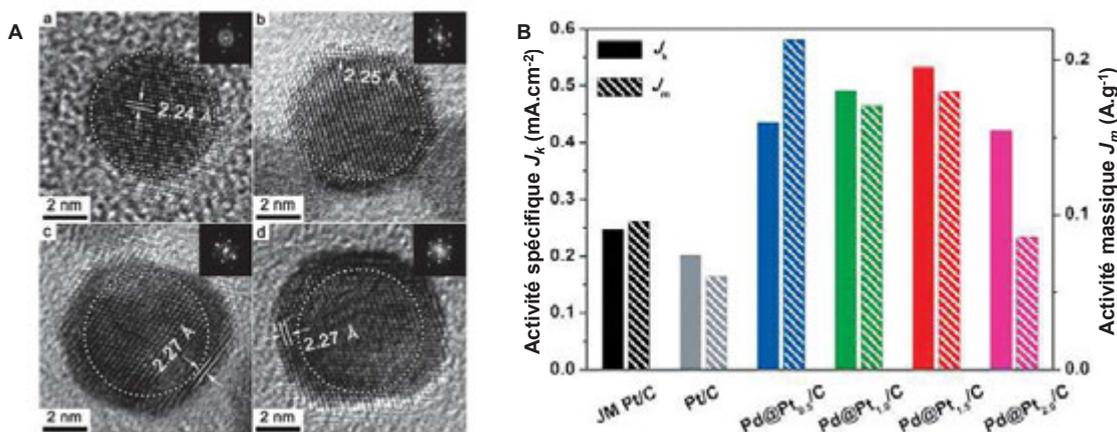


Figure I-17 – (A) Micrographies METHR de nanoparticules a) Pd, b) Pd@Pt_{0.5}/C, c) Pd@Pt_{1.0}/C et d) Pd@Pt_{1.5}/C et distance interatomique calculée avec la transformée de Fourier. (B) Activité spécifique et activité massique des catalyseurs Pd@Pt/C comparées à Pt/C pour l'ORR à 1600 trs/min dans 0.1 M HClO₄ à 293 K à 20mV/s. Adapté de [50].

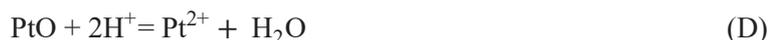
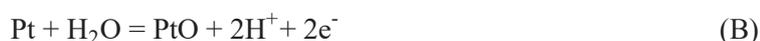
D'importants progrès sur l'activité des catalyseurs pour l'ORR ont été réalisés ces quarante dernières années. La nano-structuration du platine, l'utilisation de supports carbonés et plus récemment l'utilisation d'alliages ont permis d'augmenter considérablement les performances des couches catalytiques permettant de passer de plusieurs grammes de Pt par kilowatt à quelques centaines de milligrammes de Pt par kilowatt. Malgré cela, Cette technologie montre encore une forte dépendance au Pt à prendre en considération pour une distribution à grande échelle.

I.2.4 Mécanismes de dégradation des catalyseurs

En plus d'être une technologie couteuse, la PEMFC a aussi l'inconvénient d'être un système peu stable dans le temps. Des phénomènes de dégradation vont conduire à une diminution plus ou moins rapide des performances. Tous les éléments constituant la pile, décrits plus haut, vont se dégrader selon des processus différents : corrosion des plaques bipolaires, oxydation de la GDL qui entraîne une perte d'hydrophobicité et une accumulation de l'eau dans celle-ci, dégradation mécanique de la membrane échangeuse de proton dû aux cycles d'humidification ainsi que tous les phénomènes liés à la dégradation du catalyseur auxquels nous allons nous intéresser plus en détails dans cette partie [9,54–59]. Dans la PEMFC et plus particulièrement à la cathode, les catalyseurs sont placés dans des environnements humides, oxydants et acides (pH inférieur à 1) à une température qui est en général de l'ordre de 80 °C et avec des potentiels de fonctionnement hauts (entre 0,5 et 1 V/RHE). Ces contraintes vont contribuer à la dégradation du catalyseur : dissolution et/ou frittage de la phase active (Pt seul ou alliage PtM) ainsi qu'une corrosion du support carboné. Il est aussi important de souligner que la quantité de H₂O₂ produite est directement liée au catalyseur utilisé. Il faut bien comprendre ce phénomène, afin de limiter la formation de ces peroxydes qui contribuent à la dégradation de la membrane électrolyte et d'ionomère.

I.2.4.1 Dissolution et agglomération de la phase active

Lors du fonctionnement d'une PEMFC, la gamme de potentiel à la cathode va provoquer une dissolution des nanoparticules. Cette dissolution a, de plus, tendance à augmenter avec la température. Pour mieux comprendre le phénomène, il faut considérer ces réactions observables à différents potentiels [60,61] :



Equation I-6 – (A) Oxydation du platine (B et C) Formation d'oxyde de platine (D et E) Dissolution d'oxyde de platine.

Au potentiel de fonctionnement de la pile dans le cas de particules de platine, l'oxydation de la surface du platine est d'abord observée. Il va ensuite être dissous en ions Pt²⁺ et Pt⁴⁺ selon les réactions décrites par les Equations I-6 D et E [62,63]. Le platine dissout dans la couche active va pouvoir migrer au travers

de tout l'AME et la plupart du temps se redéposer sur d'autres nanoparticules dans la couche active ou se déplacer dans la membrane polymère. Les ions Pt^{2+} et Pt^{4+} migrant dans la membrane vont être réduits en nanoparticules métalliques par l'hydrogène traversant la membrane. En effet, si l'électrolyte est censé être totalement imperméable aux gaz, le phénomène dit de cross-over est très souvent observé avec une très faible perméabilité de l'oxygène et de l'hydrogène. Ainsi, dans un AME ayant subi des tests de dégradation, des NPs de platine sont observées tout au long de la section de la membrane électrolyte (Figure I-18) [64,65].

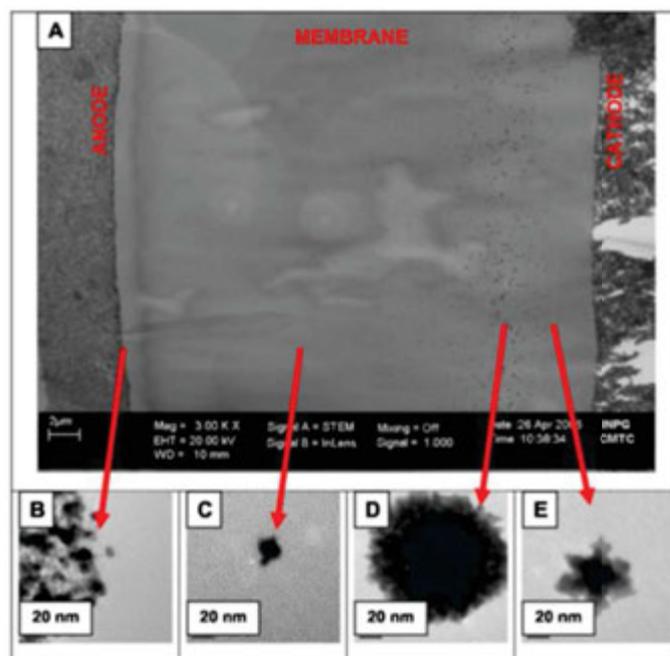


Figure I-18 – (A) Micrographie MEB à canon à émission de champs d'une coupe d'AME en fin de tests (B à E) Grossissement des différentes zones en METHR. Adapté de [62].

Lorsque le dépôt des ions platine se fait dans la couche active sur d'autres nanoparticules de Pt, Il s'agit du phénomène de maturation d'Oswald (Figure I-19). Les particules les plus petites tendent à se dissoudre pour se redéposer sur des particules de diamètres plus importants. Une augmentation de la taille moyenne des particules est observée et conduit à la diminution de la surface électro-active du Pt et donc à une diminution des performances. L'agglomération du platine est l'autre phénomène qui va conduire à l'augmentation de la taille moyenne des nanoparticules [66]. Ce processus de migration-agrégation est appelé coalescence, c'est celui qui est observé le plus dans la couche active (Figure I-19). C'est un phénomène à 2 dimensions car la migration se fait à la surface du support carboné. Elle est facilitée par la présence d'eau (atmosphère humide) et d'ionomère dans la couche active qui vont diminuer les énergies de liaisons entre le platine et le carbone [67].

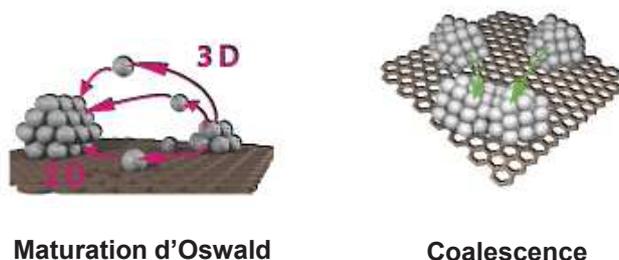


Figure I-19 – Schéma des phénomènes de maturation d'Oswald et de coalescence observable dans la couche active. Adapté de [67].

Pour finir, nous avons vu plus haut que l'utilisation d'alliage de type PtM avait un effet très positif sur les performances des catalyseurs pour l'ORR. Il est maintenant intéressant de savoir comment les alliages se dégradent dans la pile.

Si quelques études montrent que la stabilité des catalyseurs PtM/C est moins grande que les catalyseurs Pt/C (surtout à basse température [68]), la plupart des travaux dans ce domaine démontrent un effet positif de l'utilisation d'alliage sur la dégradation. Lors de tests de dégradation accélérée, une baisse d'activité moins importante est constatée sur des AMEs préparés avec des catalyseurs PtM/C qu'avec des catalyseurs Pt/C [69–71]. En effet, les interactions entre le métal M et le platine vont ralentir le phénomène d'agglomération du Pt [72]. Cela explique pourquoi tous les alliages PtM ne répondent pas de la même façon aux tests de dégradation [73]. Colón-Mercado *et coll.* ont réalisés des tests de dégradation sur différents alliages et ont montré que la stabilité du catalyseur allait dépendre du métal de transition et de la composition atomique de l'alliage [74]. Différentes groupes ont essayés d'étudier l'influence de la dissolution du métal de transition sur l'activité du catalyseur et les avis divergent concernant ce phénomène. A l'aide de tests de dégradation accélérés, certains ont montré que cette dissolution améliorerait les performances de la mono-cellule, notamment par modification de la géométrie des NPs [75–77]. D'autres encore démontrent une diminution des performances de la pile à cause d'une modification des phénomènes redox [72] ou d'une dégradation de la membrane polymère [79]. Pour les particules cœur-coquille, il y a les mêmes tendances : la structuration semble stabiliser les NPs avec une diminution moins rapide de l'activité pendant la dégradation et dissolution préférentiel du cœur le plus souvent fait d'un métal moins noble que le Pt. Par exemple, Sasaki *et coll.* ont étudiés des NPs de Pd recouvert d'une monocouche de Pt (Figure I-20 A et B) [80]. Ce catalyseur Pt_{ML}/Pd/C (ML de l'anglais *Mono Layer*) montre une bonne stabilité aux tests de dégradation puisqu'après 100000 cycles en potentiel, on observe une faible diminution de l'ECSA et de l'activité massique comparée à des références commerciales Pt/C (Figure I-20 D et E). Ils observent alors une faible dissolution de la coquille en Pt tandis le cœur en Pd s'oxyde en Pd²⁺ et migre vers l'extérieur de la NP. Ils montrent par calculs DFT que la dissolution du cœur en Pd devrait conduire à la formation de particule creuse de Pt sans pour autant l'observer expérimentalement. Ils observent par contre une migration du palladium dans la membrane électrolyte (Figure I-20 C). Dubau *et coll.* observe le même phénomène sur des catalyseurs Pt-Co [77].

En résumé l'utilisation d'alliage PtM complexifie encore plus les phénomènes de dégradation des catalyseurs. Afin de contrôler au maximum les dégradations dans la couche active, il faut porter une attention toute particulière à l'évolution du métal de transition, phénomène appelé : effet Kirkendall

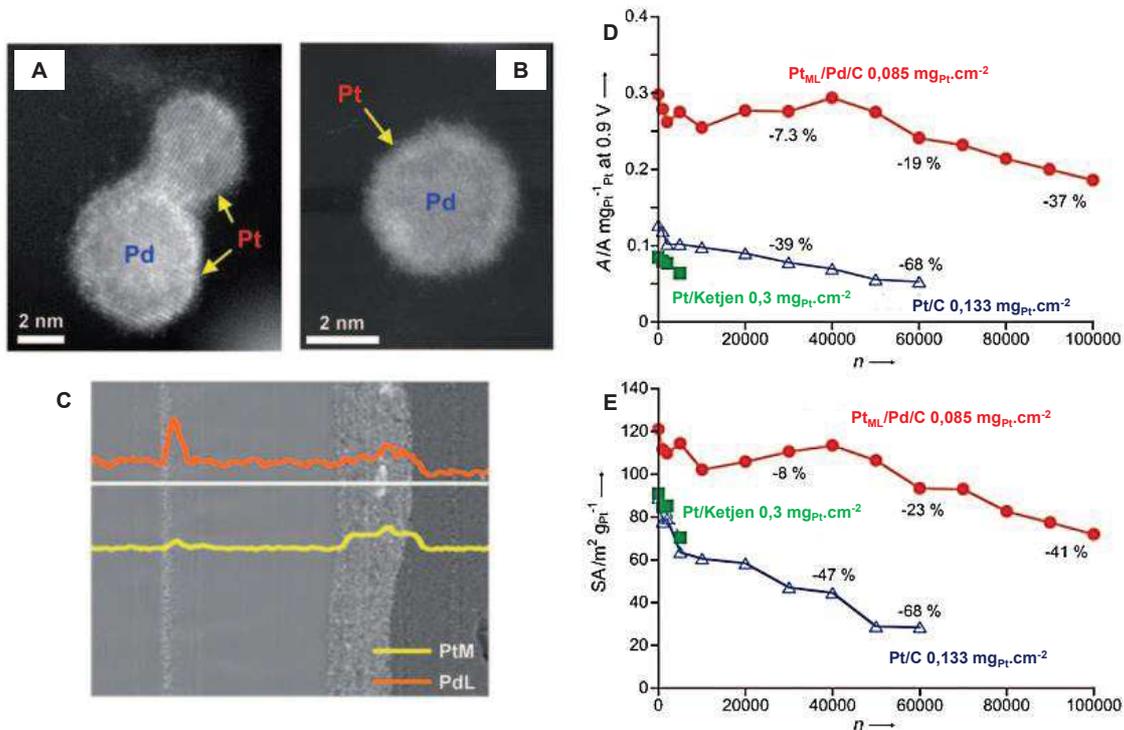


Figure I-20 – (A et B) Micrographie MEBT en champ noir angulaire à angle élevé du catalyseur Pt_M/Pd/C montrant le cœur en Pd et la coquille en platine. (C) Coupe de l'AME montrant les profils de concentration pour Pd et Pt après dégradation. Evolution de l'activité massique pour l'ORR (D) et la surface active (E) en fonction du nombre de cycles (cycle entre 0,7 et 0,9 V/RHE) en mono-cellule à 80°C pour le catalyseur Pt_M/Pd/C et les références commerciales Pt/C et Pt/Ketjen. Adapté de [80].

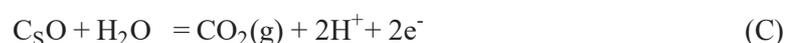
1.2.4.2 Oxydation du support carboné

Une autre source de diminution des performances des PEMFCs est liée à la dégradation du support carboné. D'un point de vue thermodynamique, le carbone peut être oxydé en CO₂ à bas potentiel (Equation I-7) [81].



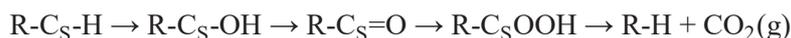
Equation I-7 – Réaction d'oxydation du carbone.

Dans les conditions de fonctionnement de la PEMFC, la cinétique de corrosion est lente mais observée, ce qui permet de l'utiliser comme support du catalyseur. Dans l'un des mécanismes les plus utilisés, l'oxydation du carbone en CO₂ se fait par l'intermédiaire d'oxydes en surface du carbone formés par hydrolyse (Equation I-8 A et B) et qui finissent par se gazéifier (Equation I-8 C).



Equation I-8 – Oxydation du carbone par l'intermédiaire d'oxyde de surface.

En analysant la composition des groupements en surface d'un carbone Vulcan XC-72, Jarvi *et coll.* ont pu étudier la corrosion du carbone [82]. Ils ont notamment comparés l'évolution du carbone en milieu acide à température ambiante et à 65°C (température plus proche du fonctionnement de la pile). Si à température ambiante la corrosion du carbone n'est pas observable à des potentiels inférieurs à 1,0 V/RHE, à 65°C des oxydes apparaissent en surface dès 0,8 V/RHE. Il y a notamment un pic dû au couple quinone/hydroquinone entre 0,4 et 0,8 V/RHE. Cela est cohérent avec l'un des mécanismes couramment utilisé pour expliquer la formation de CO₂ (Equation I-9) [83,84].



Equation I-9 – Oxydation du carbone après hydrolyse de la surface.

De plus, le platine catalyse l'oxydation de la surface de carbone. Willsau *et coll.* ont étudié la corrosion d'un support carboné de type Norit BRX. Si sans Pt, l'oxydation ne se fait pas avant 0,9 V/RHE, ils ont montrés qu'elle pouvait intervenir dès 0,8 V/RHE en présence de Pt, preuve d'une augmentation de la vitesse de réaction [84]. Une étude plus récente a montré que le rôle du platine sur la corrosion du carbone était plutôt complexe et évoluait suivant le potentiel [85]. A bas potentiel ($E < 0,6$ V/RHE), les espèces oxydées présentes à la surface du carbone provenant de la corrosion vont être converties, au niveau des NPs de Pt, en CO (puis moins rapidement en CO₂). A plus haut potentiel ($E > 0,6$ V/RHE) la cinétique de la corrosion va augmenter. Plus la quantité de carbone et donc la surface en contact avec le platine sera importante, plus la corrosion sera rapide.

La corrosion va donc être responsable de la dégradation des performances. En effet, la formation d'espèces oxydées en surface va notamment diminuer la conduction électronique du support mais aussi rendre la surface plus hydrophile et ainsi provoqué une accumulation d'eau dans la couche active [83,84,86]. Pour finir, l'oxydation du carbone va aussi conduire à une diminution des interactions entre le support et les NPs, facilitant leur décrochement et leur agrégation [87,88]. La Figure I-21 montre l'évolution d'un catalyseur Pt/Vulcan XC-72 à des tests de dégradation du carbone : la disparition du carbone et l'agglomération des nanoparticules sont les deux phénomènes observés [89].

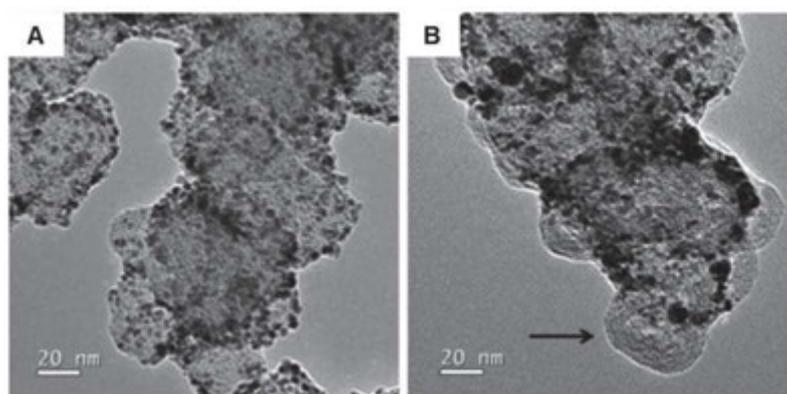
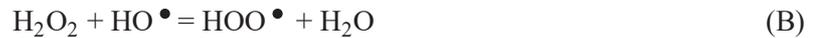


Figure I-21 – Micrographie MET d'un catalyseur Pt/Vulcan XC-72 avant (A) et après dégradation 4000 min à 1.5 V/RHE dans 0,1 M HClO₄ à 25 °C (B). Adapté de [89].

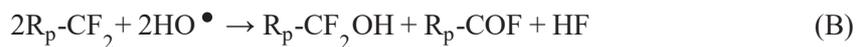
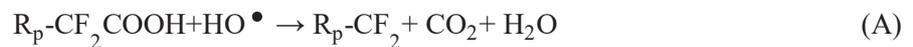
1.2.4.3 Attaques chimique de la membrane électrolyte

Le peroxyde d'hydrogène formé pendant la réduction de l'oxygène va être une source des attaques chimiques de la membrane. H_2O_2 va réagir avec les ions métalliques présents dans la couche active (des ions Fe^{2+} issus de la corrosion des plaques bipolaires par exemple [90]) pour former des radicaux libres hydroxyles, connu sous le nom de mécanisme de Fenton (Equation I-10).



Equation I-10 – Réactions de formation de radicaux libres à partir de H_2O_2 .

Curtin *et coll.* ont proposé un mécanisme pour expliquer la dégradation des membranes. Les radicaux libres vont réagir avec des groupements terminaux du type $-CF_2X$ contenant des hydrogènes (Equation I-11). Ces groupements apparaissent lors de la mise en forme des membranes. Ces attaques sont favorisées à des températures supérieures à $80^\circ C$ et des basses humidités relatives [91].



Equation I-11 – Réactions des radicaux libres sur les groupements fluorocarbones terminaux.

Cette dégradation chimique induit une plus faible résistance de la membrane aux contraintes mécaniques et hydriques. H_2O_2 n'est pas le seul responsable des attaques chimiques de la membrane car des dégradations sont aussi observées en présence de Pt, H_2 et O_2 sans que H_2O_2 ne soit formé [92]. Il est à noter que le support carboné n'intervient pas dans ce phénomène de dégradation mécanique et chimique [93]. Mais le support peut jouer un rôle dans la formation de H_2O_2 .

En conclusion, nous avons pu voir que les catalyseurs de PEMFCs ont très largement évolué depuis la fin des années 1980, ceci a permis de diminuer considérablement la quantité de platine nécessaire pour la fabrication d'un *stack*. Cependant, malgré ces diminutions, le coût du catalyseur reste encore le principal frein au développement des PEMFCs. En plus du coût, nous avons mis en évidence un certain nombre de phénomènes de dégradation qu'il faut prendre en compte. Pour finir, nous avons vu que l'utilisation d'alliages de type PtM constitue une alternative intéressante, qui permet d'améliorer l'activité des catalyseurs et parfois de minimiser les phénomènes de dissolution/agrégation opérant lors du fonctionnement de la pile.

I.3 Utilisation de nanotubes de carbone comme support

Comme expliqué dans la partie précédente, dès la fin des années 1980 le noir de platine a été remplacé par des catalyseurs à base de nanoparticules de Pt ou à base de Pt déposé sur un support carboné. Les supports les plus utilisés depuis sont les noirs de carbone : le plus utilisé étant le Vulcan XC-72 mais il y a aussi le Black Pearls 2000, le Ketjen EC300J et le Ketjen 600JD. Les noirs de carbone sont des sphères

en carbone de diamètres inférieurs à 50 nm obtenues par pyrolyse de précurseurs hydrocarbonés (Figure I-22). Ils sont le plus souvent sous la forme d'agrégats dont la taille dépendra des précurseurs employés et du procédé de fabrication. Ils offrent de nombreux avantages, notamment leur prix peu élevés comparés aux métaux rares, leur bonne conductivité électronique ($> 1 \text{ S.cm}^{-2}$) et leur grande surface spécifique ($> 250 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Il y a tout de même des inconvénients à l'utilisation de noirs de carbone. Pour certains grades de CBs, l'un des inconvénients est la présence de micropores: une partie des nanoparticules actives se trouvant piégée dans les micropores du carbone. De fait, elles ne peuvent pas être mises en contact avec la dispersion d'ionomère utilisée pour réaliser les points triples et sont donc inutilisées pour la catalyse. A cela s'ajoute la faible stabilité à la corrosion décrite dans le paragraphe I.2.4.2.

De nombreuses alternatives sont testées à ce jour pour remplacer les noirs de carbones comme supports de catalyseurs. Pour qu'un matériau soit considéré comme un bon candidat, il doit posséder une grande surface spécifique et doit permettre une bonne distribution des NPs. Cela permettra au catalyseur de garder un niveau de performance comparable aux noirs de carbone. Les candidats les plus intéressants semblent être d'un côté les oxydes métalliques et de l'autre les matériaux carbonés. Ici nous allons nous intéresser plus particulièrement aux nanotubes de carbone, et plus particulièrement aux nanotubes de carbone dopés avec un hétéroatome.

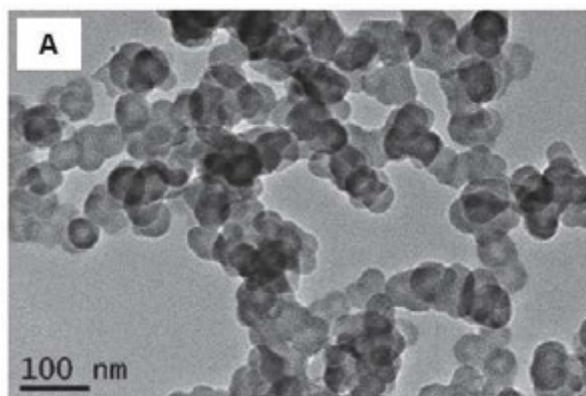


Figure I-22 – Micrographie MET d'un noir de carbone. Adapté de [94].

I.3.1 Dopage des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone (CNTs pour *carbon nanotubes*) ont été observés pour la première fois en HRMET en 1991 par Iijima [95]. Ce sont des empilements cylindriques d'un ou plusieurs feuillets de graphène, c'est-à-dire des plans de carbone 2D en structure nid d'abeille. Les nanotubes sont ainsi assimilés à des structures à 1D. Leurs propriétés physiques et chimiques en font des nano-objets très étudiés avec des applications possibles variées et notamment comme support de catalyseur en catalyse hétérogène. Pour cela, une activation des parois des CNTs non dopés est souvent nécessaire du fait de leur faible réactivité. Une autre méthode consiste à introduire des hétéroatomes directement pendant la synthèse. L'insertion d'hétéroatome dans les feuillets des nanotubes par substitution d'atome de carbone va conduire à la modification des propriétés mécaniques, chimiques et électroniques du matériau. Les

hétéroatomes les plus étudiés sont le bore et l'azote (et les deux en même temps), puis dans une moindre mesure le soufre et le phosphore.

Du fait des différences de configurations électroniques des atomes de B et N (B a un électron de moins que C et N a un électron de plus que C), l'effet électronique du dopage ne sera pas le même : les CNTs dopés B sont des accepteurs de type n et les CNTs dopés N (N-CNTs) sont des donneurs de type p . Les modifications électroniques entraînés par l'ajout d'un hétéroatome dans la structure et les changements au niveau de la chimie de surface du fait de la présence de nouveaux groupements rendent ces CNTs dopés très intéressants pour la préparation de catalyseurs pour l'ORR. Ils peuvent être utilisés pour supporter une phase active à base de Pt. En tant que support, l'intérêt du dopage est d'obtenir des NPs plus petites avec une meilleure distribution sur la surface des CNTs, améliorer l'affinité du catalyseur avec les réactifs et limiter les phénomènes de dégradation du carbone. Si on prend l'exemple du bore (l'azote sera décrit plus en détails ultérieurement), Wang *et coll.* ont préparés des catalyseurs Pt/CNTs et Pt/B-CNTs pour des applications en pile à combustible [96]. Ils ont notamment montré que le bore permettait d'obtenir des NPs plus petites (2,3 nm contre 4,1 nm dans le cas des CNTs non dopés) et mieux distribués (Figure I-23). Cela conduit à une augmentation de la surface électro-catalytique (ECSA de l'anglais *ElectroCatalytic Surface Area*) de 37%. Les CNTs dopés B ont de plus de meilleures capacités d'adsorption de l'oxygène que les CNTs non dopés.

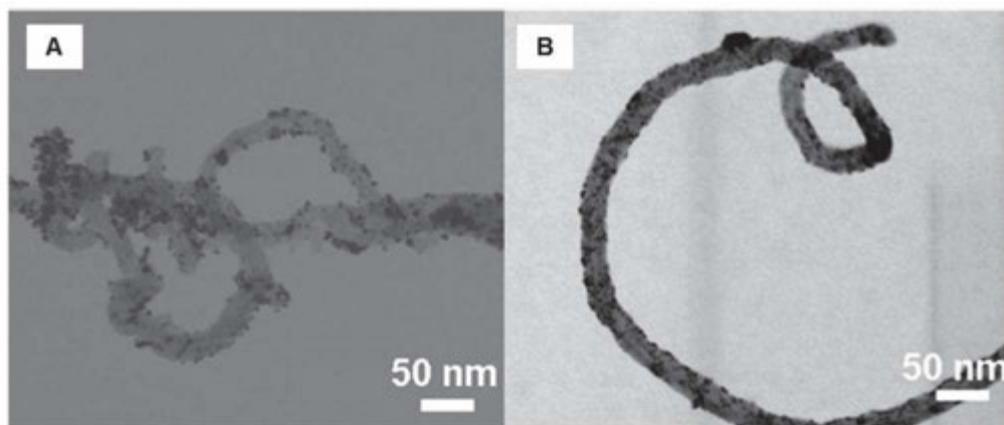


Figure I-23 – Micrographie MEBT de (A) Pt/CNTs et (B) Pt/B-CNTs. Adapté de [96].

Avec la volonté de réduire le coût des PEMFCs, dès le milieu des années 2000, il y eu une très nette augmentation du nombre de travaux sur les catalyseurs sans métaux ‘‘précieux’’. Dans cette catégorie de catalyseur, il a été démontré que les carbones dopés et notamment les CNTs une activité propre pour l'ORR. Gong *et coll.* ont notamment étudié pour l'ORR l'activité de tapis de N-CNTs verticalement alignés (VA-N-CNT) en comparant les résultats à un catalyseur Pt/C commercial (Figure I-24) [97]. Les tests RRDE dans un électrolyte alcalin ont montré que les VA-N-CNTs présentaient une meilleure activité et permettaient une meilleure diffusion de l'oxygène dans la couche active. Des calculs DFT ont montré que l'incorporation d'azote dans la structure des CNTs provoquer une modification électronique, notamment au niveau des atomes de C adjacents aux atomes de N. Cette configuration particulière favorise une adsorption dissociative de l'oxygène créant ainsi des sites actifs. Les VA-N-CNTs ont de plus

l'avantage d'être très résistant à la corrosion et ne présentent pas de diminution de performances en présence de CO. Plus récemment, le même groupe de travail a publié les résultats de ces catalyseurs VA-N-CNTs en milieu acide [98]. Les tests en RRDE en milieu acide révèlent que les VA-N-CNTs sont moins actifs pour l'ORR que la même référence commerciale Pt/C. Le test en mono-cellule de 5 cm² sous O₂ est très intéressant puisqu'il montre qu'avec une cathode uniquement composée de VA-N-CNTs (sans aucun métaux), ils peuvent obtenir un maximum de puissance de 0.51 W.cm⁻².

Malgré le grand potentiel des N-CNTs en tant que catalyseurs sans métaux 'précieux', il est évident que les performances restent encore trop éloignées de l'état de l'art, où les Pt/C commerciaux permettent d'atteindre entre 0.7 et 1 W.cm⁻² sous air.

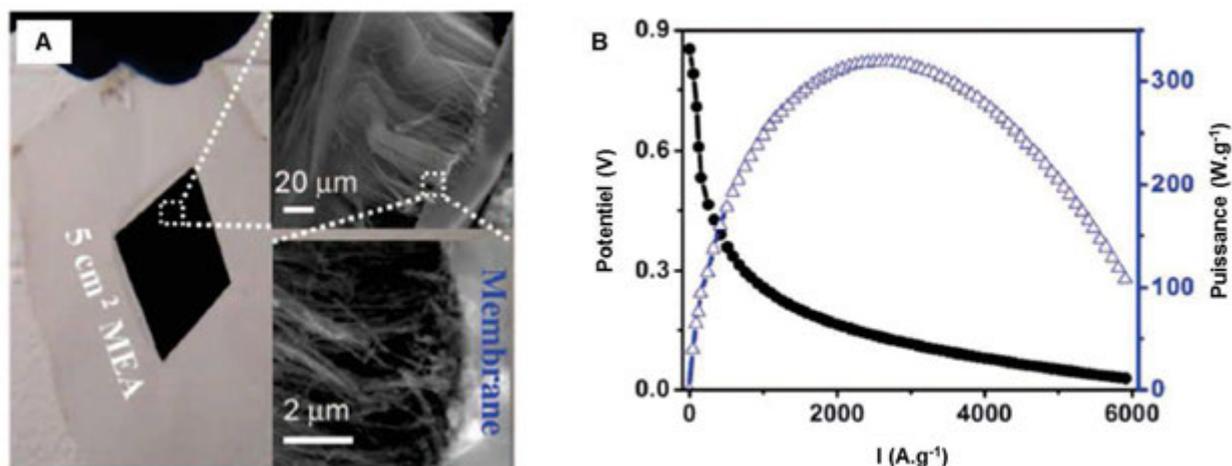


Figure I-24 – (A) Photographie de l'AME après les tests de durabilité et micrographie MEB d'une coupe présentant les VA-N-CNTs (B) Courbe de polarisation et de puissance d'un AME de 5 cm² contenant 0.16 mg.cm⁻² de VA-N-CNTs à la cathode, une membrane Nafion® N211 et 0.4 mg_{Pt}.cm⁻² d'un Pt/C (20 %wt.) commercial à l'anode à 80 °C, 100 %RH, 2 bars sous H₂/O₂. Adapté de [98].

Les CNTs dopés au phosphore et au soufre sont beaucoup moins présents dans la littérature. Le même constat est fait pour les CNTs dopés P que les N-CNTs. Ils ont une bonne activité pour l'ORR en milieu alcalin mais aucun résultat intéressant n'est disponible en milieu acide [99]. Le phosphore crée cependant des points d'ancrage dans la structure des CNTs qui permet une bonne distribution des NPs de Pt[100]. Dans le cas des CNTs dopés S, des études montrent qu'ils ont le potentiel pour être de bons catalyseurs pour l'ORR en s'appuyant sur des calculs DFT [101]. Cependant, aucune synthèse pertinente de CNTs dopés S n'a été publiée.

Pour conclure, même si les N-CNTs présentent un potentiel très intéressant pour la réduction des coûts des PEMFCs, leurs performances restent encore trop éloignées de l'état de l'art. Cependant leurs bonnes propriétés physiques et chimiques font d'eux des très bons supports en catalyse hétérogène. Ils pourraient permettre de préparer des catalyseurs Pt/N-CNTs et PtM/N-CNTs très compétitifs par rapport aux références commerciales. La synthèse de CNTs dopés S constitue elle un challenge étant donné sa faible représentation dans la littérature.

I.3.2 Structure des nanotubes dopés à l'azote

I.3.2.1 Morphologie particulière

Le dopage à l'azote va tout d'abord modifier la croissance et va induire une modification de la morphologie des nanotubes caractéristiques de ces structures. Si le phénomène n'est pas observable sur les nanotubes mono-parois (SWCNT pour *Single Walled Carbon NanoTubes*), il est particulièrement visible sur les nanotubes multi-parois (MWCNT pour *Multi Walled Carbon NanoTubes*) [102]. L'introduction d'azote pendant la croissance des nanotubes va faire apparaître des motifs périodiques, des arches reliant les deux parois du tube entre elles. Cette structuration en "bambou" est très largement observée quel que soit le catalyseur utilisé pour leur croissance. La forme des motifs et leur périodicité va dépendre du catalyseur utilisé et de la quantité d'azote (Figure I-25).

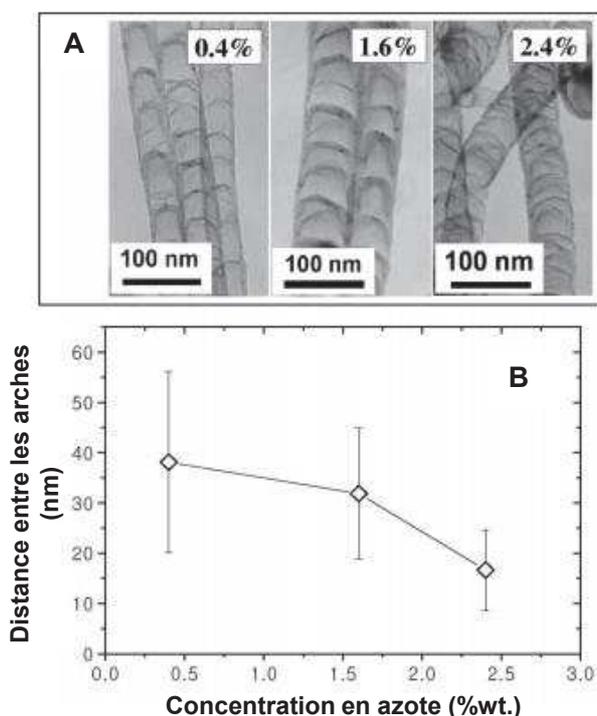


Figure I-25 – (A) Evolution du motif "bambou" en fonction de la quantité d'azote (B) Evolution de la distance entre les arches en fonction de la quantité d'azote. Adapté de [103].

Florea *et coll.* ont caractérisés ces structures "bambou", pour des N-CNTs synthétisés par CVD (Dépôt Chimique en phase Vapeur pour *Chemical Vapor Deposition*) sur un catalyseur fer sur alumine, en utilisant différentes techniques de microscopies [104]. Ils ont ainsi observés deux types d'arches différenciables par leurs épaisseurs (rondes et transversales – Figure I-26) et la tomographie 3D a montré que la concentration en azote était plus importante dans les arches transversales et que cela était directement lié à la croissance des nanotubes.

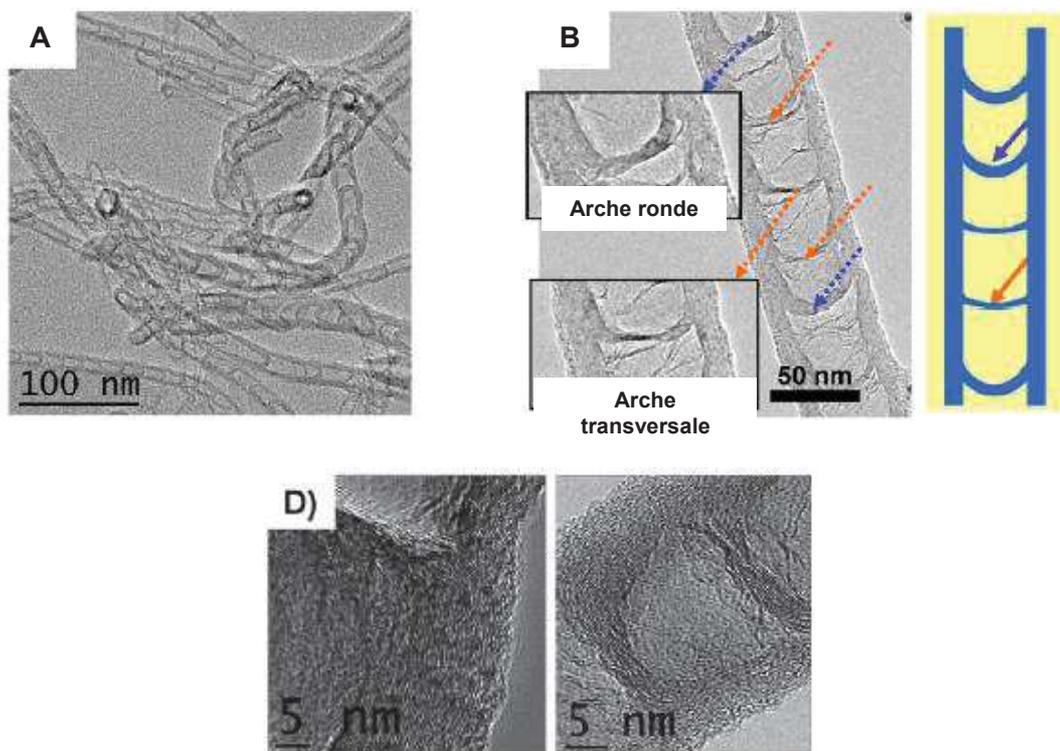


Figure I-26 – (A) Micrographie MET de CNTs dopés N montrant la structure “bambous” (B) Micrographie MET d’un grossissement de la structure “bambou” permettant de dissocier les arches rondes et transversales (C) Micrographies METHR montrant la présence plus importante de défaut structurel sur les arches transversales (à gauche) que sur les rondes (à droite). Adapté de [104].

Différents mécanismes de croissance propres aux N-CNTs ont été proposés pour expliquer la formation de ces structures qui diffèrent de ceux proposés pour les CNTs non dopés [105–107]. Par exemple, lors de la synthèse, le carbone et l’azote vont se dissoudre dans le catalyseur puis une coquille graphitique dopée avec plusieurs parois va se former à la surface de la particule métallique. L’augmentation du nombre de parois augmente le stress et donc la pression, la particule finit par être éjectée et le processus recommence [108]. Ce mécanisme explique notamment la périodicité du motif (Figure I-27).

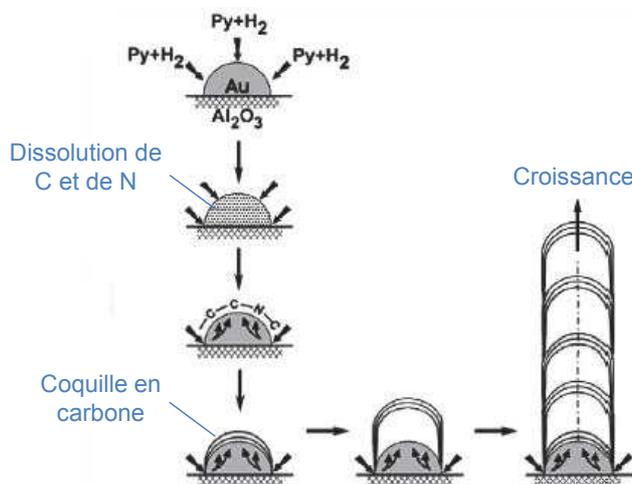


Figure I-27 – Mécanisme de croissance des N-CNTs expliquant la formation du motif bambou lors de l’hydrogénolyse de la pyridine sur un catalyseur Au/Al₂O₃. Adapté de [107]

I.3.2.2 L'azote dans les nanotubes dopés

Il est intéressant de comprendre comment l'hétéroatome azote va s'intégrer dans la structure carbonée et comment cela va engendrer des changements de propriétés. L'azote peut s'intégrer de différentes manières dans le nanotube et présente principalement trois configurations :

- Les "N pyridinique" qui sont liés à deux atomes de carbone.
- Les "N pyrrolique" qui sont liés à deux atomes de carbone dans un cycle à 5.
- Les "N graphitique ou quaternaire" qui sont liés à trois atomes de carbone et remplace un atome de carbone graphitique.

D'autres types de liaison sont aussi observés mais dans une moindre mesure (Figure I-28).

D'un point de vue électronique, les "N pyridinique" contribuent par un électron p au système π . Ils sont hybridés sp^2 tandis que les "N pyrrolique" contribuent par deux électrons p aux systèmes π . Ils sont hybridés sp^3 . Plus précisément, pour les "N pyridinique", deux électrons de valence permettent la liaison avec les deux atomes de carbone, deux autres formes une paire et le dernier est situé dans une orbitale p . D'après Ayala *et coll.*, cela explique le caractère métallique des N-CNTs et leur fort caractère donneur d'électrons proche du niveau de Fermi [109].

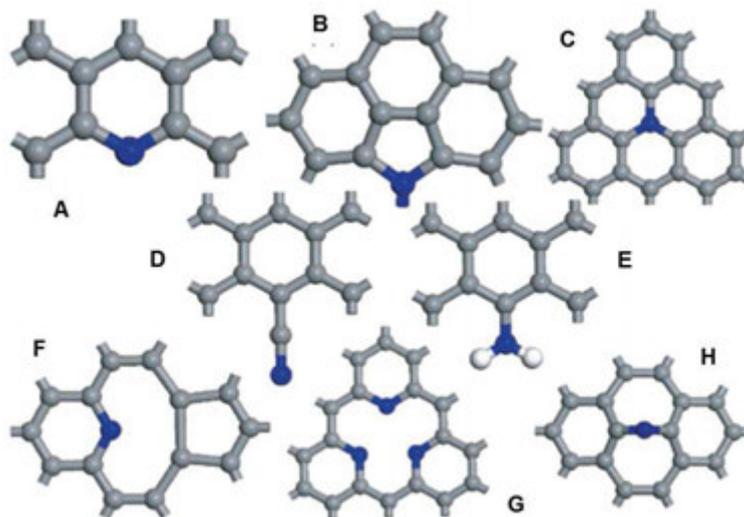


Figure I-28 – Différents types de liaisons C-N dans les N-CNTs (A) "N pyridinique" (B) "N pyrrolique" (C) "N graphitique ou quaternaire" (D) Nitrile (E) Amine (F) complexe azote pyridinique de vacance (VN) (G) complexe N_3 de vacance (VN_3) (H) Azote de substitution dans le graphite. Adapté de [110].

La substitution d'atomes de carbone par des atomes d'azote dans une structure comme les CNTs va provoquer des modifications d'un point de vue électronique. En effet, Il y a deux grandes différences entre le carbone et l'azote : le premier à 4 électrons sur sa couche de valence tandis que le second en a 5. Ensuite, l'azote est plus électronégatif que le carbone. La configuration électronique d'un atome de carbone graphitique peut ainsi être comparé aux différents types d'azote présents dans les N-CNTs [111].

Dans un feuillet de graphène, 3 électrons sont utilisés pour former des liaisons σ avec les atomes de carbone voisins et le dernier est positionné dans une orbitale p et contribue au système π . Pour les ‘‘N pyridinique’’, 2 électrons sont utilisés pour former des liaisons σ avec les atomes de carbone voisins, 2 électrons forment une paire dans le même plan que le feuillet de graphène et le dernier électron p contribue au système π . Pour les ‘‘N pyrrolique’’ trois électrons sont utilisés pour former des liaisons σ et 2 électrons sont positionnés dans une orbitale p et contribuent au système π . Les N ‘‘pyridinique’’ et ‘‘pyrrolique’’ (du point de vue de la conduction électronique). Les N ‘‘quaternaire’’ 3 électrons sont utilisés pour former des liaisons σ avec les atomes de carbone voisins, un électron p contribue au système π et le dernier électron contribue au système π^* . Cet électron est délocalisé dans le plan perpendiculaire au feuillet de graphène et explique l’effet dopant donneur de type n des N-CNTs [112]. D’après Ayala *et coll.*, cela explique le caractère métallique des N-CNTs et leur fort caractère donneur d’électrons proche du niveau de Fermi [109]. A noter que les N-CNTs peuvent aussi présenter un état accepteur (type p) lorsque les N ‘‘pyridinique’’ se trouve à proximité d’une vacance (Figure I-29 F et G), du fait de la disparition de l’orbitale p du carbone manquant [113]. La Figure I-29 résume les différentes configurations électroniques présentées ici.

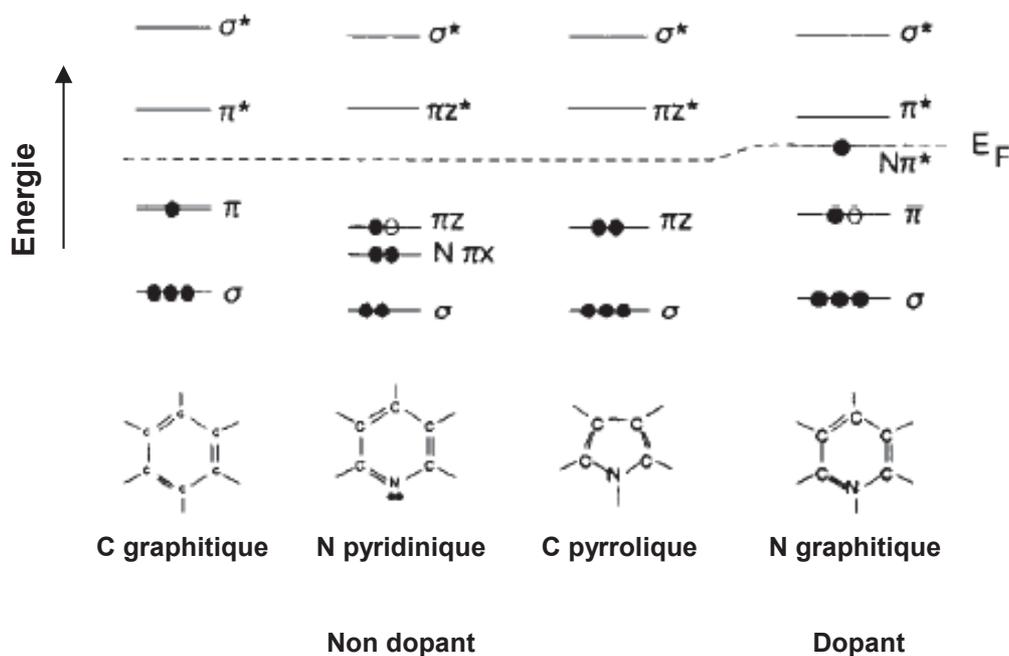


Figure I-29 – Représentation schématique des configurations électroniques des atomes d’azote dans un réseau carboné sp^2 . Les cercles pleins et vides représentent les électrons de valence des atomes de C et de N. Adapté de [114]

I.3.3 Propriétés des nanotubes dopés à l’azote

L’incorporation d’azote dans les feuillets de graphène va à la fois modifier la structure mais aussi la configuration électronique à la surface des N-CNTs. Ces changements permettent d’expliquer les importantes différences entre les CNTs non dopés et les N-CNTs, notamment au niveau des propriétés physiques et chimiques.

I.3.3.1 Chimie de surface et ancrage des nanoparticules

Les CNTs non dopés sont dépourvus de site réactifs en surface et donc relativement inertes. Afin de pouvoir les utiliser comme support de catalyseurs il est souvent nécessaire d'effectuer une activation de la surface par voie thermique [115] ou chimique [116] qui permet d'incorporer des atomes d'oxygène en surface. Ces sites oxygénés vont être des sites favorables à la coordination de cations métalliques et faciliter l'ancrage des nanoparticules. L'inconvénient de cette étape de fonctionnalisation est la détérioration la structure graphitique et notamment diminuer la conduction électronique [117].

L'avantage des N-CNTs, c'est que ces sites d'ancrages sont présents dès la synthèse et aucune fonctionnalisation préalable à la synthèse des nanoparticules n'est nécessaire. Les sites azotés répartis périodiquement à la surface des N-CNTs vont permettre d'améliorer l'affinité entre la surface carbonée et les précurseurs métalliques utilisés pour la synthèse des nanoparticules. Cela va se traduire par une meilleure distribution des nanoparticules à la surface de N-CNTs qu'à la surface de CNTs non dopés et non fonctionnalisés (Figure I-30). Ceci dépend néanmoins de l'affinité du métal déposé pour l'hétéroatome azote.

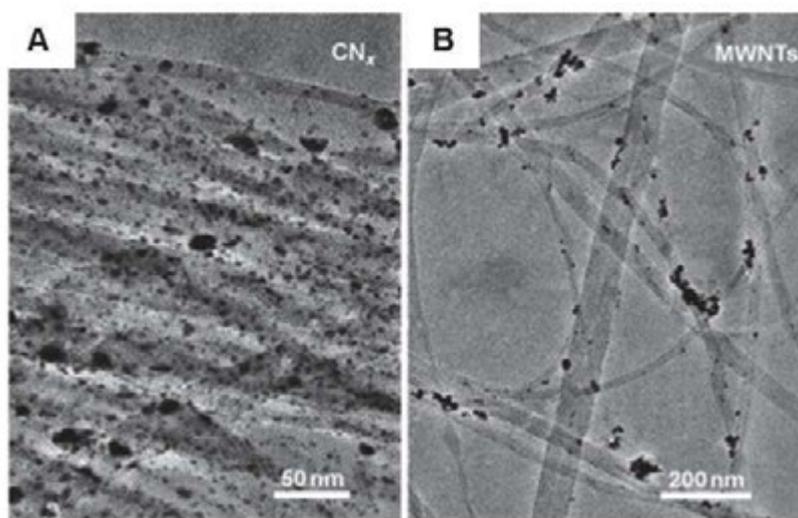


Figure I-30 – Micrographies METHR de (A) NPs d'Ag (2-5 nm de diamètre) supportées sur N-CNTs et (B) NPs d'Ag (10-20 nm de diamètre) supportées sur CNTs non dopés. Adapté de [117].

Les CNTs non dopés présentent généralement un fort caractère hydrophobe à cause d'interaction électronique en surface [118]. Pour la plupart des N-CNTs, on va observer une oxydation d'une partie plus ou moins importante des groupements azotés (généralement par les traitements post-synthèse), ce qui va avoir comme effet d'augmenter considérablement le caractère hydrophile de ces CNTs. Le caractère hydrophile des N-CNTs est directement lié à la quantité de ces groupes oxydés et donc à la quantité d'azote dans la structure [119].

I.3.3.2 Propriétés d'adsorption

La présence de groupements azotés dans la structure des N-CNTs va modifier les propriétés d'adsorption comparée à des CNTs non dopés. Feng *et coll.* ont réalisé une étude par calculs DFT des capacités de

CNTs non dopés et N-CNTs à adsorber du Pt et d'autres métaux de transition [120]. Ils ont notamment montrés que l'énergie de liaison entre le support et un atome de Pt était plus forte dans le cas des N-CNTs quelle que soit la configuration choisie pour l'azote. En comparant trois configurations différentes pour l'azote, ils expliquent que l'énergie de liaison d'un atome de Pt avec un complexe N_3 de vacance (ou VN_3 Figure I-28 G) est plus forte qu'avec un "N pyridinique", elle-même plus forte qu'avec un "N graphitique". La plus forte interaction est obtenue pour VN_3 et cela s'explique d'un point de vue électronique par une plus forte interaction entre l'orbital p de VN_3 et l'orbitale d du Pt. Ils ont ensuite comparé l'adsorption du Pt à onze autres métaux de transition (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn et Pd) sur des N-CNTs. L'atome de Pt présente la plus faible énergie de liaison des douze atomes.

D'autres études ont été réalisées sur l'adsorption de gaz sur des N-CNTs et montrent les mêmes tendances que celles décrites juste au-dessus avec des atomes métalliques. Les calculs DFT montrent que le dopage à l'azote crée un environnement électronique favorable à l'adsorption de gaz en surface des N-CNTs [121,122]. Notamment, Baierle *et coll.* ont montré par des calculs théoriques que l'énergie de liaison de H_2 sur des CNTs dopés avec du nitrure de bore était plus forte que sur des CNTs non dopés [123]. Ils expliquent ce phénomène par une modification électronique des atomes de C voisin de l'azote. Cela explique l'intérêt porté aux N-CNTs dans le domaine des capteurs de gaz ou le stockage de l'énergie [124].

I.3.4 Catalyseurs de PEMFCs supportés sur nanotubes de carbone dopés à l'azote

Dans cette partie, nous allons répertorier les utilisations des N-CNTs comme support de catalyseurs pour PEMFCs décrites dans la littérature, en essayant de comprendre comment les propriétés intéressantes des N-CNTs ont permis d'améliorer les performances.

I.3.4.1 Activité des catalyseurs Pt/N-CNTs ou PtM/N-CNTs

La littérature présente souvent le même constat. Leurs bonnes stabilités thermiques et chimiques et leurs excellentes conductivités électroniques font des CNTs non dopés de bons candidats pour remplacer les CBs dans les PEMFCs. Mais la nécessité d'activer la surface reste un frein car cette étape peut introduire des polluants dans les CNTs et diminuer leurs stabilités.

Du point de vue de la synthèse de NPs de Pt ou PtM il y a la même tendance : l'augmentation du nombre de sites d'ancrages à la surface des N-CNTs permet d'augmenter la dispersion des NPs sur la surface carbonée [125]. Le Tableau I-1 regroupe quelques résultats intéressants.

Tableau I-1 – Résultats obtenus dans la littérature concernant la synthèse de nanoparticules Pt ou PtM sur des N-CNTs.

	Support	N (%pds)	Catalyseur Métal synthèse	Chargement en métal (%m)	Diamètre (nm)	Réf.	
1	N-CNTs CNT	3,7 -	Pt H ₂ PtCl ₆ réduit avec EG	15	3-9 agrégats	[126]	
2	N-CNTs	ED-CNT	Pt	H ₂ PtCl ₆ réduit avec EG	20	4,06	[127]
		Py-CNT				4,7	
	CNT	-	4,1				
3	N-CNTs	9,7	Pt	H ₂ PtCl ₆ réduit avec EG	30	4,2	[128]
	CNT	-				9,1	
4	N-CNTs	11,4	Pt	H ₂ PtCl ₆ réduit avec EG	30	1,9	[129]
		7,6				2	
		6,3				2,1	
		4,6				2,6	
5	N-CNTs	8,4	Pt	H ₂ PtCl ₆ réduit avec EG	30	4,2	[130]
		5,4				4,8	
		1,5				5	
	CNT	-	6,2				
6	N-CNTs	3 - 5	Pt ₃ Co	H ₂ PtCl ₆ et Co(CH ₃ COO) ₂ réduit avec EG	25,1	2 - 2,5	[131]
		-	Pt			26,5	
7	N-CNTs	3 - 5	Pt ₃ Ni	H ₂ PtCl ₆ et Ni(CH ₃ COO) ₂ réduit avec EG	25,1	2 - 2,5	[132]
		-	Pt			26,5	
8	N-CNTs	3 - 5	PtRu	H ₂ PtCl ₆ réduit avec H ₂ à 550°C	38,1	2,5 - 3,5	[133]
		-	Pt				
	Vulcan XC-72	-	PtRu	Commercial E-tek	20	3	
9	N-CNTs	4,6	PtRu	H ₂ PtCl ₆ réduit avec H ₂ à 550°C	20 (30,1 %at.)	7	[134]
	O-CNT	-		H ₂ à 550°C	20 (51,2 %at.)	5	
	Vulcan XC-72	-		Commercial E-tek	20 (50,5 %at.)	3	

Les NPs de Pt supportées sur N-CNTs ont toujours des diamètres inférieurs à celles synthétisées, avec la même méthode, sur des CNTs non dopés ou des CBs (Pour l'entrée 9 du Tableau I-1 ils obtiennent le résultat inverse avec des nanoparticules plus petites dans le cas des CNTs non dopés. On peut aussi remarquer une différence dans la composition en Ru des NPs avec 30,1 %at dans le cas des N-CNTs et 51,2 %at. Pour les O-CNTs. Il devient alors difficile de comparer l'effet du support sur la synthèse des NPs quand la composition finale de la phase métallique est différente. On notera tout de même que dans ce cas-là que le support carbonée influe sur la synthèse des NPs et leurs compositions. Le diamètre moyen

de ces NPs est compris entre 1,9 et 7 nm. A noter que les N-CNTs permettent d'obtenir de petits diamètres de NPs et de bonnes distributions malgré de hauts chargements en métal. Les catalyseurs de PEMFCs sont la plupart du temps très chargés en métal (entre 20 et 50% massique) comparés à ce que l'on observe généralement en catalyse hétérogène. Pour finir, on remarquera que sur un même support, le diamètre moyen des NPs diminue lorsque la quantité d'azote augmente (Tableau I-1, entrées 4 et 5).

Intéressons-nous maintenant à la surface active et à l'activité de ces catalyseurs pour l'ORR. Pour tous les catalyseurs décrits dans le Tableau I-1, le petit diamètre des NPs synthétisées sur N-CNTs permet d'obtenir des ECSAs plus grandes qu'avec des catalyseurs supportés sur CNTs non dopés ou CBs. Nous allons nous concentrer plus particulièrement sur les lignes 2 et 3 du Tableau I-1. Ces exemples sont intéressants car ils constituent des études plutôt complètes qui vont de la synthèse des N-CNTs jusqu'aux tests en mono-cellule. Il existe très peu d'études de ce genre.

Higgins *et coll.* ont d'abord synthétisés deux grades de N-CNTs par CVD à partir de précurseurs différents, l'éthylènediamine et la pyridine (ED-CNT et Py-CNT) [127]. Cela permet de modifier la quantité d'azote globale dans la structure et les proportions des différents groupements azotés en surface (les deux supports contiennent à peu près la même proportion de N oxydés la différence se fait au niveau des N "pyridinique" dont la concentration est deux fois plus importantes dans ED-CNT car l'augmentation de la quantité d'azote global permet de favoriser la formation de fonctions pyridine). On peut voir sur la Figure I-31 l'effet très net sur la synthèse des NPs.

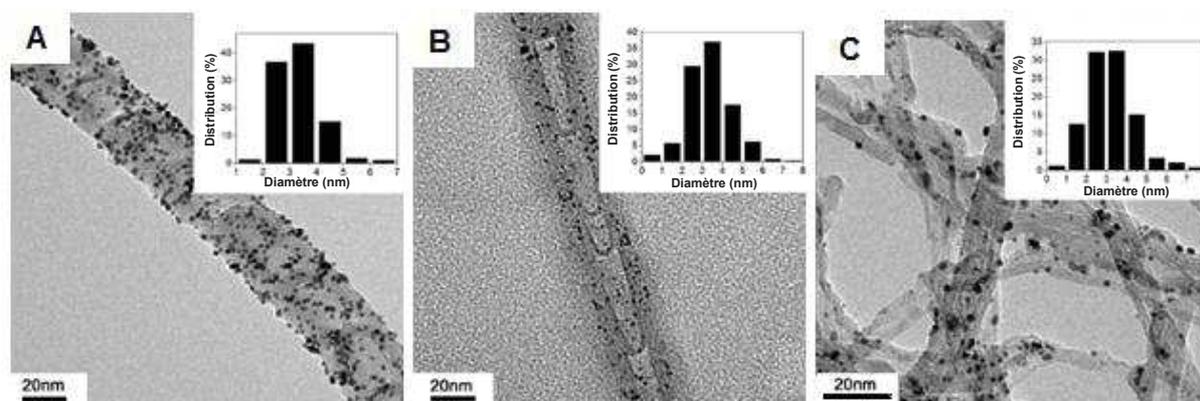


Figure I-31 – Micrographies MET des catalyseurs (A) Pt/ED-CNTs, (B) Pt/Py-CNTs et (C) Pt/CNTs et les histogrammes de tailles des NPs. Adapté de [127].

Ils ont ensuite étudié ces catalyseurs par voltamétrie cyclique (CV) en électrode tournante pour mesurer l'ECSA et l'activité pour l'ORR. On observe une différence très importante entre Pt/ED-CNTs et Pt/Py-CNTs avec une surface active 1,7 fois plus grande pour le premier (Figure I-32 A). On retrouve ici l'effet direct de la réduction des diamètres et la bonne distribution des NPs. Les résultats sur l'activité vont dans le même sens : Pt/ED-CNTs est significativement plus actif pour l'ORR que Pt/Py-CNTs (Figure I-32 B). L'augmentation de la quantité d'azote semble améliorer la conductivité électronique du support et

rendre plus fortes les interactions entre les NPs et le support. La concentration plus importante des N ‘‘pyridiniques’’ dans les ED-CNTs serait l’une des explications de ces améliorations.

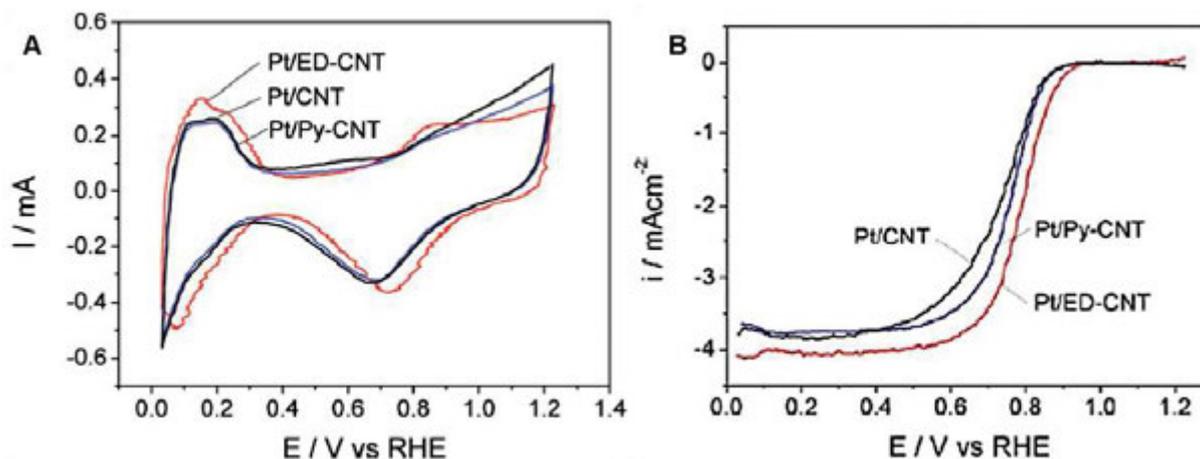


Figure I-32 – CVs des catalyseurs Pt/ED-CNTs, Pt/Py-CNTs et Pt/CNTs dans 0.1M HClO₄ (A) saturée en N₂ à 50 mV.s⁻¹ (B) saturée en O₂ à 10 mV.s⁻¹. Adapté de [127].

Pour finir, les catalyseurs Pt/ED-CNTs et Pt/CNTs ont été étudiés en mono-cellules sous H₂/O₂. On retrouve la même tendance qu’en électrode tournante : Pt/ED-CNTs présente une puissance 16,9 % supérieure à Pt/CNTs, avec un maximum à 1,04 W.cm⁻² (Figure I-33).

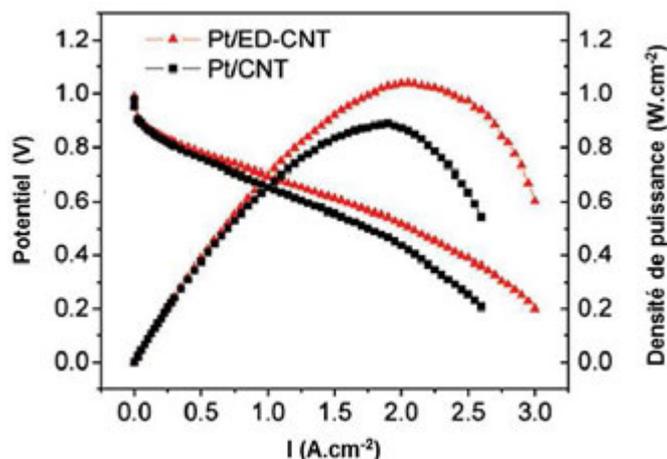


Figure I-33 – Courbes de polarisation et de densité de puissance pour les tests en mono-cellule H₂/O₂ des catalyseurs Pt/ED-CNTs et Pt/CNTs (cathode chargée à 0.2 mg_{Pt}.cm⁻², anode chargée à 0.2 mg_{Pt}.cm⁻² avec un Pt/C commercial et membrane Nafion 112). Adapté de [127].

Chen *et coll.* ont obtenus des résultats similaires [128]. Ils ont synthétisé des N-CNTs par CVD en utilisant de la mélamine comme précurseur azoté. La concentration d’azote dans les supports ainsi préparés est de 9,7 % massique. L’effet sur la synthèse des NPs de Pt est toujours le même avec un diamètre de moyen des NP de 2,3 fois plus petit pour les N-CNTs que pour les CNTs (Figure I-34 A et B). Cela permet d’obtenir une ECSA et une activité plus grande pour les catalyseurs Pt/N-CNTs en électrode tournante et en mono-cellule. Une densité de puissance maximale de 0,88 W.cm⁻² est obtenue pour le catalyseur Pt/N-CNTs, une augmentation de 46,7% par rapport à celle obtenue pour le catalyseur Pt/CNTs (Figure I-34 C).

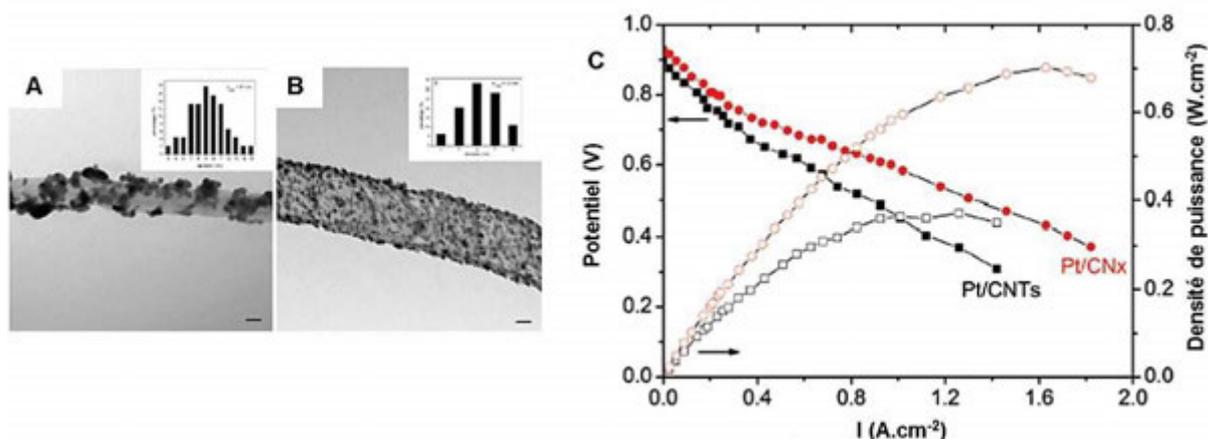


Figure I-34 – Micrographies MET des catalyseurs (A) Pt/N-CNTs, et (B) Pt/CNTs et les histogrammes de tailles des NPs. Barre échelle de 20 nm. Courbes de polarisation et de densité de puissance pour les tests en mono-cellule H₂/O₂ des catalyseurs Pt/N-CNTs, et Pt/CNTs (cathode chargée à 0,2 mg_{Pt}.cm⁻², anode chargée à 0,5 mg_{Pt}.cm⁻² avec un Pt/C commercial (E-TEK) et membrane Nafion 112). Adapté de [128].

Pour finir, pendant les tests en électrodes tournantes ces auteurs ont aussi mesuré le courant à l'anneau (ceci permet de connaître la quantité de H₂O₂ produite pendant l'ORR). Ils ont montré que pour les deux catalyseurs, l'ORR se faisait majoritairement par le processus à 4 électrons. La chose la plus intéressante est que le catalyseur Pt/N-CNTs produit moins de H₂O₂ que le Pt/CNTs (Figure I-35). Un support qui permet de former moins de H₂O₂ est un avantage du point de vue de la durabilité de l'AME.

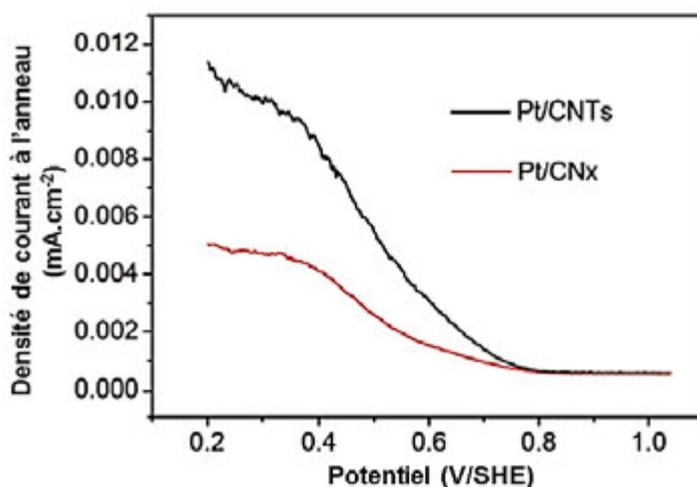


Figure I-35 – Mesure de la densité de courant à l'anneau pendant l'ORR pour les catalyseurs Pt/N-CNTs, et Pt/CNTs à 25 °C dans 0.5 M H₂SO₄ saturée en O₂ à 5 mV.s⁻¹ à 1600 trs.min⁻¹. Adapté de [128].

1.3.4.2 Résistance à la corrosion du carbone des catalyseurs supportés sur N-CNTs

Du point de vue de la corrosion du support, des études montrent que les CNTs non dopés sont plus résistants que des CBs du fait de leur plus haut degré de graphitisation [135]. Shao *et coll.* ont notamment étudié l'oxydation de CNTs non dopés et de CBs en milieu acide (0,5M H₂SO₄) en les maintenant à un potentiel de 1,2 V/RHE pendant 120h (Figure I-36) [136]. En suivant le pic de courant du couple redox hydroquinone/quinone et à l'aide d'analyse XPS, ils ont démontrés que la quantité d'oxygène dans le

support à la fin du test était plus importante pour les CBs. Ils retrouvent le même résultat à 20 et à 60 °C. Cela prouve que les CNTs non dopés sont plus résistants que les CBs.

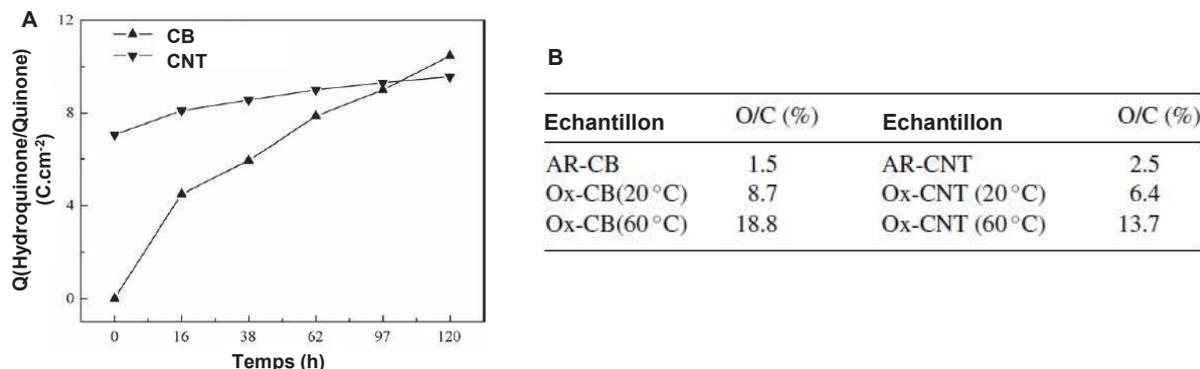


Figure I-36 – (A) Evolution de la charge du couple redox hydroquinone/quinone en fonction du temps pendant le test de dégradation. (B) Ratio atomique O/C obtenu par XPS avant et après oxydation. Adapté de [136].

Les mêmes tendances ont été obtenues à 80 °C, température de travail habituelle d'une PEMFC [137]. Les mêmes résultats ont été obtenus avec des N-CNTs : ils résistent mieux à la corrosion que des CBs. En effet, von Deack *et coll.* ont réalisé le même genre de tests de dégradation pour comparer l'oxydation de N-CNTs et de CBs [138]. Ils montrent qu'à température ambiante les N-CNTs s'oxydent moins que les CBs. En effet, des tests de dégradation sont effectués sur différents types de supports carbonés en maintenant le potentiel de l'électrode à 1,2 V / RHE pendant 48h dans H₂SO₄ 0,5M. Observer l'évolution du couple hydroquinone/quinone au cours du test permet d'évaluer l'augmentation de la quantité d'oxygène dans le support et donc son niveau d'oxydation. En comparant l'évolution de la charge de ce couple d'oxydoréduction pendant la dégradation ils observent que les N-CNTs sont plus résistants que le carbone Vulcan XC-72 (Figure I-37).

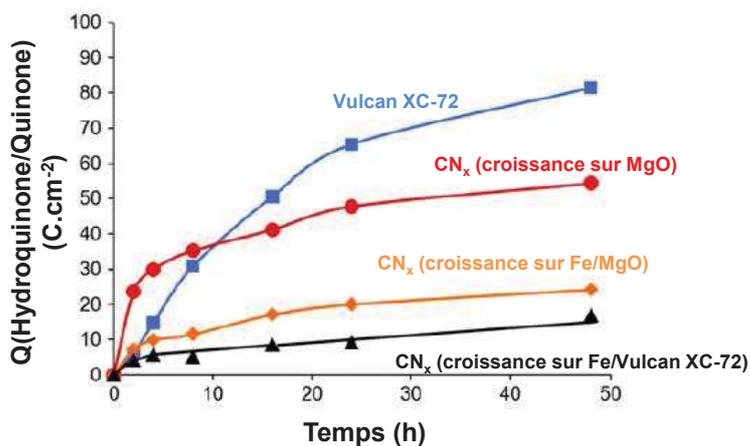


Figure I-37 – Evolution de la charge du couple redox hydroquinone/quinone en fonction du temps pour les différents supports carbonés pour un potentiel maintenu à 1.2 V/NHE dans 0.5M H₂SO₄ à température ambiante. Adapté de [138].

Des N-CNTs préparés sur différents types de support présentent des résistances aux phénomènes d'oxydations différents. Ils attribuent ces résultats à la structure des N-CNTs. Un plus haut degré de graphitisation semble permettre de diminuer ces phénomènes et ralentir l'oxydation du carbone.

Pour finir, les N-CNTs permettent d'obtenir des catalyseurs plus stables en limitant l'agglomération des NPs de Pt. En effet, comme expliqué plus tôt, l'azote dans la structure des N-CNTs permet d'augmenter l'interaction entre le support et le platine. L'augmentation de l'énergie de liaison avec le Pt permet de diminuer les phénomènes de maturations d'Oswald et d'agglomération. De plus, Chen *et coll.* ont montré que la résistance à ces phénomènes allait dépendre de la quantité d'azote dans la structure carboné [130]. En réalisant des tests de dégradation sur des Pt/N-CNTs contenant différentes quantités d'azote ils ont obtenue deux résultats intéressants. Tout d'abord, la diminution d'ECSA est moins rapide sur des catalyseurs Pt/N-CNTs que sur des catalyseurs Pt/CB ou Pt/CNTs, quel que soit la quantité d'azote (Figure I-38). Ensuite, la dégradation se fait moins rapidement quand on augmente la quantité d'azote dans le support.

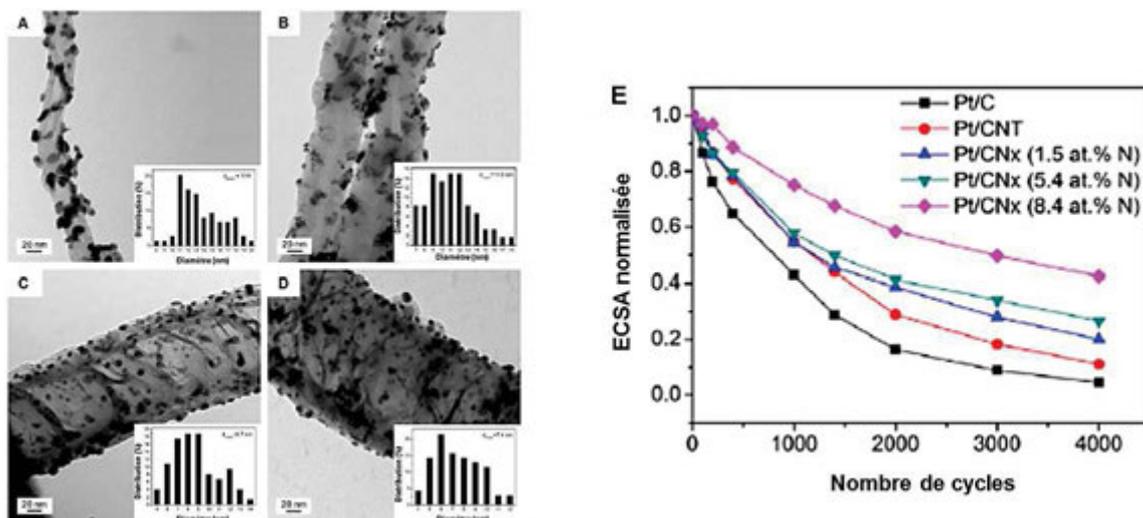


Figure I-38 – Micrographies MET et distribution des tailles de particules après dégradation (4000 cycles entre 0,6 et 1,2 V/RHE à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ saturée en O_2 à température ambiante) des catalyseurs (A) Pt/CNT, (B) Pt/N-CNTs (1,5 %at. N), (C) Pt/N-CNTs (5,4 %at. N) et (D) Pt/N-CNTs (8,4 %at. N). (E) Evolution de l'ECSA normalisée des différents catalyseurs en fonction du nombre de cycles de dégradation. Adapté de [130].

Pour conclure sur ce chapitre, nous avons pu voir que les N-CNTs étaient des candidats très intéressants pour remplacer les CBs comme support de catalyseurs de PEMFCs. Comme les CNTs non dopés, les N-CNTs résistent beaucoup mieux à l'oxydation que les CBs dans les conditions de fonctionnement de la PEMFCs et présentent de grandes surfaces spécifiques. L'azote contenu dans la structure des N-CNTs va en outre permettre une meilleure interaction avec le platine sans traitement préalable. Cela permet d'obtenir des NPs plus petites et mieux dispersées, ce qui augmente considérablement l'ECSA et l'activité de ces catalyseurs pour l'ORR. Pour finir, l'azote va aussi permettre une meilleure stabilisation des NPs, limitant les phénomènes de maturation d'Oswald et d'agglomération.

I.4 Objectifs de la thèse

Ce chapitre nous a permis de mettre en exergue les différents problèmes liés aux catalyseurs de PEMFCs. Les recherches menées dans le domaine depuis le début des années 1980 ont permis de considérablement améliorer les performances des PEMFCs. Des systèmes très compétitifs d'un point de vue énergétique par rapport aux autres technologies sont maintenant disponibles sur le marché. Deux principaux verrous persistent néanmoins au niveau des catalyseurs : le coût et la stabilité. En effet, pour obtenir ces bonnes performances, il faut que la couche active cathodique soit relativement chargée en métaux nobles comme le platine, ce qui a un coût important. De plus, ces catalyseurs sont soumis à des phénomènes de dégradation qui finissent par dégrader les performances au cours du temps et qu'il est donc indispensable à prendre en compte.

Afin de préparer des catalyseurs plus actifs pour l'ORR, nous avons choisi dans cette thèse de travailler avec des structures bimétalliques en utilisant en plus du platine des métaux de transitions moins coûteux comme le nickel, le cobalt ou le cuivre. Nous avons aussi décidé de travailler avec des N-CNTs pour remplacer les CBs. Comme nous l'avons vu, ils peuvent être une bonne alternative à la préparation de catalyseurs actifs et performants. L'objectif n'est pas seulement de synthétiser des catalyseurs actifs pour l'ORR mais de s'approcher autant que possible des performances des PtCo/CBs commerciaux. L'intégration de N-CNTs dans un AME tout en gardant un bon transfert de matière est par ailleurs un véritable challenge. La gestion de l'eau dans la couche active sera aussi une donnée importante à contrôler pour cela nous pourrions par exemple travailler avec des structures hybrides de N-CNTs, pour lesquelles sur un même nanotube on peut trouver une section dopée N et une section non dopée. Une autre alternative consistera à créer de nouvelles structures dopées au soufre.

Pour finir, il est intéressant de noter que la plupart des résultats publiés pour des catalyseurs Pt/CNTs ou Pt/N-CNTs s'arrêtent aux tests en électrode tournante sans test en conditions réelles. Notre volonté est de développer des catalyseurs qui pourraient s'intégrer dans de véritables systèmes, c'est pour cela que nous nous efforcerons de tester nos catalyseurs dans des conditions réelles (test en mono-cellule) dès que cela sera pertinent. Notre étude est donc plutôt ambitieuse, puisqu'elle ira de la synthèse de nanotubes de carbone jusqu'aux tests en pile. Ce chapitre bibliographique a établi un cahier des charges assez précis en termes de performances pour les catalyseurs de PEMFCs et mis en évidence les différents leviers pour atteindre ces objectifs. Le grand avantage de ces travaux est de pouvoir contrôler la synthèse du catalyseur de bout en bout, en réfléchissant dès la synthèse des CNTs à leur intégration en pile. Au travail de synthèse, s'ajoutera un travail de mise à l'échelle à tous les niveaux de production du catalyseur afin de démontrer les pertinences de ce projet d'un point de vue industriel.

I.5 Référence

- [1] Ministère de l'Ecologie du Développement Durable et de l'Energie, *Chiffres Clés Du Climat France et Monde-Édition 2013*, **2013**.
- [2] Ministère de l'Ecologie du Développement Durable et de l'Energie, *Chiffres Clés Du Climat France et Monde-Édition 2016*, **2016**.
- [3] R. Lan, J. T. S. Irvine, S. Tao, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *37*, 1482–1494.
- [4] A. J. Appleby, *J. Power Sources* **1990**, *29*, 3–11.
- [5] J.-H. Wee, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2007**, *11*, 1720–1738.
- [6] A. Alaswad, A. Baroutaji, H. Achour, J. Carton, A. Al Makky, A. G. Olabi, *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *41*, 16499–16508.
- [7] “Toyota Mirai : la berline à pile à combustible,” can be found under <https://www.toyota.fr/world-of-toyota/articles-news-events/2014/toyota-mirai.json>, **2014**
- [8] D. Garraín, *Smart Grid Renew. Energy* **2011**, *2*, 68–74.
- [9] A. Hermann, T. Chaudhuri, P. Spagnol, *Int. J. Hydrogen Energy* **2005**, *30*, 1297–1302.
- [10] A. L. Dicks, *J. Power Sources* **2006**, *156*, 128–141.
- [11] H. Luo, H. Su, C. Dong, K. Xiao, X. Li, *J. Alloys Compd.* **2016**, *686*, 216–226.
- [12] P. R. Resnick, *Actual. Chim.* **2006**, *301–302*, 144–147.
- [13] S. Banerjee, D. E. Curtin, *J. Fluor. Chem.* **2004**, *125*, 1211–1216.
- [14] M. Maréchal, J. L. Souquet, J. Guindet, J. Y. Sanchez, *Electrochem. commun.* **2007**, *9*, 1023–1028.
- [15] S. Litster, G. McLean, *J. Power Sources* **2004**, *130*, 61–76.
- [16] M. Chatenet, L. Dubau, N. Job, F. Maillard, *Catal. Today* **2010**, *156*, 76–86.
- [17] H. S. Wroblowa, Y. C. Pan, G. Razumney, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1976**, *69*, 195–201.
- [18] N. M. Markovic, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, P. N. Ross, *Fuel Cells* **2001**, *1*, 105–116.
- [19] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17886–17892.
- [20] B. T. R. Ralph, *Platin. Met. Rev.* **1997**, *41*, 102–113.
- [21] R. Mosdale, *Tech. l'ingénieur* **2008**, 1–16.
- [22] D. Van Der Vliet, A. Komlev, D. Miller, S. Luopa, A. Hester, J. Sieracki, M. Yandrasits, M. Pejsa, K. E. Martin, *High Performance , Durable , Low Cost Membrane Electrode Assemblies for Transportation Applications*, **2013**.
- [23] *Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan - DoE Targets*, **2016**.
- [24] X. Yu, S. Ye, *J. Power Sources* **2007**, *172*, 133–144.
- [25] B. G. Pollet, I. Staffell, J. L. Shang, *Electrochim. Acta* **2012**, *84*, 235–249.
- [26] E. Norland, *Is Gold Too Expensive Compared to Platinum*, **2015**.

- [27] G. C. Bond, *Surf. Sci.* **1985**, *156*, 966–981.
- [28] M. Attarian Shandiz, A. Safaei, S. Sanjabi, Z. H. Barber, *J. Phys. Chem. Solids* **2007**, *68*, 1396–1399.
- [29] S. C. Tjong, H. Chen, *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2004**, *45*, 1–88.
- [30] M. Peuckert, *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 944–947.
- [31] N. M. Marković, R. R. Adžić, B. D. Cahan, E. B. Yeager, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *377*, 249–259.
- [32] K. Kinoshita, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 845–848.
- [33] A. Gamez, D. Richard, P. Gallezot, F. Gloaguen, R. Faure, R. Durand, *Electrochim. Acta* **1995**, *41*, 307–314.
- [34] W. Xia, A. Mahmood, Z. Liang, R. Zou, S. Guo, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 2650–2676.
- [35] C. Wang, M. Chi, G. Wang, D. Van Der Vliet, D. Li, K. More, H. H. Wang, J. A. Schlueter, N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 147–152.
- [36] Q. Shi, F. Peng, S. Liao, H. Wang, H. Yu, Z. Liu, B. Zhang, D. Su, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 14853.
- [37] V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, N. M. Markovic, *Science (80-.)*. **2007**, *315*, 493–497.
- [38] V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, C. A. Lucas, G. Wang, P. N. Ross, N. M. Markovic, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 241–247.
- [39] C. Wang, M. Chi, D. Li, D. Van Der Vliet, G. Wang, Q. Lin, J. F. Mitchell, K. L. More, N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 1355–1359.
- [40] B. Han, C. E. Carlton, J. Suntivich, Z. Xu, Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 3971–3978.
- [41] V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8813–8819.
- [42] J. Durst, M. Chatenet, F. Maillard, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 13000.
- [43] C. Wang, M. Chi, D. Li, D. Strmcnik, D. Van Der Vliet, G. Wang, V. Komanicky, K. C. Chang, A. P. Paulikas, D. Tripkovic, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14396–14403.
- [44] S. Zhang, X. Zhang, G. Jiang, H. Zhu, S. Guo, D. Su, G. Lu, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7734–7739.
- [45] D. Wang, H. L. Xin, R. Hovden, H. Wang, Y. Yu, D. a. Muller, F. J. DiSalvo, H. D. Abruña, *Nat. Mater.* **2012**, *12*, 81–87.
- [46] M. Mavrikakis, B. Hammer, J. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 2819–2822.
- [47] H. I. Karan, K. Sasaki, K. Kuttiyiel, C. A. Farberow, M. Mavrikakis, R. R. Adzic, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 817–824.
- [48] P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, J. Greeley, K. More, C. Yu, Z. Liu, S. Kaya, D. Nordlund, H. Ogasawara, et al., *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 454–460.
- [49] I. Choi, S. H. Ahn, J. J. Kim, O. J. Kwon, *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, *102*, 608–613.
- [50] R. Choi, S. Il Choi, C. H. Choi, K. M. Nam, S. I. Woo, J. T. Park, S. W. Han, *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19*, 8190–8198.
- [51] N. Kristian, Y. Yu, J. M. Lee, X. Liu, X. Wang, *Electrochim. Acta* **2010**, *56*, 1000–1007.

- [52] S. Zhou, B. Varughese, B. Eichhorn, G. Jackson, K. McIlwrath, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, *44*, 4539–4543.
- [53] Y. Chen, Z. Liang, F. Yang, Y. Liu, S. Chen, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 24073–24079.
- [54] A. Pozio, R. F. Silva, M. De Francesco, L. Giorgi, *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 1543–1549.
- [55] H. Tang, S. Peikang, S. P. Jiang, F. Wang, M. Pan, *J. Power Sources* **2007**, *170*, 85–92.
- [56] J. Healy, C. Hayden, T. Xie, K. Olson, R. Waldo, M. Brundage, H. Gasteiger, J. Abbott, *Fuel Cells* **2005**, *5*, 302–308.
- [57] M. Schulze, N. Wagner, T. Kaz, K. A. Friedrich, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 2328–2336.
- [58] D. a. Stevens, M. T. Hicks, G. M. Haugen, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A2309.
- [59] M. Prasanna, H. Y. Ha, E. A. Cho, S. A. Hong, I. H. Oh, *J. Power Sources* **2004**, *131*, 147–154.
- [60] V. a. T. Dam, F. a. de Bruijn, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, B494–B499.
- [61] R. M. Darling, J. P. Meyers, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1523.
- [62] E. Guilminot, a. Corcella, F. Charlot, F. Maillard, M. Chatenet, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, B96.
- [63] V. I. Birss, M. Chang, J. Segal, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *355*, 181–191.
- [64] H. a. Gasteiger, W. Gu, B. Litteer, R. Makharia, B. Brady, M. Budinski, E. Thompson, F. T. Wagner, S. G. Yan, P. T. Yu, *Fuel Cells* **2008**, 225–233.
- [65] P. A. Henry, L. Guetaz, N. Pelissier, P.-A. Jacques, S. Escribano, *J. Power Sources* **2015**, *275*, 312–321.
- [66] K. Schlögl, K. J. J. Mayrhofer, M. Hanzlik, M. Arenz, *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *662*, 355–360.
- [67] J. C. Meier, C. Galeano, I. Katsounaros, J. Witte, H. J. Bongard, A. A. Topalov, C. Baldizzone, S. Mezzavilla, F. Schüth, K. J. J. Mayrhofer, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2014**, *5*, 44–67.
- [68] N. Wakabayashi, M. Takeichi, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 5836–5841.
- [69] P. Yu, M. Pemberton, P. Plasse, *J. Power Sources* **2005**, *144*, 11–20.
- [70] L. Dubau, T. Asset, R. Chattot, C. Bonnaud, V. Vanpeene, J. Nelayah, F. Maillard, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5333–5341.
- [71] S. Mukerjee, S. Srinivasan, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *357*, 201–224.
- [72] H. R. Colón-Mercado, H. Kim, B. N. Popov, *Electrochem. commun.* **2004**, *6*, 795–799.
- [73] B. Narayanamoorthy, V. Linkov, C. Sita, S. Pasupathi, *Electrocatalysis* **2016**, *7*, 400–410.
- [74] H. R. Colón-Mercado, B. N. Popov, *J. Power Sources* **2006**, *155*, 253–263.
- [75] L. Dubau, M. Lopez-Haro, J. Durst, F. Maillard, *Catal. Today* **2016**, *262*, 146–154.
- [76] T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 3750–3756.
- [77] L. Dubau, M. Lopez-Haro, L. Castanheira, J. Durst, M. Chatenet, P. Bayle-Guillemaud, L. Guétaz, N. Caqué, E. Rossinot, F. Maillard, *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *142–143*, 801–808.
- [78] N. Ishiguro, S. Kityakarn, O. Sekizawa, T. Uruga, H. Matsui, M. Taguchi, K. Nagasawa, T. Yokoyama, M. Tada, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 19642–19651.
- [79] F. R. Nikkuni, L. Dubau, E. A. Ticianelli, M. Chatenet, *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *176–177*, 486–

499.

- [80] K. Sasaki, H. Naohara, Y. Cai, Y. M. Choi, P. Liu, M. B. Vukmirovic, J. X. Wang, R. R. Adzic, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49*, 8602–8607.
- [81] S. C. Ball, S. L. Hudson, D. Thompsett, B. Theobald, *J. Power Sources* **2007**, *171*, 18–25.
- [82] K. H. Kangasniemi, D. a. Condit, T. D. Jarvi, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, E125–E132.
- [83] L. Százdí, J. Gulyás, B. Pukánszky, *Compos. Interfaces* **1999**, *37*, 1785–1796.
- [84] K. H. Kangasniemi, D. A. Condit, T. D. Jarvi, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, E125.
- [85] F. Maillard, A. Bonnefont, F. Micoud, *Electrochem. commun.* **2011**, *13*, 1109–1111.
- [86] X. Zhang, Y. Yang, L. Guo, H. Liu, *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, 6–12.
- [87] H. Schulenburg, B. Schwanitz, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 14236–14243.
- [88] L. Castanheira, W. O. Silva, F. H. B. Lima, A. Crisci, L. Dubau, F. Maillard, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2184–2194.
- [89] Z. Y. Liu, J. L. Zhang, P. T. Yu, J. X. Zhang, R. Makharia, K. L. More, E. a. Stach, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, B906–B913.
- [90] Y. Wang, D. O. Northwood, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2006**, *1*, 447–455.
- [91] D. E. Curtin, R. D. Lousenberg, T. J. Henry, P. C. Tangeman, M. E. Tisack, *J. Power Sources* **2004**, *131*, 41–48.
- [92] V. O. Mittal, H. R. Kunz, J. M. Fenton, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A1755–A1759.
- [93] M. Aoki, H. Uchida, M. Watanabe, *Electrochem. commun.* **2005**, *7*, 1434–1438.
- [94] B. Guo, R. Zebda, S. J. Drake, C. M. Sayes, *Part. Fiber Toxicol.* **2009**, *13*, 1–13.
- [95] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- [96] S. Wang, T. Cochell, A. Manthiram, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 13910–3.
- [97] K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai, *Science (80-.)*. **2009**, *323*, 760–763.
- [98] J. Shui, M. Wang, F. Du, L. Dai, *Sci. Adv.* **2015**, *1*, e1400129.
- [99] Z. Liu, F. Peng, H. Wang, H. Yu, J. Tan, L. Zhu, *Catal. Commun.* **2011**, *16*, 35–38.
- [100] Z. Liu, Q. Shi, F. Peng, H. Wang, H. Yu, J. Li, X. Wei, *Catal. Commun.* **2012**, *22*, 34–38.
- [101] H. Tavakol, F. Keshavarzipour, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 63084–63090.
- [102] D. Golberg, Y. Bando, L. Bourgeois, K. Kurashima, T. Sato, *Carbon* **2000**, *38*, 2017–2027.
- [103] J. W. Jang, C. E. Lee, S. C. Lyu, T. J. Lee, C. J. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 2877–2879.
- [104] I. Florea, O. Ersen, R. Arenal, D. Ihiwakrim, C. Messaoudi, K. Chizari, I. Janowska, C. Pham-Huu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9672–9680.
- [105] M. Reyes-Reyes, N. Grobert, R. Kamalakaran, T. Seeger, D. Golberg, M. Rühle, Y. Bando, H. Terrones, M. Terrones, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *396*, 167–173.
- [106] M. Sciences, S. Barbara, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *4*, 0–6.
- [107] G. N. Ilinich, B. L. Moroz, N. A. Rudina, I. P. Prosvirin, V. I. Bukhtiyarov, *Carbon* **2012**, *50*, 1186–

1196.

- [108] D. Zhong, S. Liu, G. Zhang, E. G. Wang, *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 5939–5943.
- [109] P. Ayala, R. Arenal, M. Rummeli, A. Rubio, T. Pichler, *Carbon* **2010**, *48*, 575–586.
- [110] L. . Dai, D. W. . Chang, J.-B. . Baek, W. . Lu, *Small* **2012**, *8*, 1130–1166.
- [111] C. N, C. N, A. Snis, S. F. Matar, *Phys. Rev. B.* **1999**, *60*, 10855–10863.
- [112] B. I. Yakobson, C. J. Brabec, J. Bernholc, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 2511–2514.
- [113] H. S. Kang, *Phys. Rev. B.* **2004**, *233411*, 1–4.
- [114] J. Robertson, C. A. Davisb, *Diam. Relat. Mater.* **1995**, *4*, 441–447.
- [115] C. Li, D. Wang, T. Liang, X. Wang, J. Wu, X. Hu, J. Liang, *Powder Technol.* **2004**, *142*, 175–179.
- [116] N. Rajalakshmi, H. Ryu, M. M. Shaijumon, S. Ramaprabhu, *J. Power Sources* **2005**, *140*, 250–257.
- [117] A. Zamudio, A. L. Elías, J. A. Rodríguez-Manzo, F. López-Urías, G. Rodríguez-Gattorno, F. Lupo, M. Rühle, D. J. Smith, H. Terrones, D. Díaz, et al., *Small* **2006**, *2*, 346–350.
- [118] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, *Carbon* **2008**, *46*, 833–840.
- [119] H. Liu, Y. Zhang, R. Li, X. Sun, S. Désilets, H. Abou-Rachid, M. Jaidann, L. S. Lussier, *Carbon* **2010**, *48*, 1498–1507.
- [120] H. Feng, J. Ma, Z. Hu, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1702–1708.
- [121] J. J. Adjizian, R. Leghrib, A. A. Koos, I. Suarez-Martinez, A. Crossley, P. Wagner, N. Grobert, E. Llobet, C. P. Ewels, *Carbon* **2014**, *66*, 662–673.
- [122] L. Bai, Z. Zhou, *Carbon* **2007**, *45*, 2105–2110.
- [123] R. J. Baierle, P. Piquini, T. M. Schmidt, A. Fazzio, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 21184–21188.
- [124] F. Villalpando-Páez, A. H. Romero, E. Muñoz-Sandoval, L. M. Martínez, H. Terrones, M. Terrones, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *386*, 137–143.
- [125] C. L. Sun, L. C. Chen, M. C. Su, L. S. Hong, O. Chyan, C. Y. Hsu, K. H. Chen, T. F. Chang, L. Chang, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3749–3753.
- [126] B. Yue, Y. Ma, H. Tao, L. Yu, G. Jian, X. Wang, X. Wang, Y. Lu, Z. Hu, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1747–1750.
- [127] D. C. Higgins, D. Meza, Z. Chen, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 21982–21988.
- [128] Y. Chen, J. Wang, H. Liu, M. N. Banis, R. Li, X. Sun, T.-K. Sham, S. Ye, S. Knights, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 3769–3776.
- [129] L.-M. Zhang, X.-L. Sui, L. Zhao, J.-J. Zhang, D.-M. Gu, Z.-B. Wang, *Carbon* **2016**, *108*, 561–567.
- [130] Y. Chen, J. Wang, H. Liu, R. Li, X. Sun, S. Ye, S. Knights, *Electrochem. commun.* **2009**, *11*, 2071–2076.
- [131] S. Jiang, Y. Ma, G. Jian, H. Tao, X. Wang, Y. Fan, Y. Lu, Z. Hu, Y. Chen, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4953–4956.
- [132] S. J. Jiang, Y. W. Ma, H. S. Tao, G. Q. Jian, X. Z. Wang, Y. N. Fan, J. M. Zhu, Z. Hu, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2010**, *10*, 3895–3900.
-

- [133] S. Jiang, L. Zhu, Y. Ma, X. Wang, J. Liu, J. Zhu, Y. Fan, Z. Zou, Z. Hu, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 7578–7582.
- [134] R. Chetty, S. Kundu, W. Xia, M. Bron, W. Schuhmann, V. Chirila, W. Brandl, T. Reinecke, M. Muhler, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 4208–4215.
- [135] X. Wang, W. Li, Z. Chen, M. Waje, Y. Yan, *J. Power Sources* **2006**, *158*, 154–159.
- [136] Y. Shao, G. Yin, Y. Gao, P. Shi, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A1093–A1097.
- [137] L. Li, Y. Xing, *J. Power Sources* **2008**, *178*, 75–79.
- [138] D. Von Deak, E. J. Biddinger, U. S. Ozkan, *J. Appl. Electrochem.* **2011**, *41*, 757–763.

CHAPITRE II

Synthèse de nanotubes de carbone dopés

II SYNTHÈSE DE NANOTUBES DE CARBONE DOPÉS

II.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'introduire les différents nanotubes qui ont été utilisés au cours de notre étude. On traitera d'abord des nanotubes de carbone (CNTs) dopés à l'azote (N-CNTs) puis des CNTs dopés au soufre (S-CNTs). La première chose à noter est que l'ensemble des supports carbonés décrits ici ont été synthétisés au laboratoire par dépôt chimique en phase vapeur catalytique (c-CVD). Contrôler la croissance des nanotubes permet entre autre de moduler la quantité d'hétéroatomes dans la structure et donc de modifier assez facilement leurs propriétés physiques et chimiques. Le rôle des nanotubes dans nos travaux va être : a) de supporter la phase active du catalyseur en dispersant au mieux les nanoparticules (NPs) métalliques (chapitre III), b) d'assurer une bonne conduction électronique, c) de s'intégrer le plus facilement possible lors de la fabrication de la couche active des assemblages membranes électrodes (AMEs) et enfin d) d'être résistant aux phénomènes de dégradation lors des tests électrochimiques (chapitre IV). En utilisant l'éthylène et l'acétonitrile comme précurseur de carbone et d'azote, on peut produire des CNTs non dopés, des N-CNTs mais aussi des structures hybrides où les CNTs vont présenter sur le même tube une section dopé azote et une section non dopée [1]. Des traitements chimiques ou thermiques post-synthèse ont aussi été réalisés sur certains de ces supports carbonés pour modifier notamment leur chimie de surface et moduler encore un peu plus leurs propriétés. La synthèse de S-CNTs est quant à elle beaucoup moins maîtrisée. Dans la plupart des exemples décrits dans la littérature le soufre est incorporé dans des CNTs non dopés par un traitement post-synthèse [2–5]: peu d'exemples de c-CVD de composés hydrocarbonés soufrés sont disponibles [6–9]. En utilisant de l'éthylène et du thiophène comme source de carbone et de soufre, nous avons découvert un procédé original permettant la synthèse de ces structures dopées S. L'ensemble des caractérisations réalisées sur les CNTs ont eu pour but de mettre en évidence les points communs et les différences entre les différents nanotubes synthétisés. Ces informations permettront de comprendre l'effet de la structure et de la chimie de surface du support sur la synthèse des NPs ou encore sur l'intégration du catalyseur en pile. Pour finir, nous décrirons la montée en échelle réalisée afin d'augmenter la production de CNTs dopés et ainsi montrer la faisabilité de ces synthèses à plus grande échelle.

Dans ce chapitre nous décrirons les caractérisations effectuées en Microscopie Electronique à Transmission (MET), analyse élémentaire (CHNS), Analyse Thermogravimétrique (ATG), Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS), spectroscopie Raman, Diffraction des Rayons X (DRX) et analyse de surface spécifique BET.

II.1.1 Techniques de synthèse de nanotubes de carbone dopés N

On peut distinguer deux grandes voies de production des N-CNTs. La première est une voie post-synthèse visant à modifier des CNTs non dopés avec des molécules contenant des atomes d'azote [10–12]. La seconde voie consiste à incorporer les atomes d'azote directement pendant la croissance des CNTs en utilisant des précurseurs contenant du carbone et de l'azote [13–20]. On privilégie en général la seconde voie car elle est moins coûteuse en nombre d'étapes et car l'azote est présent dans toute la structure.

Les procédés de synthèse sont divisés en deux groupes : les méthodes physiques et les méthodes chimiques. Pour les méthodes physiques, on peut notamment citer les techniques d'ablation laser ou de décharge sous arc électrique. Le laser ou l'arc électrique sont les sources d'énergie qui permettent d'atteindre de très hautes températures (supérieures à 1000°C). Dans ces cas-là, une cathode en graphite est utilisée comme source de carbone. L'hétéroatome est alors placé à l'anode. Glerup *et coll.* utilisent un composite fabriqué à partir de graphite, de mélamine et de nickel comme anode pour synthétiser des CNTs mono-parois dopés N [13]. Les méthodes chimiques sont généralement favorisées car moins coûteuses et plus sélectives. On peut citer par exemple la pyrolyse qui consiste à décomposer à haute température des composés organométalliques. Le carbone et l'azote peuvent être contenus dans ces complexes [19,20] ou issus de sources organiques supplémentaires [14,16,17]. La c-CVD consiste à décomposer toujours à haute température (en général moins élevée que pour la pyrolyse), des hydrocarbures sources de carbone et d'azote en présence de catalyseurs métalliques [15,18]. Les procédés de CVD sont des moyens efficaces de synthétiser des N-CNTs. Li *et coll.* synthétisent par exemple des N-CNTs contenant 1,2 %at. d'azote laissant parfaitement apparaître le motif "bambou" caractéristique des N-CNTs (Figure II-1). Le catalyseur utilisé est un ferrocène et la croissance des N-CNTs se fait sur des micro-grains d'alumine.

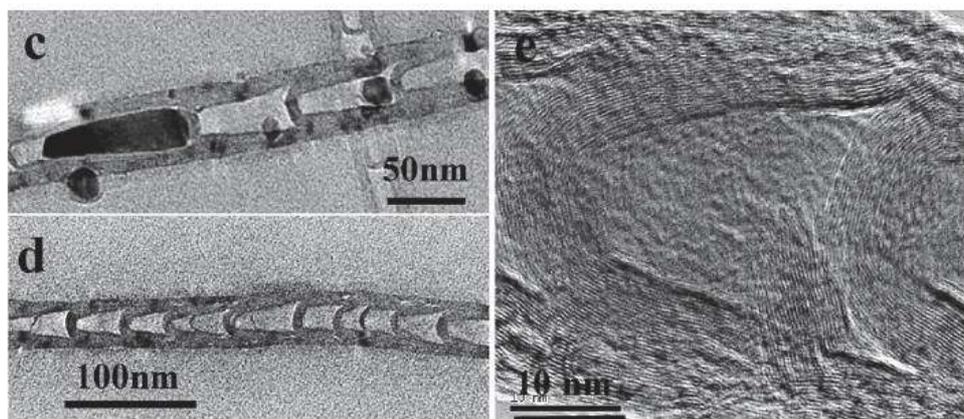


Figure II-1 – Micrographies METHR des N-CNTs synthétisés à partir de ferrocène, éthanol et ethyldiamine à 950 °C. Adapté de [21].

Dans les deux cas, les catalyseurs, les sources de carbone et d'azote, les conditions de synthèse et les procédés sont multiples et variés. Ce sont des méthodes fiables et sélectives qui permettent de limiter les étapes de purification post-synthèse. Elles permettent d'obtenir une large gamme de chargements en azote allant de moins de 1 à plus de 20% en masse [21,22].

Pour notre étude, le procédé de c-CVD sera mise en œuvre dans des réacteur-fours verticaux permettant de travailler en lit fluidisé. Le catalyseur utilisé pour la synthèse des N-CNTs est un $\text{FeMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [23]. Il a été démontré que ce genre de structures catalytiques permet d'obtenir des CNTs (Figure II-2)

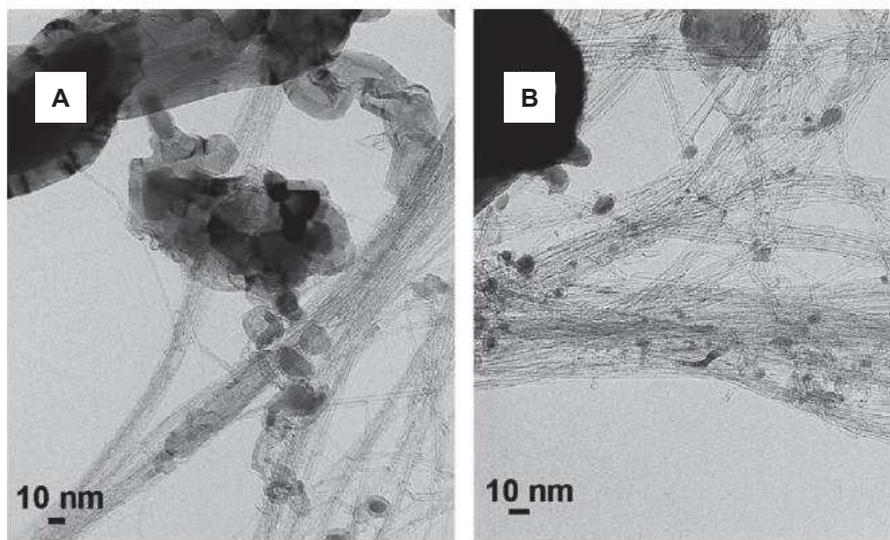


Figure II-2 – Micrographies MET de matériaux carbonés synthétisés par CVD à partir d'un catalyseur $\text{Fe}_{3,5}\text{Mo}_{11,5}$ et un mélange (A) $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$ et (B) Ar/CH_4 . Adapté de [23].

II.1.2 Synthèse de nanotubes de carbone dopés S

Si le dopage des CNTs à l'azote est un moyen efficace de moduler leurs propriétés électroniques, chimiques et structurales, le dopage au soufre pourrait être un moyen tout aussi efficace et pertinent de modifier les CNTs pour faciliter leur intégration dans les couches actives de PEMFCs. D'un point de vue catalytique, des calculs théoriques ont montrés que le dopage au soufre de CNTs serait un moyen d'améliorer leur activité intrinsèque pour l'ORR du fait des modifications électroniques engendrées par l'incorporation du soufre dans la structure carbonée [24]. Des résultats expérimentaux portant sur du graphène dopé S indiquent effectivement une légère activité pour l'ORR mais comme pour les N-CNTs, les performances restent très éloignés de celles obtenues en milieu acide avec des catalyseurs Pt/C [25,26]. Outre les effets électroniques apportés par le dopage au soufre, les S-CNTs devraient être particulièrement adaptés comme support de NPs métalliques du fait la bonne affinité du soufre avec les métaux. Denis *et coll.* ont montrés, par calcul DFT, qu'il était possible de doper des CNTs mono-parois avec du soufre [27]. La taille plus importante de l'atome de soufre comparés à l'atome de carbone et la longueur de la liaison C-S plus grande que la liaison C-C devrait déformer la structure et ils concluent que la CVD pourrait être une méthode efficace pour synthétiser ce genre de structure. Les travaux décrivant la synthèse de S-CNTs sont tout de même moins présents dans la littérature que ceux concernant le dopage au bore ou à l'azote. Les S-CNTs peuvent être synthétisé par des traitements post-synthèse. Li *et coll.* réalisent le dopage de CNTs mono-parois préalablement oxydés en chauffant un mélange CNTs/p-benzethiol à des températures comprises entre 800°C et 1000 °C sous atmosphère inerte [2]. Les structures obtenues contiennent entre 1,15 et 1,97 %at. de soufre (Figure II-3).

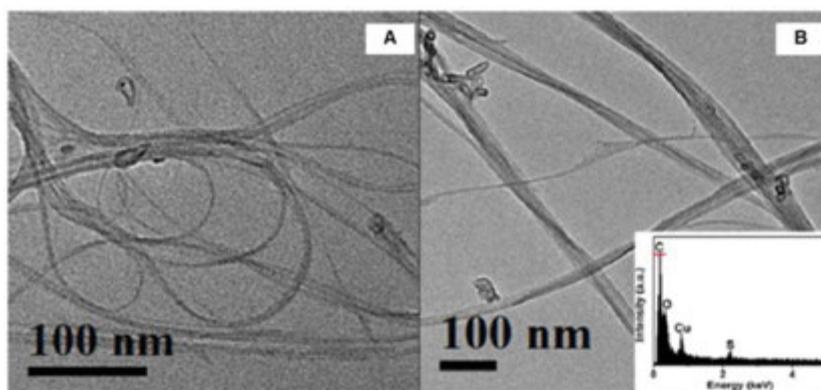


Figure II-3 – Micrographies MET de (A) CNTs oxydés et (B) S-CNTs. Adapté de [2].

Nous allons maintenant nous intéresser aux quelques travaux traitant de la croissance de CNTs dopés S par CVD. Zhou *et coll.* décrivent une synthèse en une seule étape permettant d'obtenir des S-CNTs à partir de dimethyl sulfure [6]. La croissance se fait sur un catalyseur Co/MgO (25% de Co en masse), par décomposition du précurseur soufré à 1000 °C. Les images MET des CNTs ainsi obtenus sont présentés Figure II-4. On distingue effectivement la présence de CNTs avec des parois très régulières mais ils sont enveloppés dans une gaine riche en soufre (composition déterminée par EDS). Aucune autre caractérisation ne permet de savoir si le soufre est présent dans la structure des CNTs.

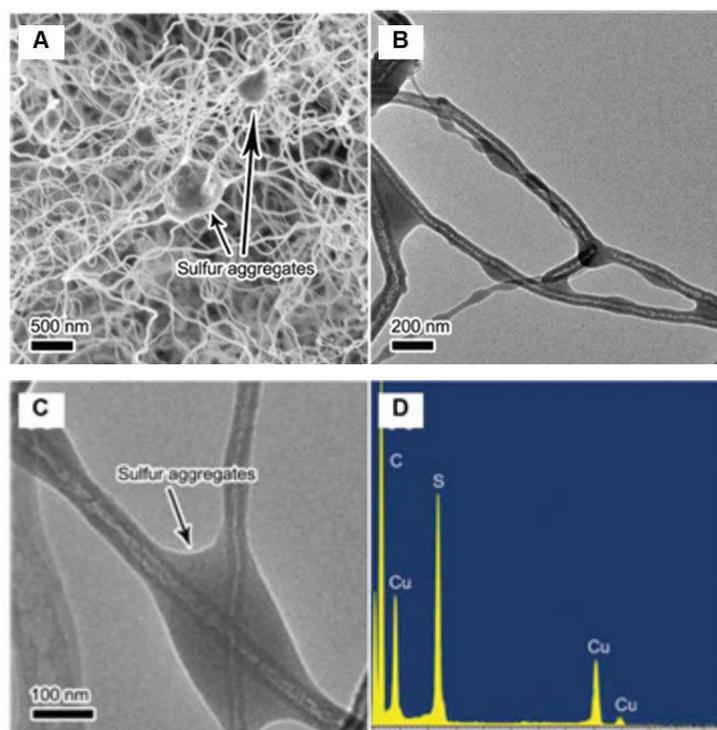


Figure II-4 – (A) Micrographie MEB de CNTs dopés S. (B) Micrographie MET de CNTs dopés S à faible grossissement. (C) Micrographie MET de CNTs dopés S à fort grossissement. (D) Spectre EDS de l'échantillon. Adapté de [6].

Mendoza *et coll.* présentent une synthèse permettant d'obtenir des CNTs dopés S avec des diamètres assez larges allant de 50 et 500 nm et des parois épaisses supérieures à 10 nm (Figure II-5). Ces structures s'apparentent à des nanofibres de carbones [7]. Elles sont obtenues par décomposition à 900 °C de CS₂

sur un catalyseur $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. L'analyse infrarouge des nanofibres préparées montre la présence de liaison C – S et C = S dans l'échantillon (Figure II-5E).

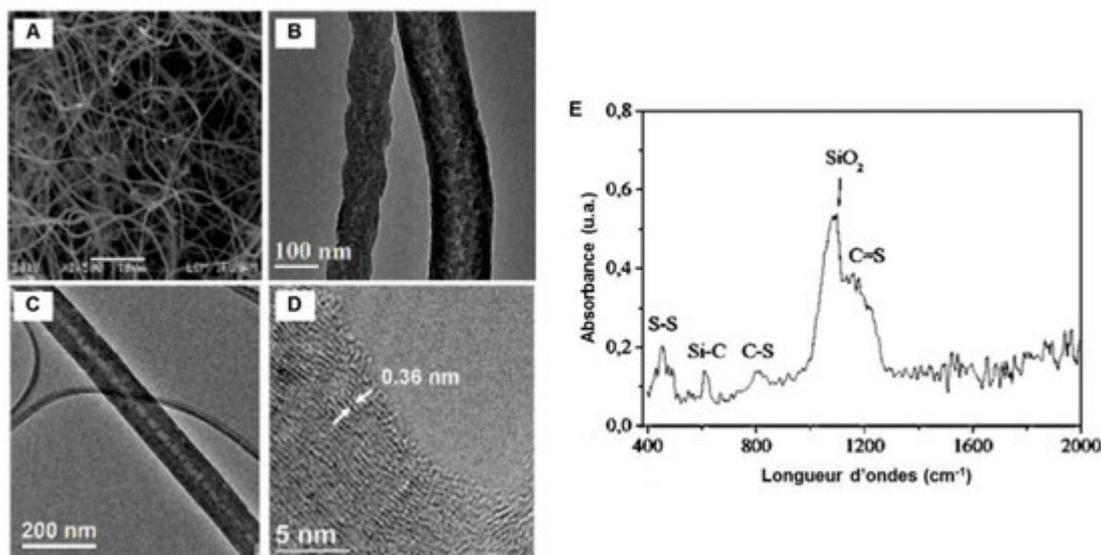


Figure II-5 – Micrographie MEB des nanofibres sur un support en quartz. (B) et (C) Micrographies MET des nanofibres. (D) Micrographie METHR montrant les défauts dans les plans de graphène (002). (E) Spectre IR des nanofibres obtenus par croissance sur un support silice. Adapté de [7].

Pour finir, il est intéressant de noter que la synthèse de CNTs par CVD en présence de précurseurs soufrés ne conduit pas forcément à la synthèse de structures dopées au soufre. Lee *et coll.* montrent que la présence de soufre (ils utilisent notamment du thiophène) pendant la synthèse par CVD à 1170 °C permet de diminuer l'agrégation du catalyseur et permet d'augmenter la pureté des CNTs produits en diminuant le diamètre des résidus métalliques [9]. Les CNTs préparés ont des parois très régulières et le soufre se concentre à la surface des morceaux de catalyseurs encapsulés.

II.1.3 Analyse de la chimie de surface des CNTs dopés

L'interprétation des spectres XPS demande une bonne compréhension de la chimie de surface des matériaux carbonés. Il est notamment intéressant de connaître la nature des groupements azotés potentiellement présents en surface d'un matériau dopé à l'azote [28]. La Figure II-6 présente ces différents groupes.

En pratique, tous ces groupements azotés ne sont pas observés en même temps. Pour les N-CNTs de notre étude, 4 types de groupes azotés sont observables : les groupements azotes pyrroliques (Figure II-6 F), les groupements azotes pyridiniques (Figure II-6 G), les groupements azotes quaternaires (Figure II-6 K) et les groupements azotes oxydés (Figure II-6 A, B). Le Tableau II-1 donne les énergies de liaison correspondantes aux quatre pics des groupements décrit ci-dessus.

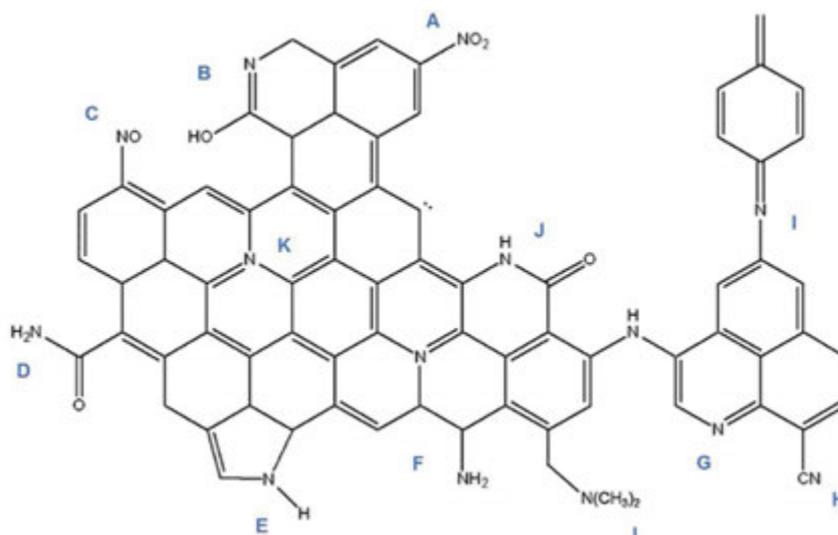


Figure II-6 – Groupements azotés observables à la surface de matériaux carbonés : Groupement (A) nitroso, (B) α -pyridone, (C) nitro, (D) amide, (E) azote pyrrolique, (F) amine, (G) azote pyridinique, (H) nitrile, (I) imine, (J) lactame, (K) amine quaternaire, (L) amine tertiaire. Adapté de [28].

Tableau II-1 – Energies de liaison pour le spectre N_{1s} des groupements azotés des N-CNTs de cette étude.

Groupement azoté		Energie de liaison (eV)
Azote pyridinique Ar-N-Ar	N_p	$398,6 \pm 0,3$
Azote pyrrolique -N-H	N_{pyr}	$399,4 \pm 0,3$
Azote quaternaire	N_Q	$401,3 \pm 0,2$
Azote oxydé NO_x , N-O-C	N_{Ox}	$404,5 \pm 0,4$

De la même façon, il est intéressant de voir quels sont les groupements soufrés observables à la surface de matériaux carbonés dopés au soufre. La Figure II-7 résume les différentes possibilités et le Tableau II-2 donne les énergies de liaison correspondant aux différents groupements observés dans les **A20E10-PSA** de cette étude.

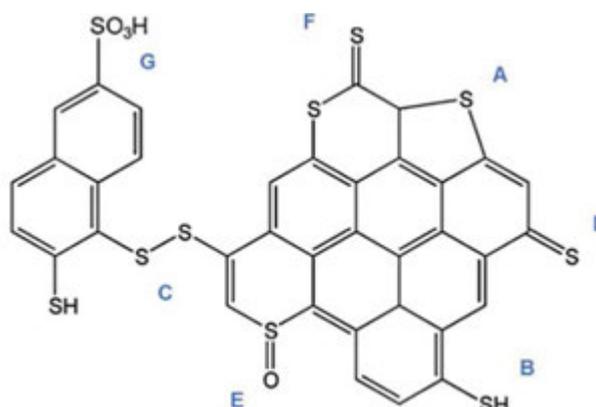


Figure II-7 – Groupements soufrés généralement observables à la surface de matériaux carbonés : Groupement (A) sulfure, (B) thiophénol, (C) disulfure, (D) thioquinone, (E) sulfoxyde, (F) thiolactone, (G) acide sulfonique. Adapté de [28].

Tableau II-2– Energies de liaison pour le spectre S_{2p} 3/2 des groupements soufrés des CNTs de cette étude.

Groupement soufré		Energie de liaison (eV)
Thiol or bisulfure PhSH, CS ₂	S _{Thiol/Bisul}	163,5 ± 0.3
Sulfure et thioéthers C-S-C, R-S-S-OR	S _{Sul/Thioether}	164,5 ± 0.3
Sulfoxyde R ₂ S=O	S _{Sulfoxyde}	167,5 ± 0.3
Sulphate, sulphite et acide sulfonique SO ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , RO ₂ -S-S-R, R-SO ₃ -R	S _{Ox}	169,0 ± 0.7

II.2 Synthèse, traitement et caractérisation des nanotubes de carbone dopés à l'azote

II.2.1 Synthèse de nanotubes dopés à l'azote

Les deux précurseurs utilisés lors de la c-CVD sont l'éthylène (source de C) et l'acétonitrile (source de C et de N). Tous les échantillons ont été préparés en 3 étapes. La première étape est la chauffe du catalyseur de la température ambiante jusqu'à 650 °C sous atmosphère inerte. La deuxième étape est la réduction du catalyseur sous un mélange d'hydrogène et d'argon pendant 30 minutes. La dernière étape diffère selon le type de nanotubes que l'on souhaite préparer :

- Les CNTs non dopés ou **E30** sont obtenus en faisant réagir un mélange d'éthylène et d'hydrogène pendant 30 minutes.
- Les N-CNTs ou **A30** sont obtenus en faisant réagir un mélange d'acétonitrile et d'hydrogène pendant 30 minutes. Un mélange d'argon et d'hydrogène traverse un bulleur contenant de l'acétonitrile : les gaz seaturent en acétonitrile avant d'être envoyé dans le réacteur.
- Deux types de CNTs hybrides ont été synthétisés en alternant pendant l'étape de synthèse une phase sous éthylène et une phase sous acétonitrile. L'échantillon **E10A20** est préparé en commençant par la phase sous éthylène pendant 10 min puis en finissant par la phase sous acétonitrile pendant 20 minutes. L'échantillon **A20E10** est préparé de la façon inverse en commençant par la phase sous acétonitrile pendant 20 minutes et en finissant par la phase sous éthylène pendant 10 minutes.

Tous les échantillons ont été refroidis jusqu'à température ambiante sous argon. Le Tableau II-3 récapitule les deux phases pour la dernière étape de synthèse pour chacun des échantillons.

Tableau II-3 – Récapitulatif de l'étape de synthèse pour les échantillons **E30**, **E10A20**, **A20E10**, **A30**.

Echantillon	Phase 1		Phase 2	
	Source	Temps (min)	Source	Temps (min)
E30	Ethylène	30	-	-
A30	Acétonitrile	30	-	-
E10A20	Ethylène	10	Acétonitrile	20
A20E10	Acétonitrile	20	Ethylène	10

Les CNTs ainsi préparés sont ensuite purifiés pour éliminer les restes du catalyseur. La purification se fait dans un mélange d'eau et d'acide sulfurique à reflux. Le Tableau II-4 récapitule les masses de CNTs purifiés obtenues pour chacun des échantillons.

Tableau II-4 – Récapitulatifs des masses de CNTs obtenus en fonction des masses de catalyseurs.

Echantillon	Masse de catalyseur (g)	Masse de CNTs produits (g)	Production (g _{CNT} /g _{Cata})
E30	0,35	2,85	8,24
A30	0,50	1,33	2,65
E10A20	0,50	1,58	3,15
A20E10	0,51	2,20	4,27

On peut remarquer que l'efficacité du catalyseur n'est pas la même selon l'échantillon préparé. Pour **E30** on obtient 8,24 g_{CNT}/g_{Cata} alors que pour **A30** on obtient 2,65 g_{CNT}/g_{Cata}. Comme expliqué dans la partie I.3.2.1, le mécanisme de croissance des N-CNTs est différent de celui des non dopés. On peut donc supposer une cinétique plus lente dans le cas des sections dopées à l'azote, peut-être du fait d'une diffusion plus lente du carbone dans une phase Fe-N_x ou FeN-C_x, par rapport à Fe ou Fe-C à cause des énergies de liaison plus importante entre l'azote et le catalyseur qu'avec le carbone [29].

II.2.2 Traitement des nanotubes dopés à l'azote

Comme nous l'avons expliqué dans la partie I.3.3.1, les N-CNTs possèdent des groupements azotés en surface qui vont modifier leurs propriétés physiques et chimiques et notamment permettre une meilleure dispersion des NPs comparés aux CNTs non dopés qui possèdent une faible réactivité de surface. L'azote réduit aussi le caractère hydrophobe des CNTs et permet une meilleure dispersion dans les solvants polaires (comme l'eau ou l'isopropanol, présents dans les encres catalytiques utilisées pour préparer les AMEs). Il est possible d'effectuer des traitements des CNTs pour provoquer une modification covalente de la surface par l'incorporation de nouveaux groupements chimiques sans provoquer une modification de la structure intrinsèque des CNTs. Les techniques par voie chimique permettant la fonctionnalisation de matériau carboné sont très variées. Dans ces travaux nous en avons choisis deux : l'oxydation chimique visant à introduire des groupes carboxyliques et le greffage à l'aide de sels de diazonium pour introduire

des groupes sulfoniques. Pour finir, il existe un autre moyen de modifier la surface des CNTs, en effectuant des traitements sous atmosphère inerte à haute température.

II.2.2.1 Oxydation chimique

L'oxydation chimique est un traitement courant pour les CNTs non dopés [30,31]. Un agent oxydant est alors utilisé : il s'agit la plupart du temps de l'acide nitrique HNO₃ [32,33]. L'oxydation a pour but d'introduire des groupements oxygénés à la surface des CNTs. Dans le cas des CNTs non dopés, ce sont des groupements carbonyles (-CO), phénols (-COH) et surtout carboxyliques (-COOH) qui sont formés. Cela permet de créer des sites d'ancrages favorables pour la dispersion de NPs mais aussi de modifier la chimie de surface et favoriser la dispersion dans des solvants polaires [32]. Dans cette partie, l'oxydation a été réalisée sur l'échantillon **A20E10** afin d'augmenter le nombre de sites d'ancrage et rendre la matrice encore plus hydrophile du fait d'une très nette augmentation de la quantité de groupements N oxydés (groupement nitro, nitroso, acide nitrique hydroxylamine).

L'échantillon **A20E10-Ox** a été obtenu par immersion de l'échantillon **A20E10** dans une solution d'HNO₃ à 65% en masse suivi d'un chauffage à reflux pendant 3h.

II.2.2.2 Greffage de groupements acide sulfonique

Une autre méthode pour modifier la surface de matériaux carbonés est le greffage de fonctions chimiques par réduction d'ion diazonium. Weissmann *et coll.* ont décrit une méthode simple permettant le greffage de groupements acide phénylesulfonique (PSA) à la surface de carbones Vulcan XC-72 [34]. Avec cette technique, le matériau après greffage contient 8 % en masse de fonctions PSA, soit une quantité de soufre de 1,29 %at. Malgré le faible taux de molécules greffées, ils observent très nettement une modification du caractère hydrophile par rapport au Vulcan XC-72 non traité. Cette méthode a été transposée à l'échantillon **A20E10** pour le greffage de groupements PSA. L'incorporation de groupements sulfoniques à la surface des CNTs est une piste envisagée pour diminuer le caractère hydrophobe des CNTs et améliorer la conductivité ionique entre le support carboné et le Nafion[®] utilisé dans les électrolytes [35,36].

L'échantillon **A20E10-PSA** a ainsi été obtenu par greffage de groupements -PSA sur l'échantillon **A20E10** (Figure II-8). **A20E10** est dispersé dans une solution à 0,5M d'HCl à laquelle on ajoute de l'acide 4-aminophénylesulfonique et du nitrite de sodium. Ces deux derniers composés permettent la formation *in situ* de cations diazonium qui vont se greffer spontanément à la surface des CNTs.

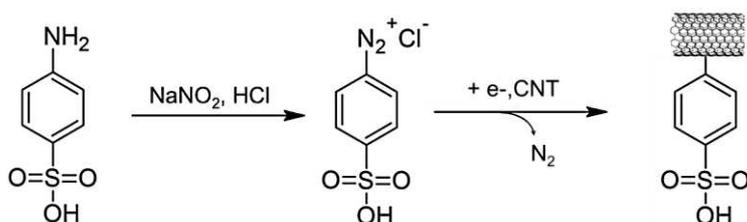


Figure II-8 – Schéma représentant le greffage des fonctions PSA par formation *in situ* de cations diazonium.

II.2.2.3 Traitement thermique

De nombreux travaux traitent de l'effet d'un traitement thermique sur la morphologie des CNTs [37–40]. Si la c-CVD est une technique de synthèse des CNTs qui offre plusieurs avantages comme le travail à des températures modérées (entre 600°C et 900°C) comparé aux autres méthodes, ou la possibilité de monter en échelle facilement, les CNTs produits présentent en général un nombre important de défauts au niveau des feuillets de graphène constituant les CNTs. Ces défauts peuvent entre autre diminuer la conduction électronique et la stabilité thermique du matériau [39]. Un traitement thermique à haute température (supérieure à 1000°C) aura pour effet de diminuer cette quantité de défauts et donc d'augmenter le taux de graphitisation des CNTs. Cela aura pour effet de modifier les propriétés des matériaux et notamment de réduire la distance inter-planaire des feuillets [40], mais aussi bien sûr de modifier la chimie de surface du matériau. Lorsque la température du traitement thermique est assez élevée, ce dernier va également provoquer une diminution de la quantité de catalyseur résiduel encapsulé dans les CNTs [38]. Pour les N-CNTs, il faut noter que la température d'oxydation diminue quand la quantité d'azote dans la structure augmente. En effet, l'incorporation d'azote augmente la quantité de défauts dans les CNTs et explique cette stabilité thermique moins importante [41]. Liu *et coll.* ont étudié la stabilité thermique de N-CNTs [42]. Des N-CNTs contenant 7,6 % at. d'azote ont été chauffés à 700°C pendant 30 min sous atmosphère inerte. Ce traitement conduit à une diminution de la quantité d'azote dans la structure par deux (3,2 % at. après traitement). Une comparaison des résultats XPS avant et après traitement thermique et notamment une étude des rapports des différents groupements azotés montre que les "N pyridiniques" ont tendance à se dégrader plus rapidement que les "N graphitique". Ils observent aussi une nette augmentation de la proportion de groupements oxydés. Ils expliquent cette augmentation par la présence d'alumine et la possibilité d'observer des impuretés oxygénés dans l'échantillon après la synthèse des N-CNTs. Le traitement thermique provoque alors la dégradation de ces impuretés rendant les N-CNTs accessibles à l'oxygène qui peut ensuite les oxyder. Les mêmes études à 300°C sous air et atmosphère inerte ne révèlent pas de différences avec le produit de départ. Cela prouve la relative bonne stabilité des N-CNTs. L'étude de désorption thermo-programmée réalisée par Ortega *et coll.* sur différents types de N-CNTs a démontré qu'un traitement thermique provoquait le départ de groupements azotés et/ou oxygénés les moins stables, ce qui pouvait provoquer la formation de nouveaux groupements plus stables selon la température ou la composition initiale [43]. Le traitement thermique pourra donc avoir une utilité multiple dans le cas des N-CNTs préparés dans cette étude : augmenter le taux de graphitisation pour les rendre plus résistants aux phénomènes de corrosion observés dans les PEMFCs, améliorer la conduction électronique du support carboné et modifier la chimie de surface en changeant les rapports des différents groupements observés habituellement.

Les échantillons **A30-HT** et **A20E10-HT** ont été obtenus par traitement à 1000 °C sous argon pendant 2h des échantillons **A30** et **A20E10**. A la lumière des observations faites par Ortega *et coll.*, un traitement thermique à cette température devrait provoquer une nette diminution des groupements les moins stables

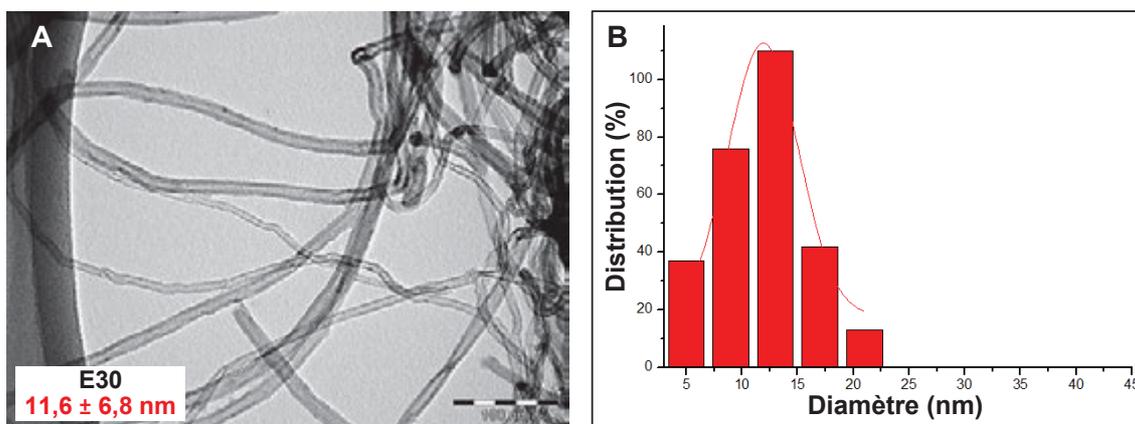
à savoir les groupements azotés oxygénés et pyrroliques tandis que les groupements pyridine et quaternaires seront moins impactés [43].

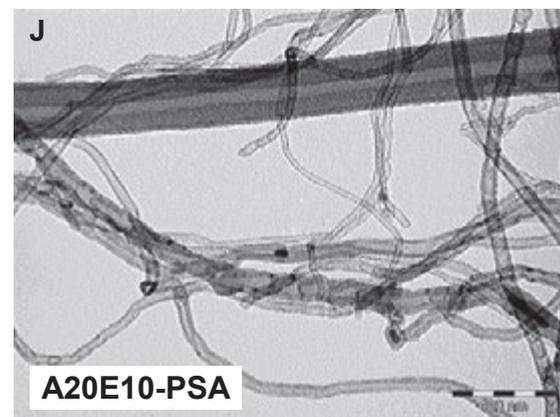
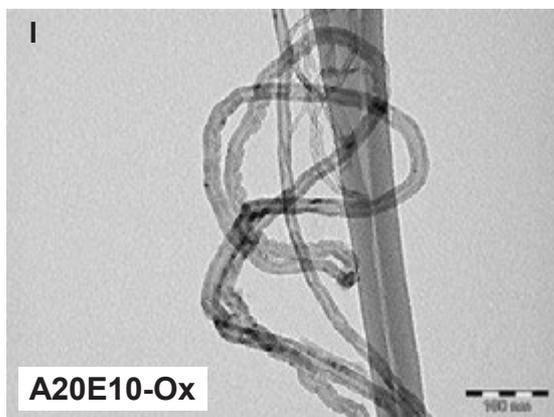
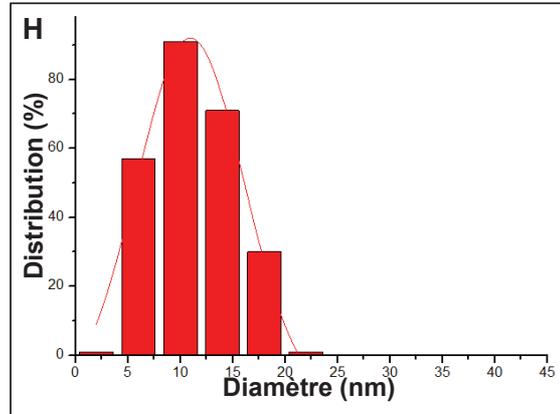
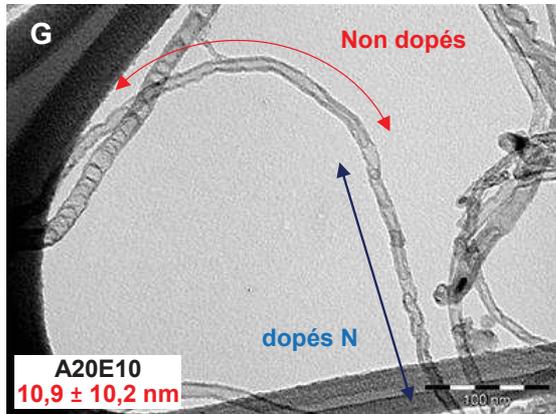
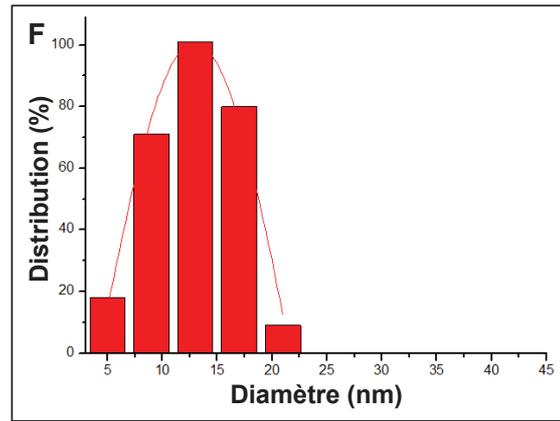
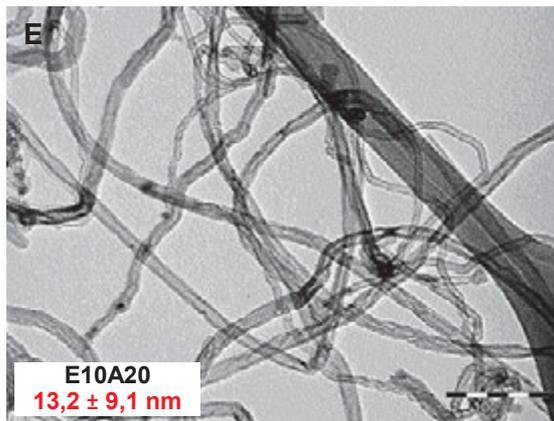
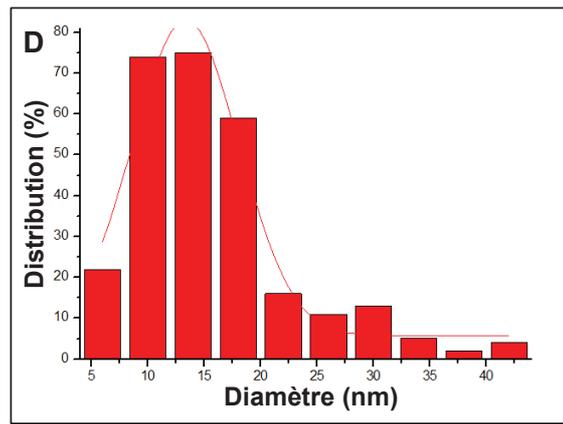
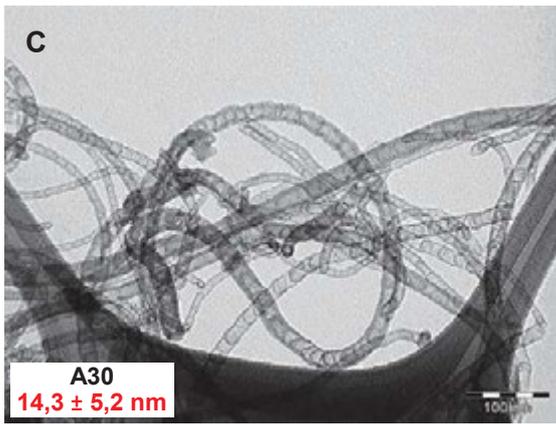
II.2.3 Caractérisation des nanotubes de carbone dopés à l'azote

Tous les CNTs, dont la préparation a été décrite dans la partie précédente, ont été caractérisé par différentes techniques nous permettant d'évaluer leur morphologie, leur structure et leur composition chimique.

II.2.3.1 Microscopie électronique à transmission

La MET permet de vérifier l'obtention de nanotubes dans le cas de la synthèse et de vérifier dans le cas de post-traitements, qu'ils n'ont pas provoqué la dégradation des CNTs. La Figure II-9 regroupe les micrographies des CNTs préparés. La première remarque à faire est sur la morphologie des échantillons : dans l'échantillon **E30** (Figure II-9 A), pour les CNTs non dopés, des parois très régulières avec un diamètre moyen des CNTs 11,6 nm sont observables. Pour les N-CNTs, la micrographie montre une morphologie de type "bambou" typique des N-CNTs comme décrite dans la partie I.3.2. Dans l'échantillon **A30**, le motif est régulier et les nanotubes ont un diamètre moyen de 14,3 nm. Pour les échantillons hybrides **A20E10** et **E10A20**, une section non dopée et une section dopée N sont observables sur chaque nanotube du fait de la technique de synthèse. Cette séparation sera mise plus facilement en évidence sur les échantillons **A20E10** (Figure II-9 E et G). Les écart-types des diamètres moyens pour les N-CNTs hybrides sont assez importants, ce qui montre une dispersion importantes des valeurs et donc une certaine inhomogénéité dans les échantillons. Le Tableau II-5 récapitule le diamètre moyen des échantillons **E30**, **A30**, **E10A20** et **A20E10**, obtenu par mesure sur les images MET. Les micrographies MET des échantillons **A20E10-Ox**, **A20E10-PSA**, **A20E10-HT** et **A30-HT** indiquent que les traitements chimiques ou thermiques ne modifient pas l'aspect externe des nanotubes et la morphologie de type "bambou" est toujours présente.





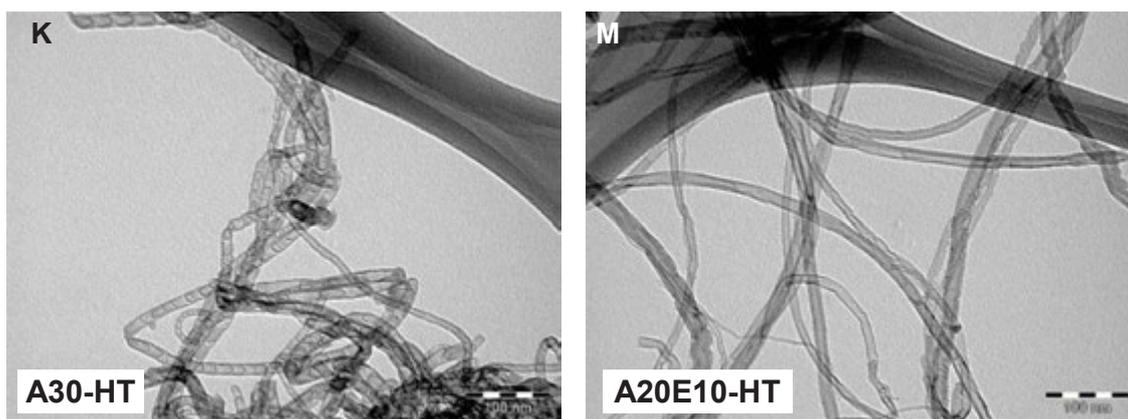
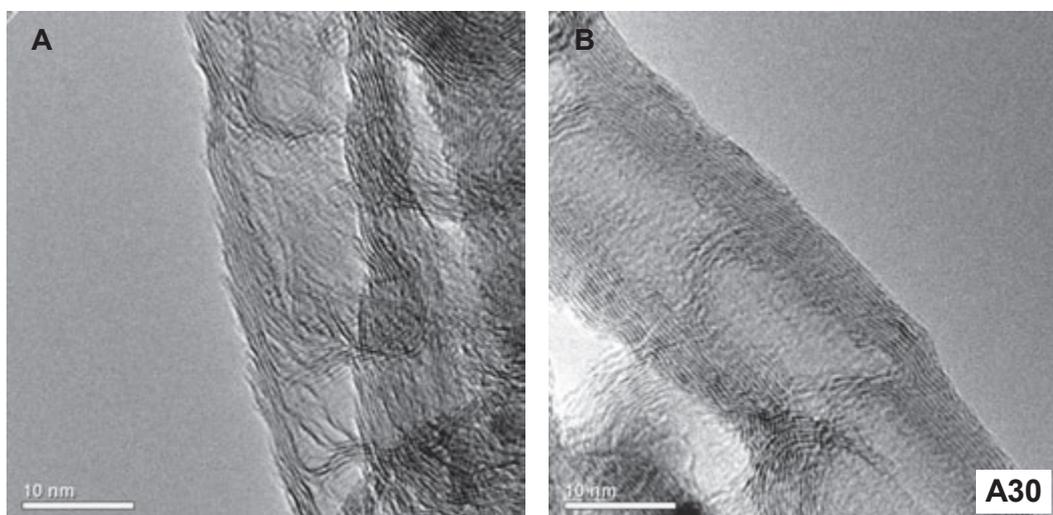


Figure II-9 – Micrographies MET des échantillons (A) E30, (C) A30, (E) E10A20, (G) A20E10, (I) A20E10-Ox, (J) A20E10-PSA, (K) A30-HT et (M) A20E10-HT (barre échelle de 100 nm).
Distribution de tailles des diamètres des échantillons (B) E30, (D) A30, (F) E10A20 et (H) A20E10.

Tableau II-5 – Diamètres moyens des CNTs pour les échantillons E30, E10A20, A20E10 et A30 (obtenus par mesure directe sur les images MET, au moins 200 points (Figure II-9 B, D, F et H).

Echantillon	Diamètre (nm)
E30	11,6 ± 6,8
E10A20	13,2 ± 9,1
A20E10	10,9 ± 10,2
A30	14,3 ± 5,2

Les micrographies METHR permettent d’observer les éléments caractéristiques des N-CNTs. L’analyse a été effectuée sur l’échantillon A30 (Figure II-10 A et B). Les feuillets de graphène constituant les parois des N-CNTs sont parfaitement distinguables. De plus, le motif ‘bambou’ qui se répète à intervalles réguliers est aussi observable et caractéristique de la présence d’azote lors de la croissance des N-CNTs. Les analyses spectroscopiques de perte d’énergie (EELS de l’anglais electron energy loss spectroscopy) confirment ce résultat et la présence d’azote dans la structure des N-CNTs (Figure II-10 C).



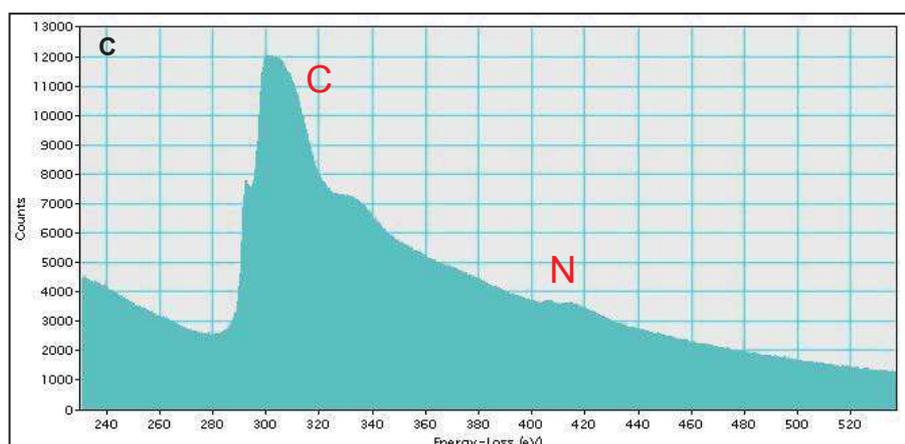


Figure II-10 – (A et B) Micrographies METHR de l'échantillon A30. (C) Spectre EELS de l'échantillon A30.

II.2.3.2 Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire de tous les échantillons a permis d'obtenir le rapport massique de N (et de S dans le cas de A20E10-PSA). Ces résultats sont récapitulés dans le Tableau II-6. La synthèse utilisée pour les N-CNTs permet d'obtenir des matériaux contenant jusqu'à 6,1 % d'azote en masse. A noter, que l'analyse effectuée sur l'échantillon A30 montre la présence de soufre et elle sera confirmée par les analyses XPS. Elle est très certainement associée à une légère fonctionnalisation du support lors de la purification des matériaux à l'acide sulfurique.

Tableau II-6 – Récapitulatif des analyses élémentaires sur les différents échantillons E30, E10A20, A20E10, A30, A20E10-Ox, A20E10-PSA, A20E10-HT et A30-HT.

Echantillon	Pourcentage massique (%)			
	C	H	N	S
E30	95,3	0	0	-
E10A20	92,2	0	0,8	-
A20E10	92,3	0	2,3	-
A30	87,3	0	6,1	0,5
A20E10-Ox	85,8	0	0,6	-
A20E10-PSA	89,8	0	1,4	1,1
A20E10-HT	94,9	0	1,1	-
A30-HT	89,9	0	3,1	-

De plus, cette analyse nous montre qu'il y a une diminution significative de la quantité d'azote après traitement thermique à 1000°C. Pour A20E10-HT et A30-HT la diminution de la quantité d'azote est de l'ordre de 50% par rapport aux N-CNTs initiaux (voir Tableau II-6). Comme décrit dans la littérature [19], cette diminution de la quantité d'azote est associée à une modification des proportions des différents groupements azotés en surface des N-CNTs. Cela a été mis en évidence par analyse XPS des différents échantillons (voir section II.2.4.4) Pour l'échantillon A20E10-Ox, l'incorporation d'oxygène dans la

structure carbonée provoque une importante diminution des quantités de C et de N par rapport à **A20E10**. Pour finir, l'analyse élémentaire met en évidence la présence de 1.1% de soufre dans l'échantillon **A20E10-PSA** et permet de mettre en évidence le greffage de fonctions sulfurées.

II.2.3.3 Analyse thermogravimétrique

Les échantillons ont aussi été étudiés par ATG sous air jusqu'à 1000 °C. Cette analyse permet d'obtenir la température de décomposition sous air (oxydation) des différents types de nanotubes mais aussi la masse résiduelle correspondant au reste du catalyseur (fer, molybdène et alumine) qui n'a pas été éliminé pendant l'étape de purification car encapsulé dans la structure. La première remarque à faire est que la température de décomposition d'**E30** est de 620°C, plus haute que pour les N-CNTs (Figure II-11). Par exemple pour **A30**, la température de décomposition est de 510°C. **A20E10** et **E10A20** sont des composés hybrides. L'influence de cette combinaison structurale (sections non dopées et dopées N) se retrouve dans les analyses ATG. Pour ces échantillons, les courbes ATG présentent une double composante liée à la décomposition de chacune des sections.

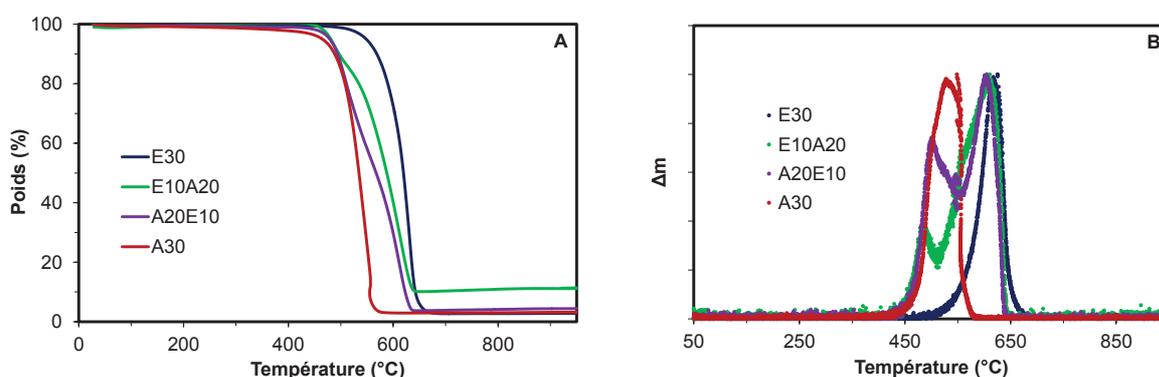


Figure II-11 – (A) Analyses thermogravimétriques des échantillons **E30**, **E10A20**, **A20E10** et **A30**. (B) Pertes de masse normalisées en fonction de la température pour les échantillons **E30**, **E10A20**, **A20E10** et **A30**.

L'ATG d'un mélange **A30 + E30** a aussi été réalisée (Figure II-12) pour simuler un échantillon où la croissance des sections non dopées et dopées N se ferait de manière distincte : elle montre des différences notables par rapport aux ATGs de **A20E10** et **E10A20** et permet de confirmer le caractère hybride de ces échantillons. Il y a notamment une différence de température pour les maximums des différents pics. Pour le mélange **A30 + E30** ils se trouvent à 520 et 600 °C tandis que pour **A20E10** et **E10A20** ils se trouvent respectivement à 500 et 605 °C et 490 et 605 °C. L'analyse ATG permet de calculer la proportion de catalyseur résiduel après la purification. De très bonnes puretés sont obtenues pour **E30**, **A20E10** et **A30**. La masse de catalyseur résiduel est légèrement plus élevée pour **E10A20**. Cette proportion a été attribuée au passage de l'éthylène à l'acétonitrile pendant la synthèse qui doit favoriser l'empoisonnement du catalyseur qui se retrouve encapsulé à l'intérieur des CNTs après la synthèse et la purification.

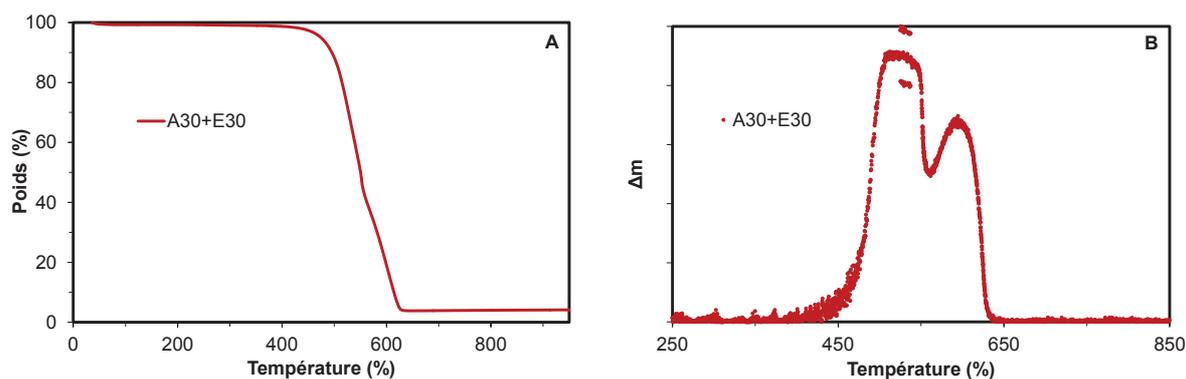


Figure II-12 – (A) Analyses thermogravimétriques d'un mélange A30+E30. (B) Pertes de masse normalisées en fonction de la température pour mélange A30+E30.

Les ATGs des échantillons **A20E10-Ox** et **A20E10-PSA** permettent de mettre en évidence la proportion de fonctions organiques en considérant uniquement la partie des thermogrammes entre 200°C et 450°C, soit avant la décomposition du support (450°C correspondant au début de la diminution de masse pour **A20E10**). Les fonctions oxygénées constituent environ 5% en masse de l'échantillon **A20E10-Ox** tandis que les fonctions PSA représentent environ 10% en masse de l'échantillon **A20E10-PSA**. L'analyse XPS montre que l'oxydation de l'échantillon **A20E10** avec HNO_3 se fait préférentiellement sur les sections non dopées de CNTs (voir section II.2.4.4). Or, les CNTs non dopés traités avec HNO_3 ont une température de décomposition moins élevée que les CNTs non dopés [44]. Ce phénomène est observé pour l'échantillon **A20E10-Ox** : la Figure II-13 B montre que la température de décomposition des sections non dopées diminue, si bien que les deux pics tendent à se superposer. Le même phénomène est observé pour **A20E10-PSA** (Figure II-13 B).

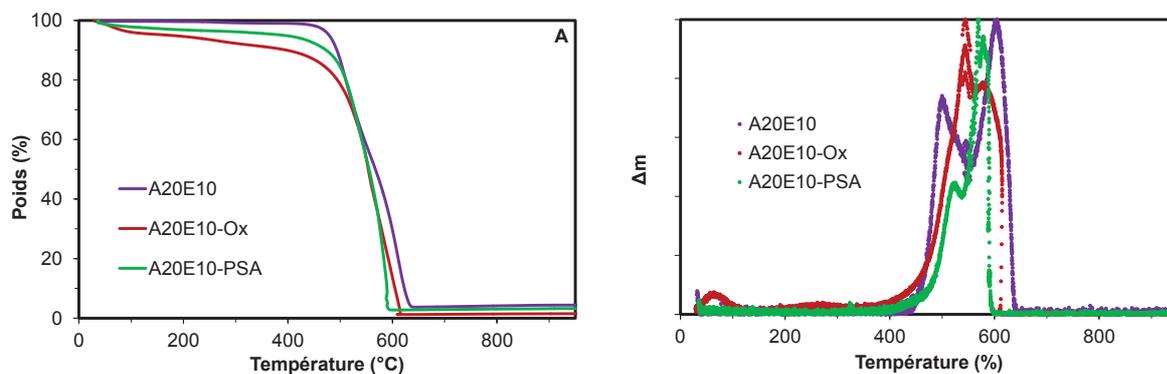


Figure II-13 – (A) ATGs des échantillons A20E10, A20E10-Ox et A20E10-PSA. (B) Pertes de masse normalisées en fonction de la température pour les A20E10, A20E10-Ox et A20E10-PSA.

L'analyse des ATGs des échantillons **A30** et **A30-HT** (Figure II-14) ne permet pas de mettre en évidence des différences fondamentales. Les températures de décomposition sont les mêmes et la température du traitement thermique effectué pour obtenir l'échantillon **A30-HT** n'est pas assez élevée pour faire diminuer la quantité de catalyseur résiduel. Le Tableau II-7 récapitule les températures de décomposition des différents échantillons ainsi que les masses résiduelles mesurées par ATG.

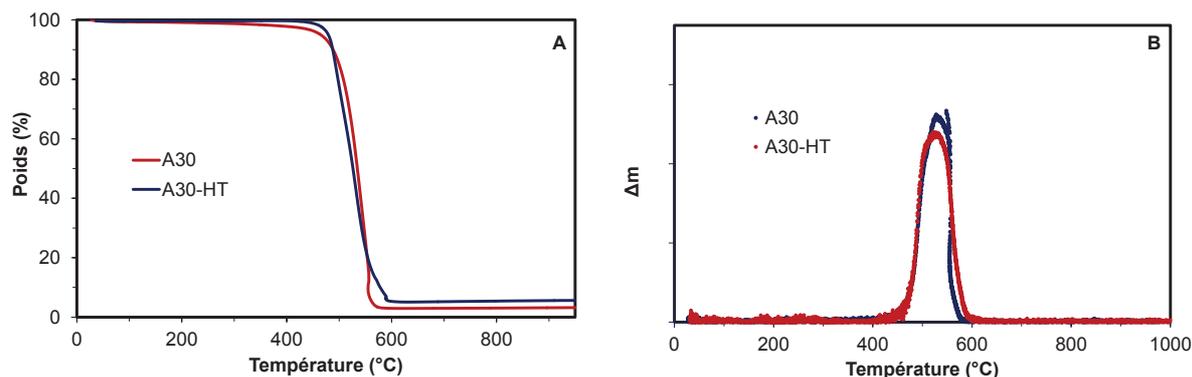


Figure II-14 – (A) Analyses thermogravimétriques des échantillons A30 et A30-HT (B) Pertes de masse normalisées en fonction de la température pour les A30 et A30-HT.

Tableau II-7 – Températures de décomposition et pourcentages de catalyseurs résiduels pour les échantillons E30, E10A20, A20E10, A30, A20E10-Ox, A20E10-PSA et A30-HT.

Echantillon	Température de décomposition (°C)	Masse résiduel (%)
E30	620	2,8
E10A20	556	11,3
A20E10	542	4,3
A30	510	3,2
A20E10-Ox	547	1,5
A20E10-PSA	558	2,3
A30-HT	510	3,4

Etude de la décomposition thermique d'A30

Enfin, une étude sur la décomposition thermique des échantillons A30 a été réalisée en collaboration avec le Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux, Catalyse et Environnement à Rabat au Maroc. Une analyse ATG a été réalisée sur l'échantillon A30 à une vitesse de chauffe de 5 °C.min⁻¹. L'analyse ATD permet de mettre en évidence un comportement exothermique caractéristique de la réaction d'oxydation. Dans un même temps, le profil DTG (Figure II-15) présente un pic asymétrique avec un maximum à 465 °C. Le maximum de température est inférieur à celui présenté sur la Figure II-11 car la vitesse de chauffe est moins rapide [45]. Un petit épaulement est observable sur la deuxième partie du pic. L'asymétrie du pic ainsi que l'épaulement sur le profil DTG sont caractéristiques d'un processus complexe où plusieurs mécanismes réactionnels ont lieu pendant l'oxydation [46]. Afin de mettre en évidence les différents mécanismes réactionnels, une étude cinétique de la dégradation thermique a été réalisée.

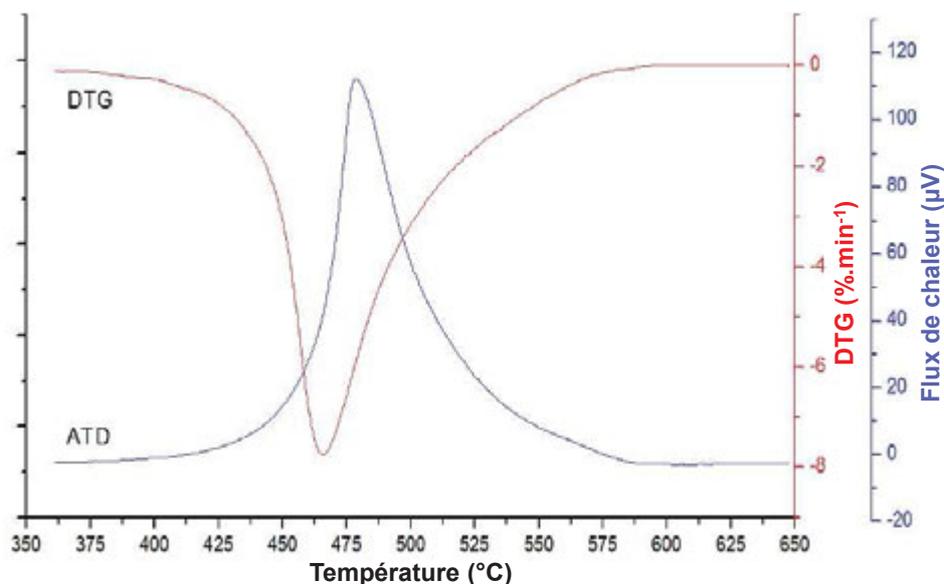


Figure II-15 – Analyse ATD et DTG pour l'échantillon A30 à 5 °C.min⁻¹

L'étude cinétique a été réalisée en traçant le taux de conversion de l'oxydation des N-CNTs. Pour cela, des analyses ATGs ont été conduites à différentes vitesses de chauffe (0,5, 1,5, 2,5 et 5 C.min⁻¹). La Figure II-16 A représente les profils DTGs obtenus à différentes vitesses de chauffe. L'effet de la température de chauffe sur la température de décomposition est encore une fois observable, avec une diminution de cette température quand la vitesse diminue. Ces résultats permettent de calculer les taux de conversion de la réaction d'oxydation pour les différentes vitesses. La vitesse de conversion est ensuite tracée en fonction de la température (Figure II-16 B).

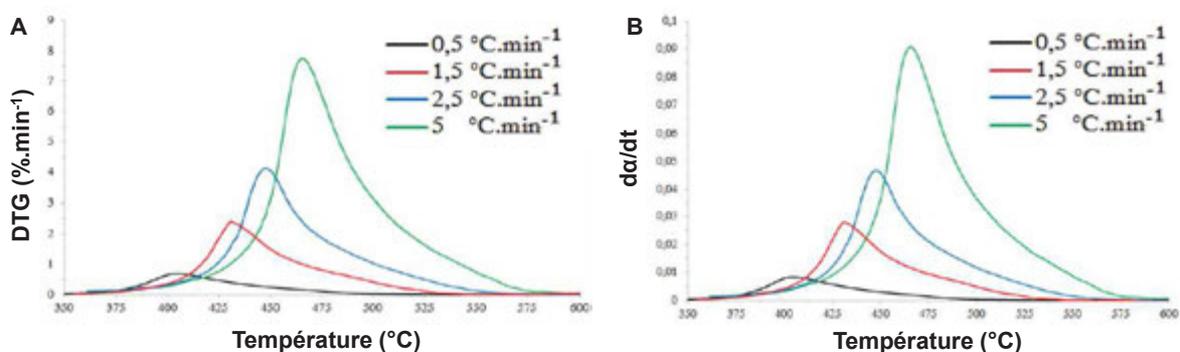


Figure II-16 – (A) Profils DTG pour l'échantillon A30 à différentes vitesses de chauffe. (B) Vitesse de conversion pour l'échantillon A30 à différentes vitesses de chauffe.

Afin d'étudier la cinétique de réactions complexes, la méthode notamment utilisée par Perejon *et coll.* consiste à appliquer une fonction de déconvolution mathématique [47]. Ils travaillent notamment avec la fonction de Fraser-Suzuki (FS) en faisant l'hypothèse que les différents processus qui se chevauchent sont indépendants. La fonction FS est appliquée sur les différents profils de vitesse de conversion pour les différentes vitesses de chauffe et les déconvolutions permettent de mettre en évidence 3 processus (Figure II-17).

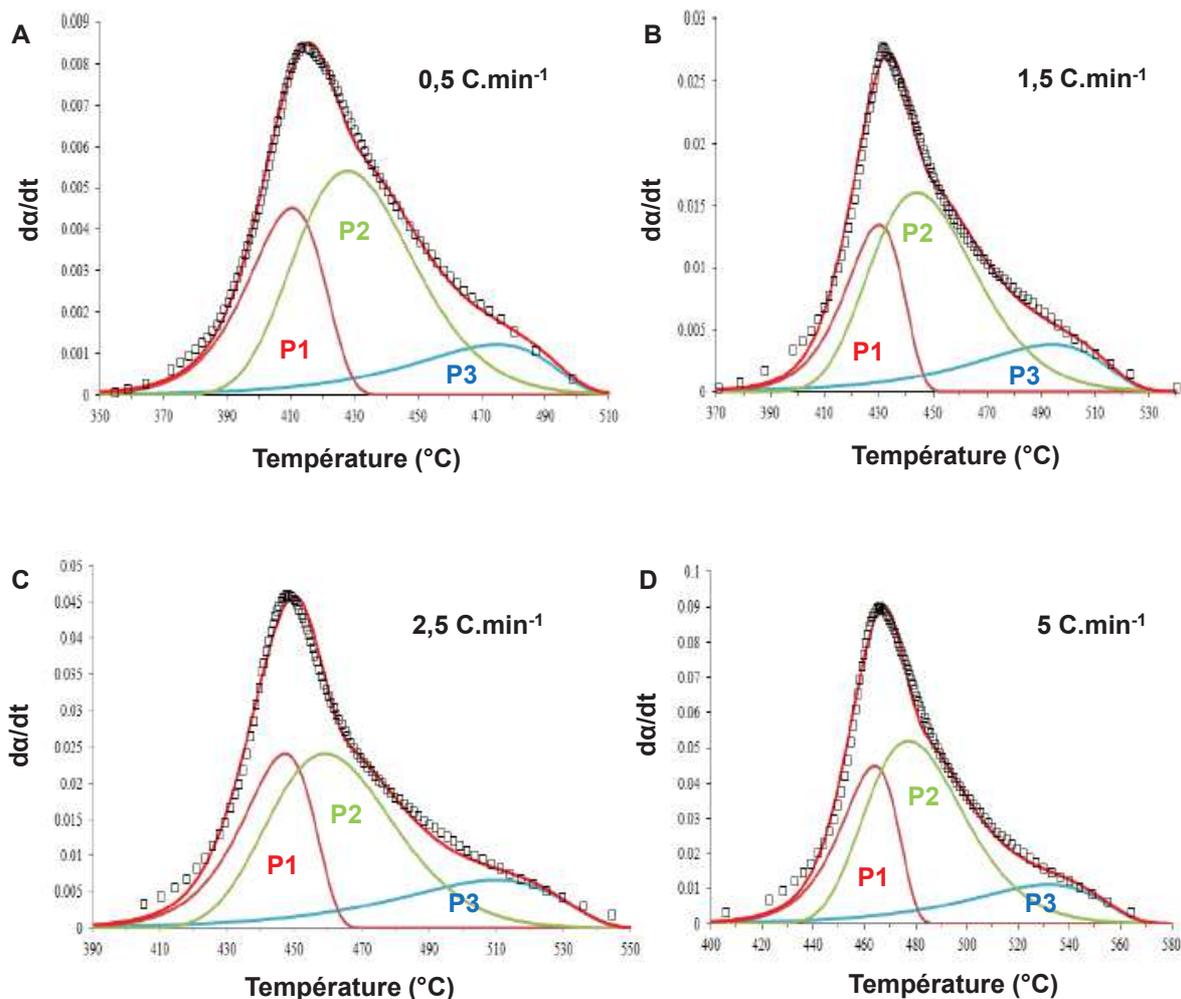


Figure II-17 – Déconvolution des profils de vitesse de conversion à (A) $0,5 \text{ C.min}^{-1}$, (B) $1,5 \text{ C.min}^{-1}$, (C) $2,5 \text{ C.min}^{-1}$ et (D) $5,0 \text{ C.min}^{-1}$.

L'énergie d'activation de chacun des différents processus a été calculée en utilisant la méthode intégrale de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) (voir Annexe A-1). Cette méthode est basée sur l'approximation introduite par Coats et Redfern [48]. En utilisant cette méthode, l'énergie d'activation des processus **P1**, **P2** et **P3** est respectivement de 138,5, 154,9 et 155,1 kJ.mol^{-1} . Les différents processus mis en évidence par les déconvolutions peuvent être attribués à des phénomènes successifs se produisant durant l'oxydation des N-CNTs. Nous pouvons proposer des hypothèses en se basant sur la structure des N-CNTs. Le processus **P1** est celui qui a la plus basse énergie d'activation. Des études de désorption thermo-programmées réalisées sur des N-CNTs montrent que la décomposition des espèces azotées les moins stables débutent entre 350 et 400 °C [43,49]. Le processus **P1** pourrait donc correspondre à la décomposition de certains groupements azotés de surface. Cette décomposition va déstabiliser la structure carbonée, *via* la création d'atomes de carbone carbéniques et donc accélérer l'oxydation du carbone. Le processus **P2** et **P3** pourrait correspondre à une attaque de l'oxygène sur les zones plus ou moins riches en azote. Florea *et coll.* ont démontré, par différentes études en microscopie de N-CNTs, que la concentration en azote n'était pas homogène dans la structure [50]. Les arches entre les parois dues au motif bambou présentent une concentration jusqu'à deux fois plus importante que les zones situées entre les arches. Les

N-CNTs contenant une quantité importante d'azote peuvent même contenir différents types d'arches avec différentes concentrations d'azote. Ces modifications périodiques sont liées aux mécanismes de croissance des N-CNTs et dans ce cas précis à des différences de diffusion des phases FeC_x et FeN_x . Le processus **P2** correspondrait donc à l'oxydation du carbone dans ces zones. Le processus **P3** correspondrait à l'oxydation du carbone des zones initialement moins riches en azote. Il faut enfin noter que la présence de catalyseur résiduel dans les N-CNTs, qui peut catalyser l'oxydation du carbone, peut également contribuer à ces processus.

II.2.3.4 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Pour l'étude XPS des échantillons, nous nous sommes concentrés sur les pics N_{1s} et S_{2p} (Figure II-18). En effet, la déconvolution des pics obtenus aux alentours 400 eV pour N et 166 eV pour S permet d'obtenir des informations sur l'environnement chimique de ces éléments. Pour avoir des informations sur les modifications de chimie de surface, nous avons choisis d'analyser les échantillons suivants :

- **A30**, **A20E10** et **E10A20** pour l'effet du dopage N et de la synthèse.
- **A20E10-PSA** pour l'effet du greffage de groupements sulfoniques.
- **A30-HT** pour l'effet du traitement thermique.

Intéressons-nous d'abord aux échantillons **A30**, **A20E10** et **E10A20**. La proportion de N dans ces 3 échantillons est comprise entre 0,7 et 4 %at., soit le même ordre de grandeur que celui obtenu en analyse élémentaire (Tableau II-8). Sur la zone du spectre correspondant à N_{1s} , les 3 échantillons présentent les bandes correspondantes aux groupements décrits dans le Tableau II-1. Si la nature des groupements est la même, les rapports des concentrations correspondant à chaque groupements azotés sont différents (Tableau II-9). La méthode de synthèse a donc une influence sur la chimie de surface et le type de groupements majoritaire : pour **A30** et **A20E10**, la première étape de la synthèse se fait avec l'acétonitrile et les N_{Ox} sont majoritaires tandis que pour **E10A20** la première étape de la synthèse se fait avec l'éthylène et cette fois, les N_P sont majoritaires. Le Tableau II-8 récapitule les concentrations des différents éléments obtenus par XPS. Le Tableau II-9 récapitule les proportions des différents groupements azotés et soufrés.

La quantité d'oxygène dans les échantillons **A30**, **A20E10** et **E10A20** est relativement élevée avec au minimum 4,8 % at. mesuré par XPS. Ces 3 échantillons contiennent en surface au minimum 30% de groupements oxydés, ce qui contribue à leur bonne affinité avec les solvants polaires. L'analyse XPS de l'échantillon **A30** avant purification avec H_2SO_4 a alors été réalisée. La comparaison des résultats avant et après purification montre une augmentation de plus de 14 % de la quantité de N_{Ox} après la purification. Il a été démontré qu'un traitement avec H_2SO_4 est un moyen efficace d'oxyder la surface des CNTs non dopés qui va conduire à la formation de groupements carbonés oxydés en surface en travaillant pourtant à des températures moins élevées que celles utilisées pour la purification de nos échantillons [51]. C'est le même phénomène qui est observé lors de la purification de tous les CNTs préparés. Cependant, la quantité d'oxygène est beaucoup plus grande dans les N-CNTs que dans les CNTs non dopés du fait de

leur plus grande réactivité. Néanmoins, la quantité d'oxygène introduite dans le matériau reste constante quel que soit la quantité d'azote (Tableau II-8). La présence de groupements oxydés en surface permet de diminuer le caractère hydrophobe des matériaux mais augmente la résistance à la conduction d'électrons [52]. Pour finir, il est intéressant de noter que l'analyse XPS a permis de mettre en évidence une très faible quantité de soufre (jusqu'à 0,2 % at. pour **A30**) dans chacun des N-CNTs préparés et ainsi retrouver la tendance obtenue en analyse élémentaire. Cela montre en plus de l'oxydation une légère fonctionnalisation du support lors de l'étape de purification à l'acide sulfurique [53].

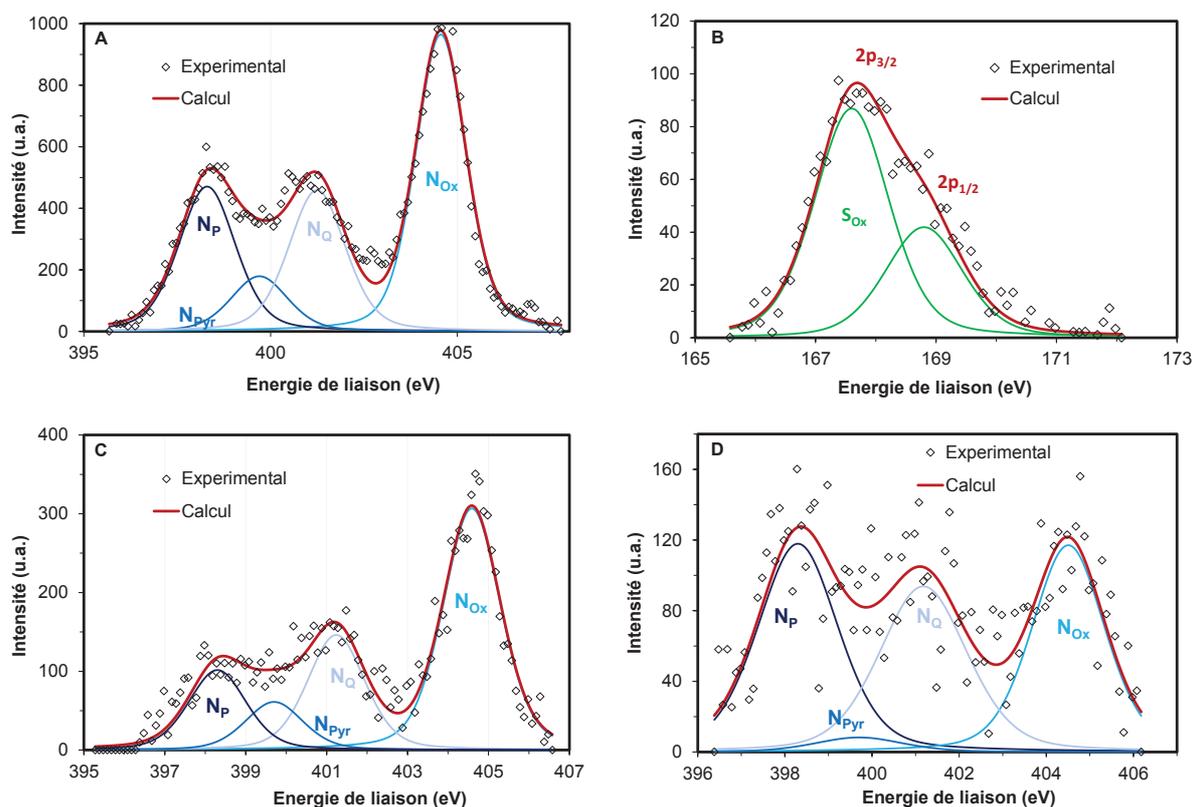


Figure II-18 – Déconvolution du spectre XPS pour la région N_{1s} pour les échantillons (A) **A30**, (C) **A20E10** et (D) **E10A20**. Déconvolution du spectre XPS pour la région S_{2p} pour l'échantillon (B) **A30**.

L'analyse élémentaire avait révélé une très nette diminution de la quantité d'azote lors du traitement thermique pour l'échantillon **A30-HT**. L'analyse XPS de cet échantillon (Figure II-19) confirme ce résultat et indique également une diminution de la quantité d'oxygène. Le traitement thermique provoque une décomposition des groupements oxygénés en surface et la proportion de N_Q augmente très largement (plus de 50% des groupements azotés pour **A30-HT**). Ce résultat était attendu : une nette diminution des groupements les moins stables est observée tandis que la proportion des groupements pyridines et quaternaires plus stables augmente [43]. La même tendance avait été observée par Fujisawa *et coll.* avec une diminution des groupements N_{Ox} dès 1000°C sous argon, tandis que les autres groupements azotés restaient stables après un traitement à cette température [52]. De plus, ils ont corrélés la diminution de N_{Ox} avec une diminution de la résistivité du matériau.

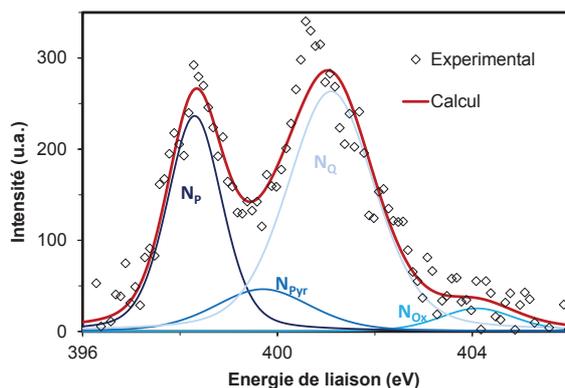


Figure II-19 – Déconvolution du spectre XPS pour la région N_{1s} pour l'échantillon **A30-HT**.

L'analyse XPS de l'échantillon **A20E10-PSA** (Figure II-20) indique la présence de 2,1 % at. de S dans l'échantillon. Un seul pic est présent dans la région S_{2p} à 167,3 eV et indique la présence de fonctions PSA. Weissmann *et coll.*, en réalisant le greffage de groupements PSA sur du Vulcan XC-72, ont montré par XPS, la présence de ces fonctions PSA mais aussi la présence de thiophénol [34]. Ils n'apportent pas d'explications à la réduction des fonctions PSA en thiophénol. Ce phénomène n'est pas observé pour l'échantillon **A20E10-PSA**. La comparaison des proportions des différents groupements azotés pour les échantillons **A20E10** et **A20E10-PSA** montre une importante diminution des N_{pyr} après le greffage et une augmentation des N_Q , permettant de conclure que le greffage des fonctions PSA se fait préférentiellement sur les N_{pyr} . La quantité d'oxygène dans **A20E10-PSA** est plus importante que dans **A20E10** : cela devrait améliorer la conduction protonique mais diminuer la conduction électronique.

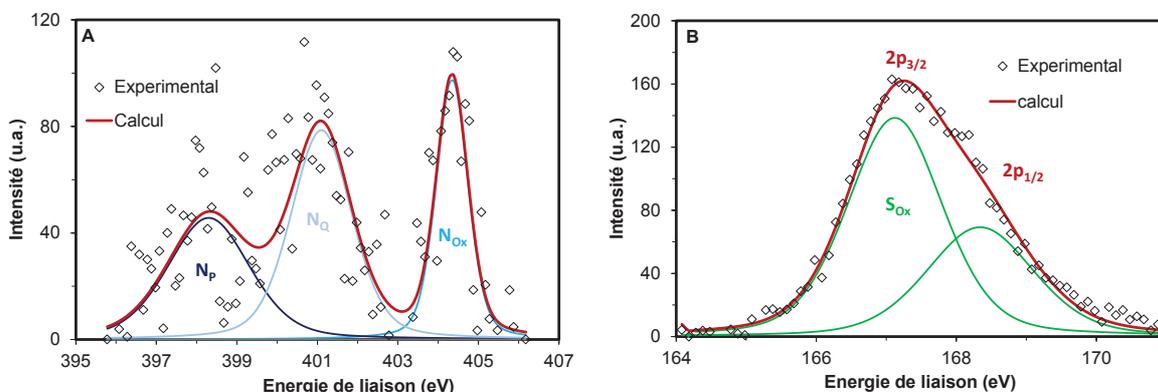


Figure II-20 – Déconvolution du spectre XPS pour les régions (A) N_{1s} et (B) S_{2p} pour l'échantillon **A20E10-PSA**.

L'analyse XPS de l'échantillon **A20E10-Ox** (Figure II-21) montre une augmentation significative de la quantité d'oxygène dans le matériau (7,8 % at.). Cependant la quantité d'azote (Tableau II-8) et les proportions des différents groupes azotés restent inchangées. Le même résultat a été obtenu par Liu *et coll.* qui, en traitant des N-CNTs avec un mélange HCl/HNO₃ (1/1) à 80 °C, n'observent pas de nettes modifications des proportions des différents groupements azotés [42]. L'augmentation de 3 % at. de la quantité d'oxygène pour **A20E10-Ox** comparé à **A20E10** montre que le traitement a tout de même modifié la structure des CNTs. L'oxydation des CNTs non dopés en utilisant HNO₃ à chaud est

particulièrement efficace [30]. On peut donc en conclure que l'oxydation de l'échantillon A20E10 se fait préférentiellement sur les sections non dopées du matériau.

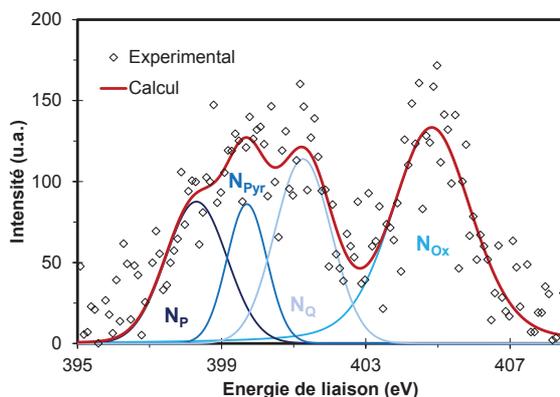


Figure II-21 – Déconvolution du spectre XPS pour la région N_{1s} A20E10-Ox.

Tableau II-8 – Composition chimique des échantillons E30, E10A20, A20E10, A30, A20E10-Ox, A20E10-PSA et A30-HT obtenue par XPS.

Echantillon	Pourcentage atomique			
	C	O	N	S
E30	98,4	1,6	-	-
E10A20	94,4	4,8	0,8	0,1
A20E10	93,4	5,3	1,3	0,1
A30	91,2	4,9	3,9	0,2
A20E10-Ox	91,1	7,8	1,1	-
A20E10-PSA	90,5	6,55	0,9	2,1
A30-HT	94,1	3,5	2,4	-

Tableau II-9 – Proportions des différents groupements chimiques dans les échantillons E30, E10A20, A20E10, A30, A20E10-Ox, A20E10-PSA et A30-HT obtenues par XPS.

Echantillon	$N_{\text{pyridinic}}$ (%)	$N_{\text{quaternary}}$ (%)	N_{pyrrolic} (%)	$N_{\text{oxydé}}$ (%)
E10A20	35	2,7	30,5	31,8
A20E10	16,6	23,8	23,8	49,8
A30	23,9	23,4	9,1	43,6
A20E10-Ox	19,8	23,9	12,8	43,5
A20E10-PSA	31,8	41,1	0	27,1
A30-HT	30,9	54,3	10,3	4,5

II.2.3.5 Spectroscopie Raman

Cette analyse permet d'obtenir des informations structurales sur les CNTs. Classiquement, un spectre Raman de CNTs va comporter quatre bandes caractéristiques. Les deux bandes principales aux alentours de 1300 et 1600 cm^{-1} vont correspondre respectivement à la bande D et à la bande G. La bande G est relative à la vibration des liaisons C – C dans les plans du graphène (état d'hybridation sp^2). La bande D est liée au carbone désordonné dans la structure (état d'hybridation sp^3). Pour finir, les bandes D' et G' aux alentours de 1600 et 2650 cm^{-1} sont des bandes du second ordre. La bande D' est responsable de l'épaulement parfois observable sur la bande G. Il est en effet difficile de séparer les contributions des bandes G et D' tant leurs longueurs d'onde sont proches. L'intensité des bandes D et D' sont proportionnels. Lorsque la quantité de défauts dans le matériau est importante, la contribution de la bande D' devient observable au niveau de la bande G. Les spectres des échantillons **E30**, **E10A20**, **A20E10**, **A30**, **A20E10-Ox**, **A20E10-PSA**, **A20E10-HT** et **A30-HT** sont représentés dans la Figure II-22.

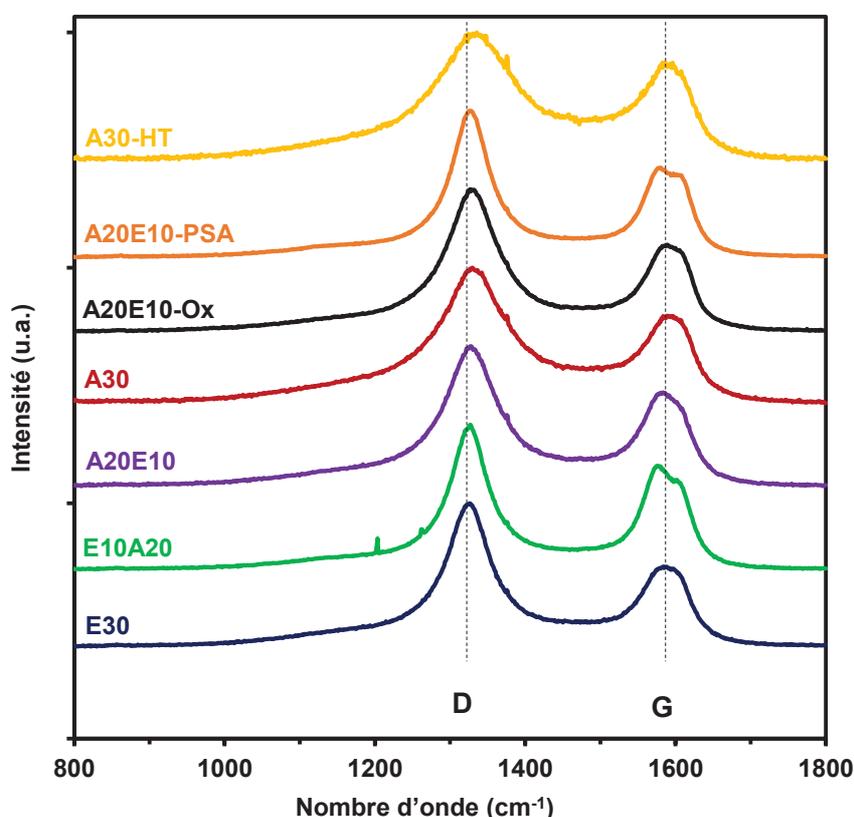


Figure II-22 – Spectres des échantillons **E30**, **E10A20**, **A20E10**, **A30**, **A20E10-Ox**, **A20E10-PSA** et **A30-HT**.

Le rapport d'intensités des bandes D et G (I_D/I_G) va permettre de caractériser la qualité des CNTs. Cependant, il est difficile de comparer les CNTs non dopés, les CNTs hybrides et les CNTs tout dopés car le protocole de synthèse n'est pas le même [54,55]. Li *et coll.* ont montré que le choix du précurseur carboné avait une influence directe sur ce rapport I_D/I_G [56]. De plus le mécanisme de croissance des CNTs va aussi avoir une influence sur la cristallinité de la structure. Or la croissance des échantillons **E30**, **E10A20**, **A20E10** et **A30** se fait selon 4 mécanismes différents qui vont influencer sur la structure

crystalline du matériau. L'analyse XPS a montré que la proportion d'oxygène dans la structure carbonée pour les échantillons **E10A20** et **A20E10** est plus importante. Or, il est démontré que la présence d'oxygène a tendance à déformer les feuillets de graphène et à créer des défauts ce qui augmente le rapport I_D/I_G [57]. Cela pourrait expliquer les valeurs plus importantes obtenues pour **E10A20** et **A20E10** comparé à **A30**. De plus, ces analyses Raman vont permettre de montrer l'influence de la fonctionnalisation. En effet, on remarque que pour **A20E10-Ox** et **A20E10-PSA**, le rapport I_D/I_G est respectivement de 1,61 et 1,58, soit légèrement supérieur à la valeur obtenue pour **A20E10** (Tableau II-10). Les fonctionnalisations, notamment en milieu acide, vont conduire à des déformations de la maille cristalline et à l'incorporation de défauts dans les CNTs [51,58]. Le traitement thermique de CNTs conduit en général à la diminution de la quantité de défauts dans la structure et donc à la diminution du rapport I_D/I_G [38,39]. Le phénomène est particulièrement observable avec des températures supérieures à 1800°C. Dans les cas d'**A30** et **A30-HT**, ce phénomène n'est pas mis en évidence étant donné que la température du traitement thermique n'est que de 1000 °C.

Tableau II-10 – Rapport I_D/I_G pour les différents échantillons **E30**, **E10A20**, **A20E10**, **A30**, **A20E10-Ox**, **A20E10-PSA**, **A20E10-HT** et **A30-HT**.

Echantillon	I_D/I_G
E30	1,72
E10A20	1,62
A20E10	1,41
A30	1,19
A20E10-Ox	1,61
A20E10-PSA	1,58
A30-HT	1,20

II.2.3.6 Diffraction des rayons X

Les échantillons ont également été analysés par diffraction des rayons X. Cette analyse permet d'analyser la structure des CNTs d'un point de vue cristallin. Le diffractogramme des CNTs présente en général les raies caractéristiques du carbone graphitique. La raie C(002) est très facilement observable puisque très intense aux alentours de $2\theta \sim 26^\circ$ du fait du caractère graphitique des CNTs. Elle permettra, en utilisant la Loi de Bragg, de calculer la distance entre les plans de carbone $d(002)$, caractéristique de l'échantillon étudié. Les raies moins intenses à $2\theta \sim 43^\circ$, $2\theta \sim 53^\circ$ et $2\theta \sim 78^\circ$ représentent respectivement C(100), C(004) et C(110). La Figure II-23 représente les diffractogrammes des échantillons **E30**, **E10A20**, **A20E10**, **A30**, **A20E10-Ox**, **A20E10-PSA** et **A30-HT**.

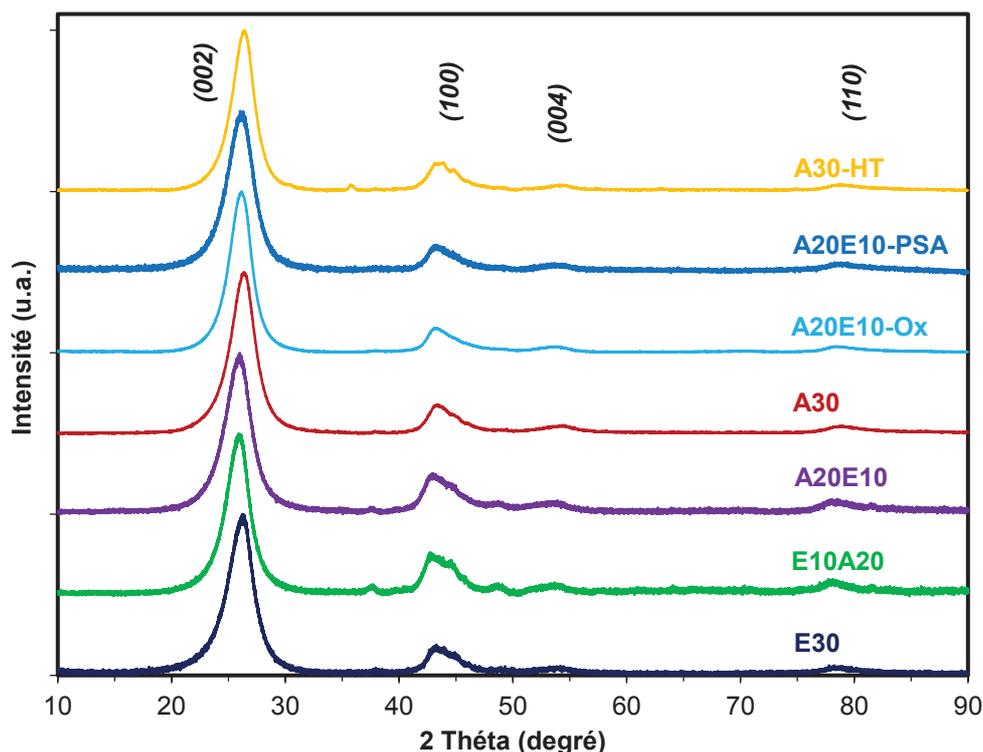


Figure II-23 – Diffraction des rayons X des échantillons **E30**, **E10A20**, **A20E10**, **A30**, **A20E10-Ox**, **A20E10-PSA** et **A30-HT**.

La première chose à noter est que tous ces échantillons présentent les raies décrites plus tôt. Les distances $d(002)$ calculées (Table II-11) sont toutes légèrement supérieures à la valeur obtenue dans le cas du graphite (3,335 Å). Il est, par contre, difficile de comparer les échantillons **E10**, **E10A20**, **A20E10** et **A30** et de relier les résultats à la quantité d'azote dans l'échantillon. Comme expliqué plus tôt, les mécanismes de croissances sont différents et conduisent à des CNTs ayant des diamètres et des compositions chimiques différentes. Néanmoins, une plus grande distance $d(002)$ est observable pour les deux échantillons hybrides **E10A20** et **A20E10**. Le changement de précurseurs au cours de la réaction a un effet sur le niveau de graphitisation du matériau. En effet, l'analyse XPS a montré que ces deux échantillons possédaient une quantité plus importante d'oxygène, or il est démontré que la présence d'oxygène dans la structure carbonée a tendance à augmenter la distance entre les feuillets de graphène [59]. Cependant il est possible de mettre en évidence l'effet de la fonctionnalisation et du traitement thermique car la comparaison se fait sur des matériaux ayant à la base les mêmes mécanismes de croissances et donc les mêmes structures. Pour **A20E10-Ox** et **A20E10-PSA**, la distance $d(002)$ est plus petite que pour **A20E10**. La même tendance se retrouve pour **A30-HT** avec une distance $d(002)$ plus petite que pour **A30**. Cette fois, ce résultat peut s'expliquer du fait de la diminution de la quantité d'azote et d'oxygène dans la structure et une augmentation de la cristallinité causée par le traitement thermique. Ce résultat est cohérent avec les résultats obtenus dans la littérature pour des CNTs non dopés [42]. Les matériaux avec un haut degré de cristallinité auront la meilleure conductivité électronique et seront les plus stables : d'un point de vue structural **A30** et **A30-HT** seront donc les matériaux à privilégier [52].

Tableau II-11 – Distance inter-planaires des échantillons **E30**, **E10A20**, **A20E10**, **A30**, **A20E10-Ox**, **A20E10-PSA** et **A30-HT**.

Echantillon	2 θ (degré)	Distance inter-planaire d(002) (Å)
E30	26,28	3,39
E10A20	25,97	3,42
A20E10	25,99	3,42
A30	26,38	3,38
A20E10-Ox	26,18	3,40
A20E10-PSA	26,17	3,41
A30-HT	26,44	3,36

II.2.3.7 Analyse de surface spécifique BET

Les isothermes d'adsorption/désorption de l'azote pour les différents échantillons ont été tracées afin de calculer la surface spécifique BET, le volume microporeux et le volume total des pores pour les différents CNTs [60]. L'ensemble des isothermes sont représentées en annexe (Figure A-2). L'ensemble des CNTs présente des isothermes de type IV (matériaux mésoporeux). Des processus différents sont observables selon la pression appliquée (P/P_0). En effet, une monocouche d'azote se forme à moyenne pression relative, l'adsorption est alors faible. A pression relative élevée, l'azote se condense en multicouches, l'adsorption est beaucoup plus importante. Pour finir, l'hystérésis observée sur chaque isotherme est associée à une condensation capillaire dans les mésopores. La Tableau II-12 récapitule les surfaces BET et les volumes poreux calculés pour les échantillons analysés. La surface BET des échantillons **E30**, **E10A20**, **A20E10** et **A30** sont respectivement de 327,4 m².g⁻¹, 253,6 224,7 m².g⁻¹ et 224,0 m².g⁻¹. La valeur importante obtenue pour **E30** est due à l'ouverture d'une partie des tubes pendant l'étape de purification. La surface spécifique des matériaux diminue avec la quantité d'azote et plus précisément avec la quantité de groupements oxydés à la surface des CNTs. En effet, ces groupements peuvent recouvrir les pores et diminuer l'accessibilité de l'azote [61,62]. Il semblerait que le même effet soit observé avec la présence de groupements azotés oxydés à la surface des N-CNTs. Les plus faibles surfaces spécifiques des nanotubes dopés azote sont également expliquées par le fait que ces nanotubes, du fait de leur structure bambou, sont fermés. Les analyses XPS ont montrés que **A30** contenait 2,5 fois plus de groupement oxydés que **A20E10** cependant les surfaces spécifiques des deux échantillons sont très proches. Différents paramètres structuraux peuvent influencer sur la mesure de la surface spécifique. L'augmentation du diamètre moyen d'**A30** par rapport au diamètre moyen d'**A20E10** pourrait expliquer la similitude entre les valeurs mesurées pour ces échantillons malgré la moins bonne accessibilité des pores pour **A30** [63]. Le traitement thermique a pour effet de diminuer considérablement la quantité de groupements azotés oxydés à la surface de l'échantillon **A30-HT** et ainsi d'améliorer l'accessibilité des pores. De plus le départ d'azote contenu dans la structure va créer des micropores (et peut-être rendre accessible une partie de l'intérieur de ces N-CNTs). Cela se traduit par une augmentation significative de

la surface spécifique de cet échantillon ($335,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Pour **A20E10-Ox** deux phénomènes distincts vont avoir lieu : l'oxydation de la surface d'**A20E10** conduisant à l'apparition de groupements oxydés devrait diminuer la surface BET en diminuant le volume accessible des pores, cependant le traitement à l'acide nitrique va conduire à l'ouverture des extrémités des sections non dopés des CNTs hybrides permettant à l'azote d'accéder à l'intérieur de ces sections [64]. Au final c'est une légère augmentation qui est observée pour **A20E10-Ox** par rapport à **A20E10**. La fonctionnalisation d'**A20E10-PSA** conduit elle à une nette diminution de la surface spécifique ainsi que du volume des pores. Dans le cas cette fonctionnalisation, il n'y a pas d'ouverture des extrémités des CNTs. La fonctionnalisation conduit uniquement à une obstruction des pores du matériau. Les volumes des pores et des micropores mesurés sont cohérents avec l'ensemble de ces observations.

Tableau II-12 – Récapitulatif des surfaces spécifiques BET et des volumes poreux pour les différents CNTs.

Echantillon	Surface BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume des micropores ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume total des pores ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
E30	327,4	0,095	1,977
E10A20	253,4	0,078	
A20E10	224,7	0,067	1,744
A30	224,0	0,069	1,287
A20E10-Ox	255,6	0,078	1,000
A20E10-PSA	170,2	0,048	1,606
A30-HT	335,2	0,101	1,755

Le protocole de c-CVD décrit dans cette partie permet la synthèse de CNTs avec un bon niveau de pureté (95,3 % de carbone en poids). L'utilisation d'acétonitrile comme précurseur hydrocarboné azoté a permis la synthèse de différents types de N-CNTs. Les techniques de caractérisation utilisées ont permis de mettre en évidence le caractère hybride des échantillons **E10A20** et **A20E10** dont les nanotubes sont constitués d'une section dopée N et d'une section non dopée. En plus d'une concentration différente en N pour les différents N-CNTs, l'analyse XPS a montré une différence de chimie de surface qui pourrait avoir une influence sur le dépôt des NPs. Pour finir, les différences structurales décrites ici laissent à penser que ces différents supports n'auront pas le même comportement vis-à-vis de la corrosion. **A20E10** a été modifié par deux voies différentes : l'oxydation sous HNO_3 et le greffage de fonctions PSA. Dans les deux cas, les groupements ajoutés permettent d'augmenter encore un peu plus le nombre de points d'ancrage pour le dépôt des NPs et modifier le caractère hydrophile/hydrophobe des CNTs. Le traitement thermique réalisé sur l'échantillon **A30** a diminué la quantité d'azote dans la structure mais le matériau obtenu devrait être plus résistant au phénomène de corrosion.

II.3 Synthèse et caractérisation de nanotubes de carbone dopés au soufre

II.3.1 Synthèse de nanotubes dopés au soufre

La première tentative de synthèse de S-CNTs a consisté à reproduire la procédure mise en œuvre pour la synthèse des N-CNTs en remplaçant l'acétonitrile par un précurseur soufré. Le thiophène a été choisi comme source de carbone et de soufre car il s'agit d'un liquide à température ambiante avec une faible température d'ébullition ($T = 84\text{ °C}$). L'équation d'Antoine ($\ln P = a - b/(T + c)$ où P est la pression de vapeur de vapeur saturante, T la température absolue et A , B et C les coefficients d'Antoine [65]) a permis d'optimiser la température du bulleur en tenant compte de la température d'ébullition du thiophène. Le catalyseur reste le $\text{FeMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Les CNTs dopés S ou **T30** sont obtenus après les deux même étapes de chauffe ($10\text{ °C}/\text{min}$ jusqu'à 650 °C) et de réduction (30 min sous un mélange argon/hydrogène). Pour l'étape de synthèse des CNTs, le mélange d'argon/hydrogène traverse le bulleur contenant le thiophène. Ce protocole 1 n'a pas conduit à la croissance de CNTs. Cette synthèse conduit à la croissance de structures fibreuses épaisses avec un rendement de $0,45\text{ g}_{\text{Fibres}}.\text{g}_{\text{Cata}}^{-1}$ (Figure II-24).

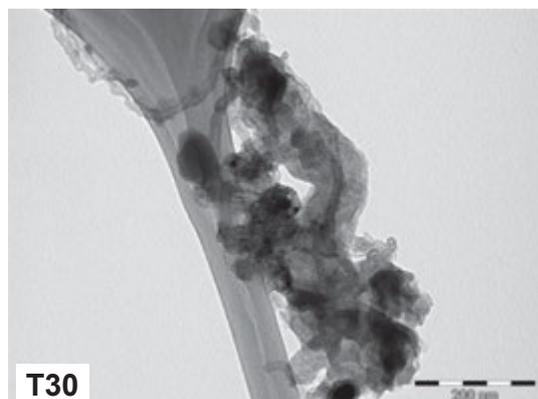


Figure II-24 – Micrographie MET de l'échantillon **T30** obtenu avec le protocole 1 (Barre échelle de 200 nm).

Le soufre est connu pour être poison des catalyseurs métalliques. Afin de faciliter la croissance, une étape d'activation du catalyseur a été mise en place. En effet, la synthèse se faisant très facilement et avec de bon rendement avec C_2H_4 , la synthèse a été divisée en deux parties avec une très courte étape sous $\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$ pour initier la croissance des CNTs et une étape sous $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ pour le dopage. De plus, l'essai décrit dans la partie précédente a montré qu'une quantité importante de thiophène se condensait après le réacteur, c'est pourquoi la température de synthèse a été augmentée de 650 °C à 750 °C .

Pour le protocole 2, la croissance se fait cette fois en quatre étapes. Les deux premières étapes permettent toujours la chauffe ($10\text{ °C}/\text{min}$ jusqu'à 750 °C) et la réduction du catalyseur (sous un mélange Ar/H_2 pendant 30min). Ensuite, a lieu l'étape dite d'activation : un mélange $\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$ est introduit durant une minute dans le réacteur afin d'activer le catalyseur et d'initier la croissance des CNTs. Pour la dernière étape, le mélange Ar/H_2 va traverser le bulleur contenant le thiophène et permettre la croissance des S-CNTs pendant 29 min. La Figure II-25 A présente une micrographie MET de l'échantillon ainsi obtenu. Des nanotubes multi-parois sont facilement observables (zone 1) mais l'échantillon contient aussi une

grande quantité de carbone amorphe et de fibres de carbone (zone 2). Il contient aussi une grande quantité de catalyseur résiduel (métal encapsulé) que la purification n'a pas pu éliminer. L'analyse élémentaire indique la présence de 80,3 % en masse de carbone et 4,9 % de soufre dans l'échantillon tandis que l'ATG montre la présence de 15% de catalyseur résiduel. Pour finir, l'efficacité du catalyseur pour la synthèse est de 0,62 $\text{g}_{\text{CNT}}/\text{g}_{\text{Cata}}$ alors que pour les N-CNTs elle était de 2,65 $\text{g}_{\text{CNT}}/\text{g}_{\text{Cata}}$. En conclusion, la synthèse est moins performante avec le soufre et conduit à des échantillons beaucoup moins purs du fait de la présence d'une grande quantité de carbone amorphe et de catalyseur résiduel après la purification (Figure II-25 B). Des études ont montré que la quantité de H_2 présente pendant la synthèse des CNTs avait un rôle non négligeable sur la croissance et la structure cristalline des CNTs produits [66,67]. Moduler le rapport C/H permet de contrôler la morphologie des tubes et un bon rapport favorise la croissance de C sp^2 [68]. Afin d'améliorer la qualité des S-CNTs synthétisés il a donc fallu prendre en compte la quantité de C par atome de S dans le thiophène. La micrographie présentée Figure II-25 B montre qu'augmenter le flux de H_2 permet de diminuer la quantité de fibre et de carbone amorphe.

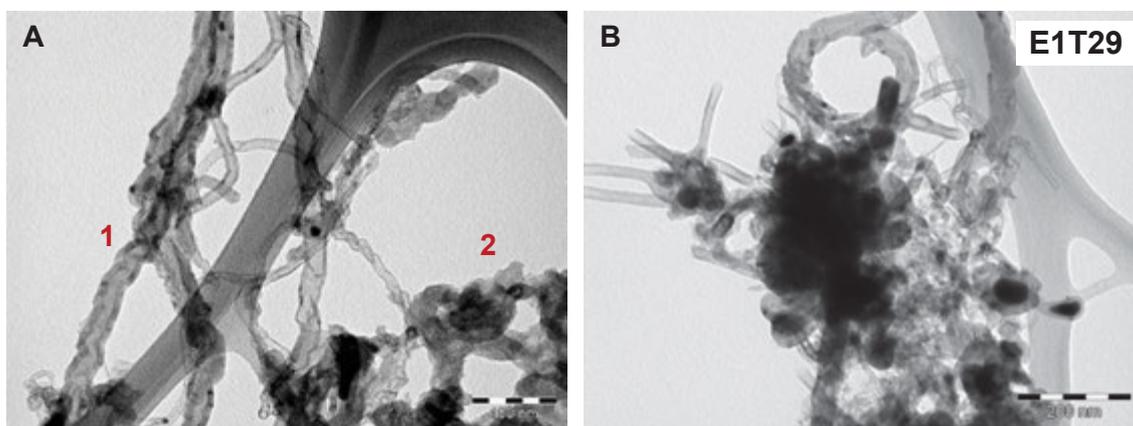


Figure II-25 – (A) Micrographie MET de l'échantillon **E1T29** obtenu avec le protocole 2. Barre échelle de 100nm. (B) Micrographie MET de l'échantillon **E1T29** obtenu avec le protocole 2 présentant du carbone amorphe et des résidus de catalyseur de taille importante. Barre échelle de 200nm.

Dans le protocole 3, le flux d'hydrogène a été augmenté pendant la synthèse afin de favoriser la croissance des CNTs. Le protocole 2 utilisé avec un flux d'hydrogène plus important permet de diminuer la quantité de carbone amorphe (Figure II-26) Le catalyseur $\text{FeMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilisé pour la synthèse des CNTs contient 20% de métal en poids : ce chargement permet d'obtenir une bonne efficacité dans le cas des CNTs non dopés ou des N-CNTs. Dans le cas des S-CNTs il conduit à la présence trop importante de catalyseur résiduel. Un catalyseur $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ contenant 5 % de métal en poids a donc été choisi pour réaliser la synthèse [69]. Pour finir, le temps d'activation a aussi été optimisé pour faire en sorte d'obtenir une proportion plus importante de CNTs.

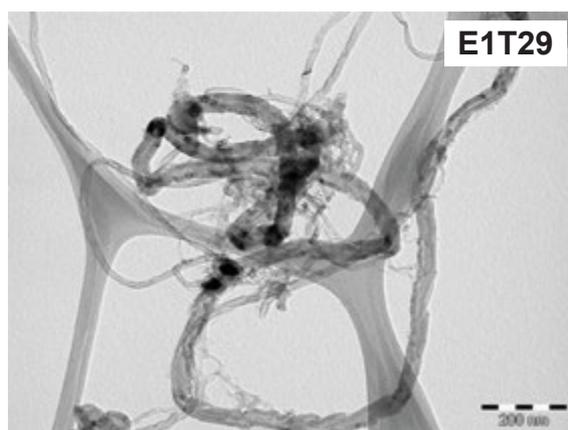


Figure II-26 – Micrographie MET de l'échantillon **E1T29** obtenu avec le protocole 2 en augmentant le flux de H_2 . Barre échelle de 200nm.

Le protocole 3 a permis la synthèse des échantillons **E3T27**. L'ordre des étapes restent inchangés. Le catalyseur est d'abord chauffé jusqu'à $750\text{ }^\circ\text{C}$ ($10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) puis réduit sous un flux Ar/H_2 pendant 30 min. L'activation se fait pendant 3 min sous C_2H_4/H_2 . Pour finir, l'étape de croissance des S-CNTs se fait pendant 27 min avec un mélange d' Ar/H_2 traversant le bulleur contenant du thiophène. L'échantillon est ensuite refroidi à température ambiante et purifié en utilisant la méthode classique. Avec le protocole 3, l'efficacité du catalyseur est de $0,23\text{ g}_{\text{CNT}}/\text{g}_{\text{Cata}}$. Le Tableau II-13 récapitule les conditions expérimentales pour les 3 protocoles présentés ici.

Tableau II-13 – Récapitulatif des protocoles pour la synthèse des S-CNTs.

Protocole	Température de synthèse ($^\circ\text{C}$)	Rapport (Ar/H_2)	Phase 1		Phase 2		Production ($\text{g}_{\text{CNT}}/\text{g}_{\text{Cata}}$)
			Source	Temps (min)	Source	Temps (min)	
1	650	1,5/1	Thiophène	30	-	-	0,87
2	750	1,5/1	Ethylène	1	Thiophène	29	0,62
3	750	1/1,5	Ethylène	3	Thiophène	27	0,23

Ces S-CNTs ainsi obtenus ont été entièrement caractérisé en utilisant les mêmes techniques que dans la partie II.2.4.

II.3.2 Caractérisation des nanotubes de carbone dopés au soufre

Les Figures II-27 A et B présentent des micrographies de l'échantillon **E3T27**. Ce sont des superpositions de feuillets sous forme tubulaire, structure caractéristique des nanotubes de carbone. Les parois de ces CNTs n'ont cependant pas la régularité de celles observées pour l'échantillon **E30**. En effet, pour **E3T27** une forme particulière est mise en évidence. Beaucoup moins régulière que le motif bambou obtenue pour les N-CNTs, il est toutefois évident que la croissance des S-CNTs se fait d'une façon différente que les CNTs non dopés. Il est évident qu'elle se fait de façon particulière en présence de soufre et conduit à l'apparition de motif difficile à décrire. Le calcul du diamètre moyen des nanotubes a été obtenue par

calcul direct sur les micrographies MET. Ce diamètre est de 15,3 nm. L'histogramme de répartition des tailles est présenté dans la Figure II-27 C.

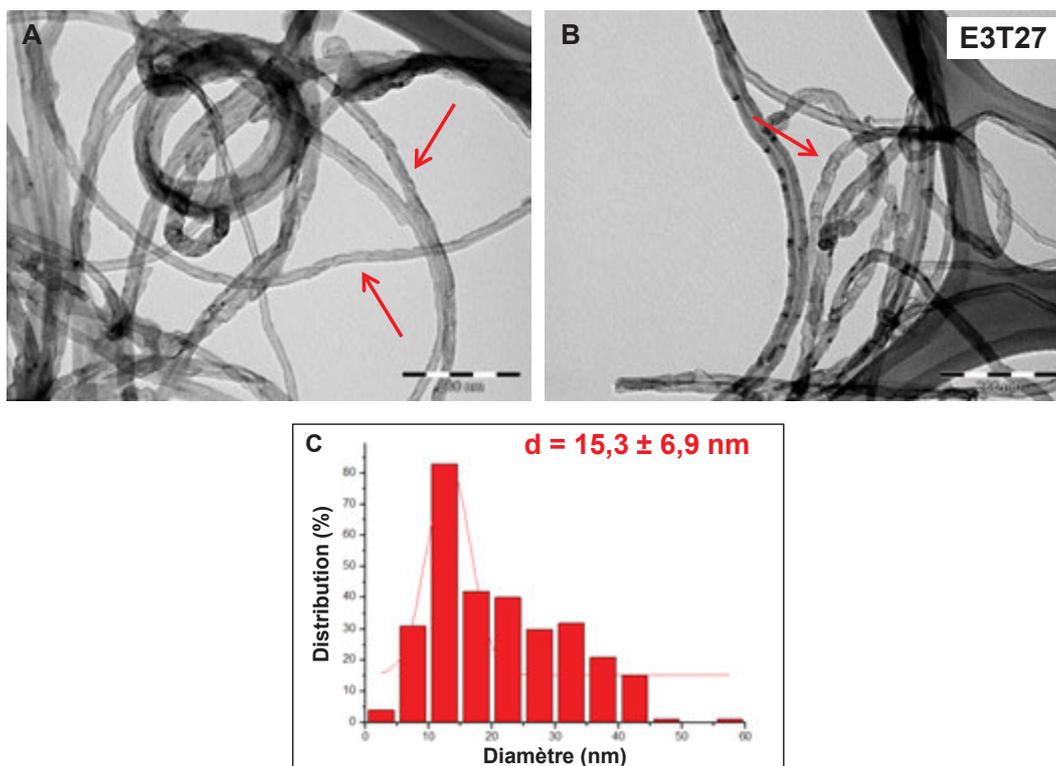


Figure II-27 – (A) et (B) Micrographie MET de l'échantillon **E3T27** obtenu avec le protocole 3 (barre échelle de 200nm). (C) Diagramme de distribution de tailles pour le diamètre de l'échantillon **E3T27**.

De la microscopie à haute résolution a été réalisé pour analyser l'échantillon **E3T27** (Figure II-28). Les images obtenues permettent de très nettement distinguer la présence de parois graphitées. De plus, ces parois sont totalement irrégulières, ce qui indique une synthèse différente que dans le cas des CNTs non dopés. Les images obtenues par balayage en transmission à champ sombre permettent de mettre en évidence des éléments plus lourds que le carbone dans la structure des S-CNTs. L'analyse élémentaire a permis de mettre en évidence la présence de soufre dans l'échantillon **E3T27**. Il contient 83,6 % de C et 7,7 % de S (Tableau II-14).

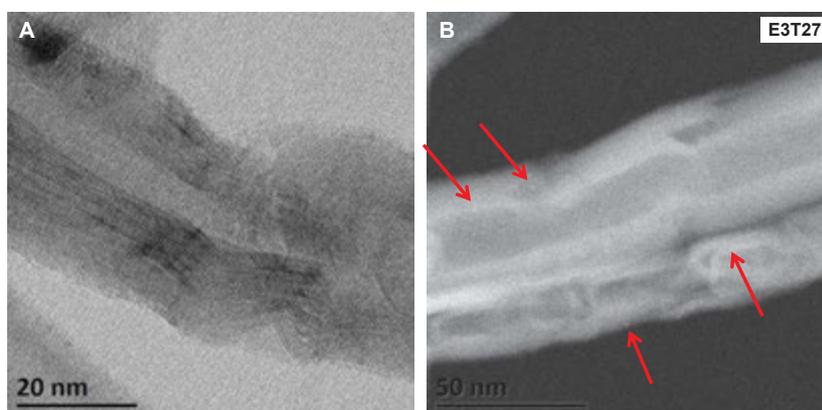


Figure II-28 – (A) Micrographie METHR de l'échantillon **E3T27**. (B) Micrographie MEBTHR à champ sombre de l'échantillon **E3T27**.

Tableau II-14 – Analyses élémentaires pour les échantillons **E30** et **E3T27** obtenus par ATG.

Echantillon	Pourcentage massique (%)			
	C	H	N	S
E30	95,3	0	0	-
E3T27	83,6	0,83	0	7,7

L'ATG (Figure II-29) a été réalisée dans les mêmes conditions que pour les CNTs non dopés et les N-CNTs. On trouve des ressemblances dans les courbes ATGs d'**E30** et **E3T27**, notamment une température de décomposition élevée (respectivement 620 °C et 580 °C – Tableau II-15). Il est possible d'observer trois sections sur la courbe ATG d'**E3T27** :

- Section 1 : perte de masse d'environ 6% entre 220 °C et 320°C.
- Section 2 : perte de masse d'environ 53% entre 430 °C et 590 °C.
- Section 3 : perte de masse d'environ 35% entre 590 °C et 680°C.

La quantité de catalyseur résiduel dans l'échantillon est alors de 3,8% en poids. Cette analyse montre que la décomposition des S-CNTs se fait très différemment des CNTs non dopés. La présence de soufre rend l'échantillon plus sensible à l'oxydation thermique et diminue la température de décomposition. Les sections 1 et 2 sont caractéristiques de la présence de groupements soufrés dans **E3T27** [70,71]. Adams *et coll.* en étudiant la décomposition d'un échantillon CNT-SO₃H distinguent les mêmes sections : ils attribuent la première section à la décomposition des composés volatils absorbés et des fonctions les plus fragiles (entre 40 °C et 300 °C) [70]. La deuxième section correspond à la décomposition des liaisons covalentes avec les groupements SO₃H (entre 300 °C et 560 °C). L'analyse XPS a montré une composition chimique complexe pour l'échantillon **E3T27**. Dans ces conditions, il est difficile d'attribuer la décomposition d'un type de fonction particulier à chaque section de la courbe ATG. Cependant, il est possible d'affirmer que dans le cas d'**E3T27**, la décomposition des composés soufrés se fait aussi en deux étapes correspondant aux sections 1 et 2. La décomposition des fonctions acide sulfoniques va localement augmenter la concentration d'oxygène ce qui peut expliquer la pente plus importante pour la courbe ATG au niveau de la troisième section [72].

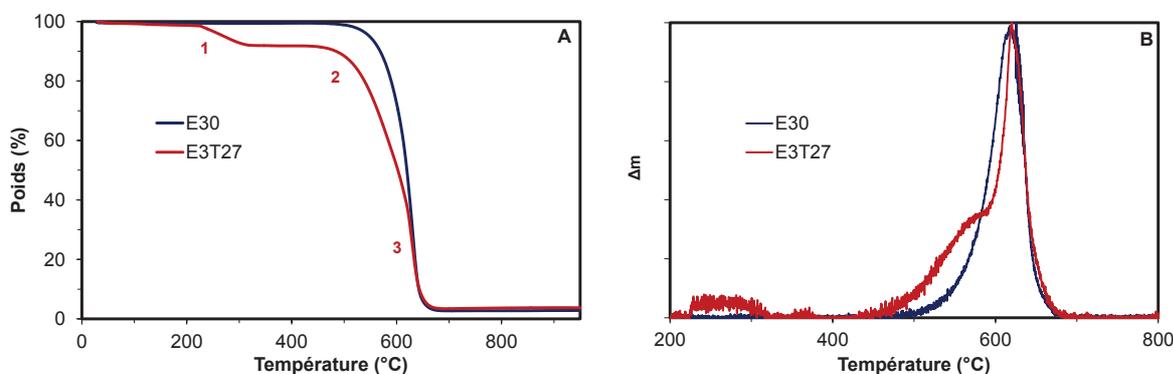


Figure II-29 – (A) Analyse thermogravimétrique des échantillons **E30** et **E3T27**. (B) Pertes de masse normalisée en fonction de la température pour les échantillons **E30** et **E3T27**.

Tableau II-15 – Température de décomposition et masse résiduel pour les échantillons E30 et E3T27 obtenus par ATG.

Echantillon	Température de décomposition (°C)	Masse résiduel (%)
E30	620	2,8
E3T27	588	3,8

L'analyse XPS d'E3T27 (Figure II-30) montre la présence de carbone, d'oxygène, et de soufre dans l'échantillon (Tableau II-16). Cela est cohérent avec les autres analyses présentées jusqu'ici. La région S_{2p} du spectre XPS permet de mettre en évidence les différentes contributions liées à la présence de différents groupements soufrés. Après déconvolution de cette région du spectre XPS, 4 doublets de pics apparaissent (Figure II-30). En se référant au Tableau II-17, il apparaît que les groupements chimiques mis en évidence sont les thiol/bisulfure (64,9%) et les groupements soufrés oxydés (22,8%). Ces résultats sont récapitulés dans le Tableau II-17. A noter que ces résultats XPS sont cohérents avec la présence de groupements soufrés dans le même plan que les feuilletts de graphène et des groupements à l'extérieur du plan [72–74]. La proportion de groupements oxygénés pour E3T27 (22,8 %) est moins importante que dans l'échantillon A30 (43,6 %), or la présence d'oxygène dans la structure des N-CNTs va augmenter la résistivité du matériau. Si la même tendance se retrouve pour les S-CNTs alors E3T27 devrait avoir une bonne conductivité électronique et être un bon candidat pour l'application en PEMFC.

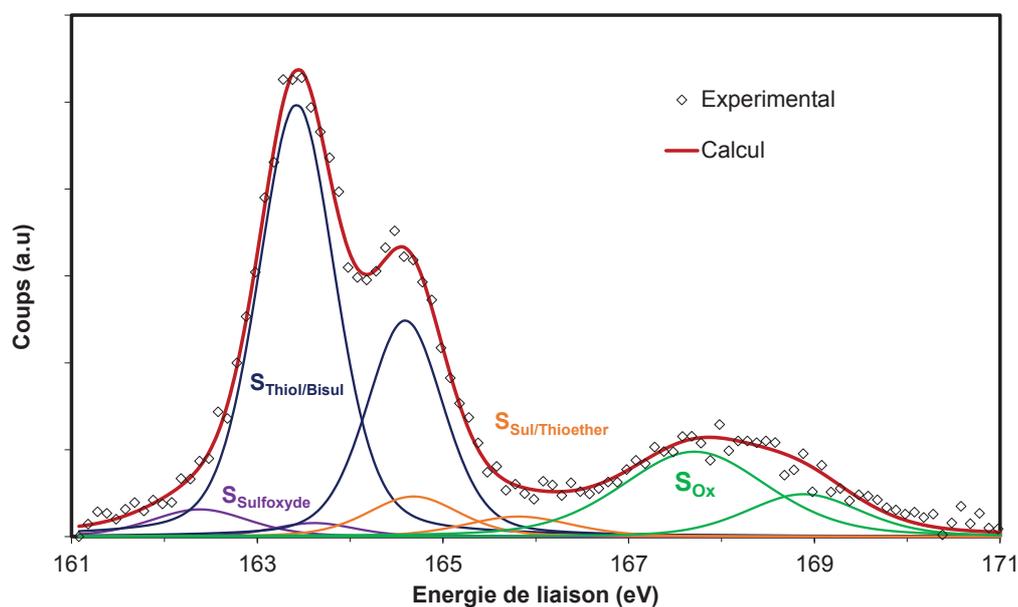


Figure II-30 – Déconvolution du spectre XPS pour la région S_{2p} pour l'échantillon E3T27.

Tableau II-16 – Concentration des différents éléments obtenue par XPS.

Echantillon	Pourcentage atomique			
	C	O	N	S
E3T27	92,8	3,6	-	3,6

Tableau II-17 – Proportions des différents groupements soufrés dans l'échantillon **E3T27** obtenue par la déconvolution du spectre XPS.

Echantillon	S _{Sul/Thioether} (%)	S _{Thiol/Bisul} (%)	S _{Sulfoxyde} (%)	S _{Ox} (%)
E3T27	7,3	64,9	5,0	22,8

La Figure II-31 présente les spectres Raman des échantillons **E30** et **E3T27**. Les bandes D et G apparaissent pour les deux échantillons avec une bande D plus intense que la bande G pour **E30** et inversement une bande G plus intense que la bande D dans le cas d'**E3T27**. Il est cependant impossible de comparer les rapports I_D/I_G puisque les méthodes de synthèse et les catalyseurs utilisés sont différents. Il est démontré que le choix du catalyseur ou encore la température de synthèse peut modifier la cristallinité du matériau carboné [54,55,75]. Le rapport I_D/I_G = 0,98 pour **E3T27** montre que ce sont des structures avec un bon degré de cristallinité et peu de défauts.

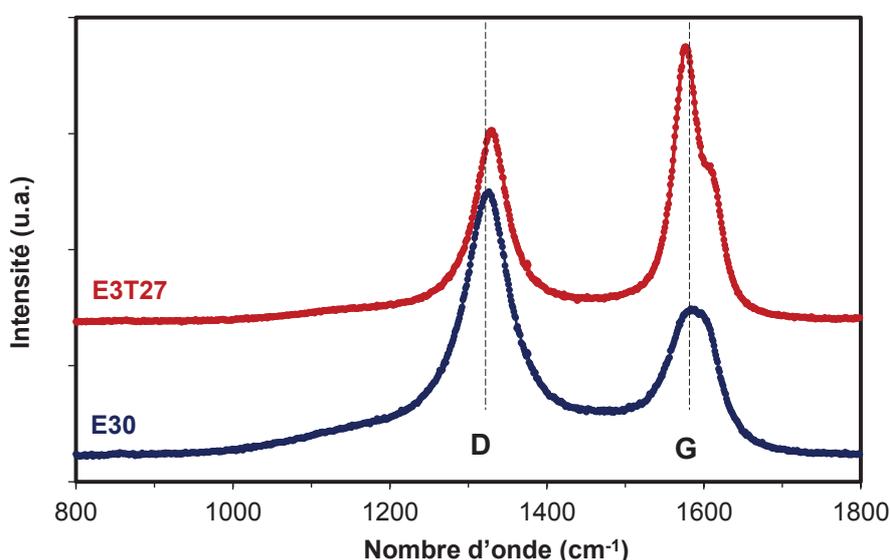


Figure II-31 – Spectres Raman des échantillons **E30** et **E3T27**.

Les diagrammes de DRX des échantillons **E30** et **E3T27** sont présentés Figure II-32. Pour **E3T27**, les quatre raies caractéristiques des CNTs à $2\theta = 26,24^\circ$, $2\theta = 43,07^\circ$, $2\theta = 53,71^\circ$ et $2\theta = 78,39^\circ$ correspondant respectivement aux plans (002), (100), (004) et (110) du carbone sont présentes. En considérant la raie à $2\theta = 26,24^\circ$, la loi de Bragg permet de calculer une distance inter-planaire d(002) pour **E3T27** égale 3,39 Å. Il est encore une fois difficile de comparer ces résultats avec ceux obtenus dans la partie II.2.4.6 et de comparer l'effet de l'azote et du soufre sur la structure du matériau, étant donné que les catalyseurs utilisés et les protocoles de synthèse notamment la température sont différents. Cependant la valeur d(002) calculée pour **E3T27** est plus grande que la distance entre les plans (002) d'un massif de carbone graphite polycristallin (3,35 Å). Ces distances restent tout de même proches : l'ajout de soufre dans la structure de CNTs aurait pu complètement déstabiliser la structure et éloigner les plans de graphène du fait de la taille importante de l'atome de soufre.

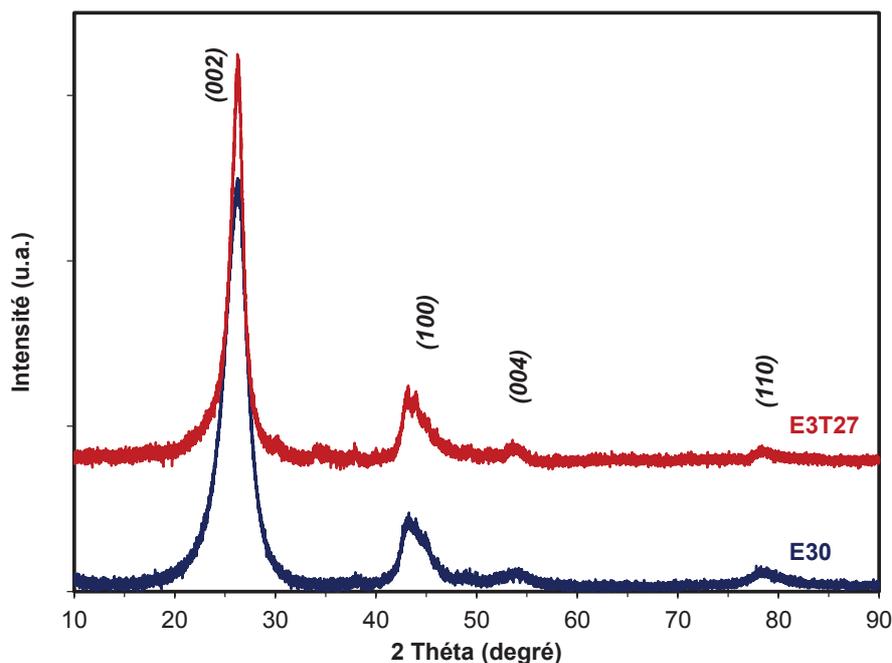


Figure II-32 – Spectre DRX pour les échantillons E30 et E3T27.

La mesure de la surface spécifique BET d'E3T27 a été réalisée à partir des isothermes d'adsorption et désorption de l'azote (Figure A-2 H). Cette surface BET est de $348 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, similaire à celle calculée pour E30. L'absence du motif "bambou" comme pour E30 doit permettre l'ouverture d'une partie des tubes. De plus, la présence de défauts sur les parois des S-CNTs explique pourquoi la surface BET d'E3T27 est légèrement supérieure à E30. Le Tableau II-18 récapitule les résultats.

Tableau II-18 – Récapitulatif des surfaces spécifiques BET et des volumes poreux pour E30 et E3T27.

Echantillon	Surface BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume des micropores ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume total des pores ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
E30	327,4	0,095	1,977
E3T27	348,3	0,095	0,972

Pour conclure, il a été montré dans cette partie que la synthèse de CNTs dopés S était possible par c-CVD en utilisant le thiophène comme précurseur soufré. En se basant sur le protocole mis en place pour la synthèse des N-CNTs, il a toutefois fallu apporter des modifications indispensables pour conduire à la croissance de S-CNTs. Le point clé de cette synthèse est l'amorçage effectué avec de l'éthylène sans lequel la croissance de S-CNTs n'est pas possible. Les autres modifications (catalyseur moins chargé et augmentation de la proportion d'hydrogène pendant la phase de croissance) ont, elles été réalisées afin d'améliorer la pureté des S-CNTs produits. Les différentes analyses effectuées sur ce matériau ont permis de conclure qu'il s'agissait bien de S-CNTs. L'imagerie MET a notamment montré que la croissance des S-CNTs se faisait de façon particulière et conduisait à l'apparition de motifs irréguliers formés par les feuillets du carbone. Cette structure est à la fois différente des parois très régulières des CNTs non dopés

et du motif bambou observé pour les N-CNTs. La concentration en soufre de l'échantillon **E3T27** atteint 7,7% en masse. Les analyses XPS et ATG ont permis de mettre en évidence une chimie complexe avec la présence de différents types de groupements soufrés dans l'échantillon. La présence de soufre dans la structure des CNTs en fait un matériau très intéressant pour de nombreux domaines de la catalyse. Comme l'azote, le soufre modifie la chimie et la structure des CNTs et va faciliter le dépôt et l'ancrage de NPs métalliques. De plus, le soufre est connu pour avoir de bonnes affinités avec les métaux ce qui pourrait améliorer les interactions entre la phase active et le support en catalyse hétérogène, notamment pour la réaction d'ORR qui nous intéresse dans ces travaux. Du fait du caractère « nouveau » et de l'originalité de la synthèse, un dépôt de brevet concernant les S-CNTs est en train d'être déposé.

II.4 Montée en échelle de la synthèse des nanotubes de carbone

L'un des avantages cités pour l'utilisation de la méthode de CVD pour la préparation de CNTs est la possibilité d'une montée en échelle facile à mettre en place. Cet argument prend encore plus de poids lorsque l'étude porte sur la synthèse d'un catalyseur de pile à combustible. En effet, un *stack* de PEMFC classique, utilisé pour des applications automobiles par exemple, va contenir plusieurs dizaines de grammes de catalyseurs afin d'atteindre les performances nécessaires au fonctionnement du système. Dans le développement d'un catalyseur de PEMFC, l'étape de *montée en échelle* est donc une partie du travail qu'il est indispensable de prendre en compte. Pour les travaux présentés dans ce manuscrit, il nous est apparu intéressant de démontrer la faisabilité des différentes synthèses à plus grande échelle afin de justifier la pertinence du projet d'un point de vue industriel. Dans cette partie va ainsi être décrit l'ensemble du système mis en place pour augmenter la quantité de CNTs produite lors d'un même batch.

Le système four-réacteur utilisé pour la synthèse des N-CNTs et des S-CNTs décrit dans les parties II.2 et II.3 est constitué d'un tube en quartz d'un diamètre de 2,5 cm et d'une zone de chauffe d'environ 7 cm, soit un volume de réaction de 34 cm³. Il permet la synthèse d'environ 450 mg de N-CNTs (**A30**) et environ 250 mg de S-CNTs (**E3T27**) par batch. La Figure II-33 montre le système mis en place pour la *montée en échelle* : le four, les débitmètres pour l'arrivée des gaz, le bulleur et le réacteur en quartz ont été agrandis. Le nouveau réacteur a un diamètre 5 cm pour une zone de chauffe de 21 cm, soit un volume de réaction de 410 cm³.

Chacun des protocoles permettant la synthèse des N-CNTs et S-CNTs ont été adaptés afin de prendre en compte la taille du nouveau réacteur. Les débits des différents gaz ont notamment dû être augmentés. La température des bulleurs a elle aussi été modifiée pour faire en sorte que les quantités d'acétonitrile ou de thiophène amenés par les gaz vecteurs jusqu'au catalyseur soit suffisante pour permettre la croissance des CNTs. Le Tableau II-18 récapitule les résultats obtenus pour la synthèse des échantillons **A30** et **E3T27** à l'échelle laboratoire initiale et l'échelle laboratoire *scale-up*. L'efficacité du catalyseur reste inchangée quel que soit le réacteur utilisé. Du fait de la taille du nouveau réacteur les quantités produites

sont plus importantes avec 12,6 g d'A30 et 1,5 g d'E3T27 produit en un seul batch soit une multiplication par 28 dans le cas des N-CNTs et une multiplication par 6 dans le cas des S-CNTs.

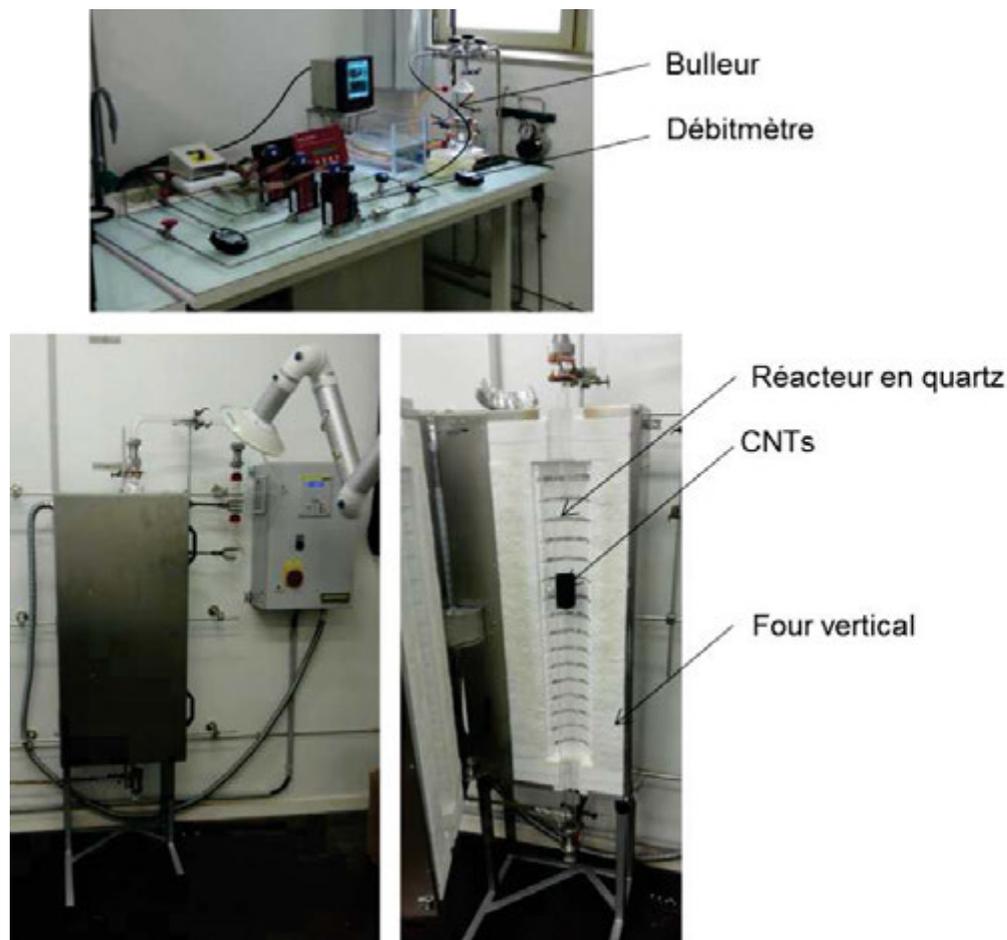


Figure II-33 – Montage four-réacteur pour la montée en échelle de la synthèse des CNTs.

Tableau II-19 – Comparaison de la synthèse d'A30 et E3T27 aux différentes échelles de synthèse.

	Echantillon	Production (g _{CNT} /g _{Cata})	C (%pds)	H (%pds)	N (%pds)	S (%pds)
Echelle labo "initiale"	A30	2,65	83,7	0	6,0	0,6
	E3T27	0,23	83,6	0,83	0	7,7
Echelle labo "scale-up"	A30	2,60	87,3	0	5,9	-
	E3T27	0,25	89,3	0,3	0	6,9

Dans les deux cas, l'utilisation d'une plus grande quantité de catalyseurs se traduit par une augmentation de la taille du lit fluidisé ce qui pourrait perturber la croissance des CNTs. La microscopie MET permet de vérifier leurs croissances (Figure II-34). Le nouveau réacteur permet bien d'obtenir des CNTs comparables à ceux présentés dans les deux parties précédentes.

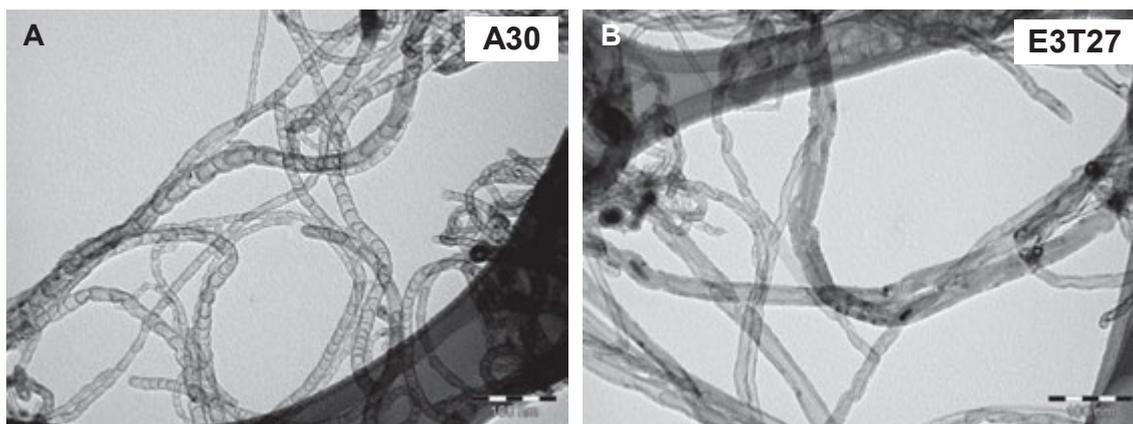


Figure II-34 – Micrographies MET des échantillons (A) **A30** et (B) **E3T27** obtenus avec le four-réacteur : échelle ‘scale-up’. Barre échelle de 100 nm.

Pour conclure, le four-réacteur mis en place a permis d’augmenter les quantités de CNTs produites dans un même batch. La méthode de c-CVD utilisée permet la montée en échelle et la production pourrait être encore plus importante en augmentant encore la taille du réacteur-four. La multiplication des quantités produites permet notamment un gain de temps considérable.

II.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les différents types de CNTs qui ont pu être synthétisés pendant ces travaux. Le système de c-CVD utilisé a permis la croissance de CNTs non dopés, dopés N et dopés S. La croissance des N-CNTs est parfaitement maîtrisée et permet l’obtention de structure entièrement dopés N mais aussi de structures hybrides dont les nanotubes possèdent des sections dopés N et des sections non dopés. L’ensemble de la caractérisation décrite dans ce chapitre a mis en évidence les différences de propriétés physiques et chimiques des différents échantillons. Les traitements post-synthèses ont encore un peu plus modifié les propriétés des nanotubes. Les différentes fonctionnalisations ont permis d’augmenter les nombres de sites d’ancrage à la surface des supports carbonés et de moduler leur caractère hydrophile/hydrophobe tandis que le traitement thermique permet de modifier la structure cristalline du matériau, rendant les N-CNTs traités plus résistant aux phénomènes d’oxydations. De son côté, la synthèse de S-CNTs constituait un véritable challenge. Ces structures relativement peu présentes dans la littérature ont pu être obtenues avec un bon niveau de pureté. La forme caractéristique des S-CNTs a été mise en évidence par microscopie tandis que la présence du soufre dans la structure (substitution d’atome de C dans les feuillets de graphène) a été démontrée par les différentes analyses. Pour finir, la mise en place d’un nouveau four-réacteur a permis une montée en échelle permettant de multiplier par 28 la quantité de CNTs dopés N par batch (multiplication par 6 dans le cas des S-CNTs). A la fin de ce chapitre, nous disposons d’un certains nombres de CNTs ayant des chimies de surface et des structures cristallines différentes. L’objectif est maintenant de les utiliser pour préparer les catalyseurs en tentant de comprendre quelles sont les propriétés chimiques et physiques qui permettront dans un premier temps d’obtenir les meilleures distributions de NPs et ensuite les meilleures performances

catalytiques pour l'ORR. Enfin, il sera intéressant de savoir quelles propriétés auront une influence sur la corrosion dans la couche active d'une PEMFC.

II.6 Référence

- [1] A. D. Purceno, B. F. Machado, A. P. Teixeira, T. V Medeiros, A. Benyounes, J. Beausoleil, H. C. Menezes, Z. L. Cardeal, R. M. Lago, P. Serp, *Nanoscale* **2015**, 7, 294–300.
- [2] W. Li, D. Yang, H. Chen, Y. Gao, H. Li, *Electrochim. Acta* **2015**, 165, 191–197.
- [3] H. Wang, X. Bo, Y. Zhang, L. Guo, *Electrochim. Acta* **2013**, 108, 404–411.
- [4] J. Čech, S. A. Curran, D. Zhang, J. L. Dewald, A. Avadhanula, M. Kandadai, S. Roth, *Phys. Status Solidi Basic Res.* **2006**, 243, 3221–3225.
- [5] S. A. Curran, J. Cech, D. Zhang, J. L. Dewald, A. Avadhanula, M. Kandadai, S. Roth, *J. Mater. Res.* **2006**, 21, 1012–1018.
- [6] Y. Zhou, Y. Zhu, S. Lin, K. Li, D. Xue, *Mater. Focus* **2013**, 2, 44–47.
- [7] D. Mendoza, P. Santiago, *Rev. Mex. Física* **2007**, 53, 9–12.
- [8] N. Kristian, Y. Yu, J. M. Lee, X. Liu, X. Wang, *Electrochim. Acta* **2010**, 56, 1000–1007.
- [9] S.-H. Lee, J. Park, H.-R. Kim, J. Lee, K.-H. Lee, *RSC Adv.* **2015**, 5, 41894–41900.
- [10] J. Li, M. J. Vergne, E. D. Mowles, W. H. Zhong, D. M. Hercules, C. M. Lukehart, *Carbon*, **2005**, 43, 2883–2893.
- [11] Z. Jiang, Y. Kato, A. Al-Zubaidi, K. Yamamoto, S. Kawasaki, *Mater. Express* **2014**, 4, 337–342.
- [12] T. C. Nagaiah, S. Kundu, M. Bron, M. Muhler, W. Schuhmann, *Electrochem. commun.* **2010**, 12, 338–341.
- [13] M. Glerup, J. Steinmetz, D. Samaille, O. Stéphan, S. Enouz, A. Loiseau, S. Roth, P. Bernier, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 387, 193–197.
- [14] M. Terrones, N. Grobert, J. Olivares, J. P. Zhang, H. Terrones, K. Kordatos, W. K. Hsu, J. P. Hare, P. D. Townsend, K. Prassides, et al., *Nature* **1997**, 388, 52–55.
- [15] S. Boncel, S. W. Pattinson, V. Geiser, M. S. P. Shaffer, K. K. K. Koziol, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2014**, 5, 219–233.
- [16] M. Nath, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, C. P. Vinod, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 322, 333–340.
- [17] N. Grobert, M. Terrones, S. Trasobares, K. Kordatos, H. Terrones, J. Olivares, J. P. Zhang, P. Redlich, W. K. Hsu, C. L. Reeves, et al., *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2000**, 70, 175–183.
- [18] E. N. Nxumalo, V. O. Nyamori, N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 2942–2948.
- [19] X. Wang, Y. Liu, D. Zhu, L. Zhang, H. Ma, N. Yao, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 2186–2190.
- [20] X. Wang, W. Hu, Y. Liu, C. Long, Y. Xu, S. Zhou, D. Zhu, L. Dai, *Carbon*, **2001**, 39, 1533–1536.
- [21] Y. L. Li, F. Hou, Z. T. Yang, J. M. Feng, X. H. Zhong, J. Y. Li, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **2009**, 158, 69–74.
- [22] E. J. Liang, P. Ding, H. R. Zhang, X. Y. Guo, Z. L. Du, *Diam. Relat. Mater.* **2004**, 13, 69–73.

- [23] E. Lamouroux, P. Serp, Y. Kihn, P. Kalck, *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, *323*, 162–173.
- [24] H. Tavakol, F. Keshavarzipour, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 63084–63090.
- [25] L. Zhang, J. Niu, M. Li, Z. Xia, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 3545–3553.
- [26] Z. Yang, Z. Yao, G. Li, G. Fang, H. Nie, Z. Liu, X. Zhou, X. Chen, S. Huang, *ACS Nano* **2012**, *6*, 205–211.
- [27] P. A. Denis, R. Faccio, A. W. Mombro, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 715–722.
- [28] M. R. Axet, O. Dechy-Cabaret, J. Durand, M. Gouygou, P. Serp, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *308*, 236–345.
- [29] J. P. O’Byrne, Z. Li, S. L. T. Jones, P. G. Fleming, J. A. Larsson, M. A. Morris, J. D. Holmes, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 2995–3001.
- [30] A. M. Showkat, K. P. Lee, A. I. Gopalan, S. H. Choi, Y. C. Nho, *Diam. Relat. Mater.* **2007**, *16*, 1688–1692.
- [31] S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, S. S. Wong, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 17–29.
- [32] I. D. Rosca, F. Watari, M. Uo, T. Akasaka, *Carbon* , **2005**, *43*, 3124–3131.
- [33] L. Stobinski, B. Lesiak, L. Kövér, J. Tóth, S. Biniak, G. Trykowski, J. Judek, *J. Alloys Compd.* **2010**, *501*, 77–84.
- [34] M. Weissmann, S. Baranton, J. M. Clacens, C. Coutanceau, *Carbon* , **2010**, *48*, 2755–2764.
- [35] F. Barroso-Bujans, R. Verdejo, M. Arroyo, M. Del Mar Lopez-Gonzalez, E. Riande, M. A. Lopez-Manchado, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 234–238.
- [36] D. He, Z. Kou, Y. Xiong, K. Cheng, X. Chen, M. Pan, S. Mu, *Carbon* , **2014**, *66*, 312–319.
- [37] A. P. Pierlot, A. L. Woodhead, J. S. Church, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2014**, *117*, 598–603.
- [38] J. Chen, J. Y. Shan, T. Tsukada, F. Munekane, A. Kuno, M. Matsuo, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Endo, *Carbon* , **2007**, *45*, 274–280.
- [39] S. Musso, M. Giorcelli, M. Pavese, S. Bianco, M. Rovere, A. Tagliaferro, *Diam. Relat. Mater.* **2008**, *17*, 542–547.
- [40] R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, E. C. Dickey, *Carbon* , **2001**, *39*, 1681–1687.
- [41] M. Arjmand, U. Sundararaj, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 17844–17850.
- [42] H. Liu, Y. Zhang, R. Li, X. Sun, H. Abou-Rachid, *J. Nanoparticle Res.* **2012**, *14*, 1–8.
- [43] K. Friedel Ortega, R. Arrigo, B. Frank, R. Schlogl, A. Trunschke, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 6826–6839.
- [44] N. Lachman, X. Sui, T. Bendikov, H. Cohen, H. D. Wagner, *Carbon* , **2012**, *50*, 1734–1739.
- [45] P. Luangkiattikhun, C. Tangsathitkulchai, M. Tangsathitkulchai, *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 986–997.
- [46] S. Vyazovkin, C. a. Wight, *Int. Rev. Phys. Chem.* **1998**, *17*, 407–433.

- [47] A. Perejón, P. E. Sánchez-Jiménez, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 1780–91.
- [48] C. Graymore, *Nature* **1964**, *201*, 68–69.
- [49] R. Arrigo, M. Hävecker, R. Schlögl, D. S. Su, *Chem. Commun. (Camb)*. **2008**, 4891–4893.
- [50] I. Florea, O. Ersen, R. Arenal, D. Ihiwakrim, C. Messaoudi, K. Chizari, I. Janowska, C. Pham-Huu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9672–9680.
- [51] X. Wang, C. Ouyang, S. Dou, D. Liu, S. Wang, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 41901–41904.
- [52] K. Fujisawa, T. Tojo, H. Muramatsu, A. L. Elías, S. M. Vega-Díaz, F. Tristán-López, J. H. Kim, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Endo, et al., *Nanoscale* **2011**, *3*, 4359–4364.
- [53] H. Yu, Y. Jin, Z. Li, F. Peng, H. Wang, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 432–438.
- [54] L. M. Hoyos-Palacio, a G. García, J. F. Pérez-Robles, J. González, H. V Martínez-Tejada, *Mater. Sci. Eng.* **2014**, *59*, 1–8.
- [55] C. J. Lee, J. Park, J. A. Yu, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *360*, 250–255.
- [56] Q. Li, H. Yan, J. Zhang, Z. Liu, *Carbon* , **2004**, *42*, 829–835.
- [57] G. Sobon, J. Sotor, J. Jagiello, R. Kozinski, M. Zdrojek, M. Holdynski, P. Paletko, J. Boguslawski, L. Lipinska, K. M. Abramski, *Opt. Express* **2012**, *20*, 19463.
- [58] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, *Carbon* , **2008**, *46*, 833–840.
- [59] C. Hsieh, S. Hsu, J. Lin, H. Teng, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 12367–12374.
- [60] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069.
- [61] J. Li, C. Chen, S. Zhang, X. Wang, *Environ. Sci. Nano* **2014**, *1*, 488–495.
- [62] Z. N. Tetana, S. D. Mhlanga, G. Bepete, N. J. Coville, *South African J. Chem.* **2012**, *65*, 39–49.
- [63] M. G. Donato, S. Galvagno, G. Messina, C. Milone, A. Pistone, S. Santangelo, *Diam. Relat. Mater.* **2007**, *16*, 1095–1100.
- [64] O. Akbarzadeh, N. A. Mohd Zabidi, B. Abdullah, D. Subbarao, *Adv. Mater. Res.* **2013**, *832*, 394–398.
- [65] A. Kenneth, C. Koustuv, D. David, A. Kenneth. *International Journal of Pharmaceutics* **2001**, *213*, 31–44.
- [66] G. Zhang, D. Mann, L. Zhang, A. Javey, Y. Li, E. Yenilmez, Q. Wang, J. P. McVittie, Y. Nishi, J. Gibbons, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2005**, *102*, 16141–16145.
- [67] A. Okita, Y. Suda, A. Oda, J. Nakamura, A. Ozeki, K. Bhattacharyya, H. Sugawara, Y. Sakai, *Carbon*, **2007**, *45*, 1518–1526.
- [68] M. Jung, *Diam. Relat. Mater.* **2001**, *10*, 1235–1240.
- [69] M. Corrias, B. Caussat, A. Ayral, J. Durand, Y. Kihn, P. Kalck, P. Serp, *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58*, 4475–4482.
-

- [70] L. Adams, A. Oki, T. Grady, H. McWhinney, Z. Luo, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **2009**, *41*, 723–728.
- [71] E. Cano-Serrano, G. Blanco-Brieva, J. M. Campos-Martin, J. L. G. Fierro, *Langmuir* **2003**, *19*, 7621–7627.
- [72] M. N. Feng, Z. J. Pu, P. L. Zheng, K. Jia, X. B. Liu, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 34372–34376.
- [73] J. Vilčáková, R. Moučka, P. Svoboda, M. Ilčíková, N. Kazantseva, M. Hřibová, M. Mičušík, M. Omastová, *Molecules* **2012**, *17*, 13157–13174.
- [74] J. Yan, X. Liu, X. Wang, B. Li, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 10127–10133.
- [75] R. Rajarao, B. R. Bhat, *J. Met. Mater. Miner.* **2012**, *22*, 1–5.

CHAPITRE III

Synthèse de nanoparticules
bimétalliques supportées sur nanotubes
de carbone dopés

III SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES BIMÉTALLIQUES SUPPORTÉES SUR NANOTUBES DE CARBONE DOPÉS.

III.1 Introduction

Le chapitre II a décrit la synthèse et les différents traitements effectués sur les CNTs afin de supporter les nanoparticules (NPs) bimétalliques. La caractérisation de ces supports carbonés a permis de mettre en exergue leurs points communs mais surtout leurs propriétés intrinsèques. En effet, concentration en azote, concentration en oxygène, chimie de surface, résistance à l'oxydation thermique et structure cristallines sont autant de caractéristiques qui auront une influence sur le dépôt de la phase active du catalyseur, c'est-à-dire les NPs mais aussi sur la préparation des couches actives et les performances électrochimiques (Chapitre IV). Ce chapitre sera consacré à la description des différentes synthèses qui ont été réalisées pour préparer les catalyseurs bimétalliques à base de platine. Comme expliqué dans le Chapitre I, les catalyseurs bimétalliques ont été privilégiés puisqu'ils permettent d'obtenir de meilleures performances que les catalyseurs à base de Pt uniquement. L'objectif initial était la synthèse de NPs de type cœur-coquille où une coquille de Pt recouvrirait un cœur constitué d'un métal de transition moins coûteux que le platine, comme le cobalt, le nickel ou encore le cuivre. Pour cela, une méthode de transmétallation (ou échange galvanique) a été choisie : nous verrons par la suite que si elle permet la synthèse de NPs avec un bon niveau de distribution en surface des CNTs et d'obtenir de bonnes performances électrochimiques, la caractérisation structurale des catalyseurs a permis de constater que ces NPs étaient des alliages de type Pt₃M (où M = Co ou Ni) sans pour autant observer la ségrégation du Pt en surface des NPs.

Ce chapitre sera divisé en trois parties. La première partie décrit la synthèse utilisée. Si plusieurs techniques d'échange galvanique sont décrites dans la littérature, nous avons décidé d'associer la méthode choisie à l'utilisation d'un liquide ionique (LI) comme agent stabilisant lors de la croissance des NPs. La deuxième partie a permis d'étudier l'influence de différents paramètres comme le choix du support ou le choix du métal de transition sur la synthèse des NPs et la qualité du catalyseur préparé. Pour finir, un certain nombre de caractérisations structurales supplémentaires ont été réalisées sur les deux catalyseurs **PtCo/A30** et **PtNi/A30-HT**. Ces deux catalyseurs ont été choisis car ils sont ceux qui donneront les meilleures performances pour l'ORR, notamment en demi-pile et en mono-cellule de 25 cm² (voir Chapitre IV). Ces caractérisations structurales ont permis d'obtenir une meilleure compréhension du mécanisme de synthèse des NPs formées, et notamment d'affirmer qu'elles n'étaient pas de type cœur-coquille.

Les techniques de caractérisation utilisées dans ce chapitre sont les mêmes que celles employées dans le Chapitre II, auxquelles s'ajoutent la spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP), la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS), et des mesures magnétiques (SQUID, *Superconducting QUantum Interference Device*).

III.1.1 Synthèse de nanoparticules cœur-coquille

Le principal intérêt de l'utilisation de NPs cœur-coquille est de diminuer le rapport masse de Pt utilisé/surface de Pt. En effet, la nano-structuration cœur-coquille consiste à structurer les NPs préparées de telle sorte que le cœur de la NP, qui ne participe pas à la catalyse ne contienne que peu, voir pas de Pt, tandis que la coquille, c'est-à-dire la surface de la NP où ont lieu les réactions électrochimiques soit elle riche en Pt. Sans revenir sur les détails décrits dans la partie I.2.3.2, l'utilisation d'un cœur métallique constitué d'atome de rayons atomiques différents de celui du Pt permet de modifier les distances Pt-Pt des atomes en surface [1]. Cela entraîne des modifications des énergies d'adsorption et des énergies d'activation qui expliquent pourquoi les NPs cœur-coquille présentent une meilleure activité pour l'ORR que les NPs de Pt monométalliques [2].

L'une des méthodes consiste à synthétiser des nanoparticules de type alliage PtM avec un rapport Pt/M assez faible. Des traitements par voies chimiques [3,4] ou électrochimiques [1,5] sont ensuite effectués sur ces catalyseurs afin de provoquer le départ sélectif du métal de transition M. Le platine, plus stable, ne sera pas impacté par le traitement, tandis que les atomes du métal M accessibles en surface, se délient de la particule. Ce départ sélectif conduit à une augmentation du rapport Pt/M et, la plupart du temps, à l'obtention d'une fine couche de platine pur à la surface des NPs. Au final, les NPs se retrouvent constituées d'un cœur composé d'un alliage de type PtM et d'une fine coquille en Pt pur (Figure III-1).

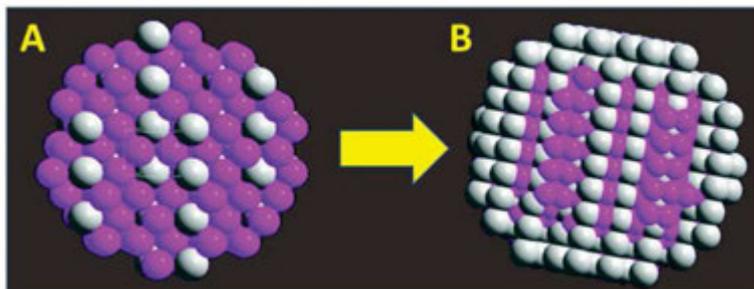


Figure III-1 – Illustration d'un traitement électrochimique permettant d'obtenir des NPs composées d'un cœur PtCu et d'une fine coquille en Pt. Adapté de [5].

Cette technique permet notamment d'augmenter l'activité des catalyseurs pour l'ORR du fait de la structuration cœur-coquille. Par exemple, Sohn *et coll.* décrivent un traitement à l'acide sulfurique de catalyseurs de type PtCu_x/CB [4] (CB = noir de carbone). Les catalyseurs obtenus après traitement et notamment les catalyseurs Pt₃Cu/CB, obtenus à partir d'un PtCu₃/CB, présentent d'excellentes activités massiques et spécifiques comparés à une référence Pt/CB (Figure III-2). L'autre avantage des traitements pour enrichir en Pt la surface des alliages PtM est l'obtention de catalyseurs plus stables [6]. En effet, le métal de transition M qui pourrait se dissoudre pendant le fonctionnement de la pile et entraîner une diminution des performances (voir Partie I.2.4.1), se retrouve protégé par la coquille en Pt. Des voltampérométries cycliques (CVs) effectuées sur des catalyseurs traités ou non-traités montrent des différences importantes. La dissolution du Cu est un phénomène observable sur les CVs des échantillons non traités.

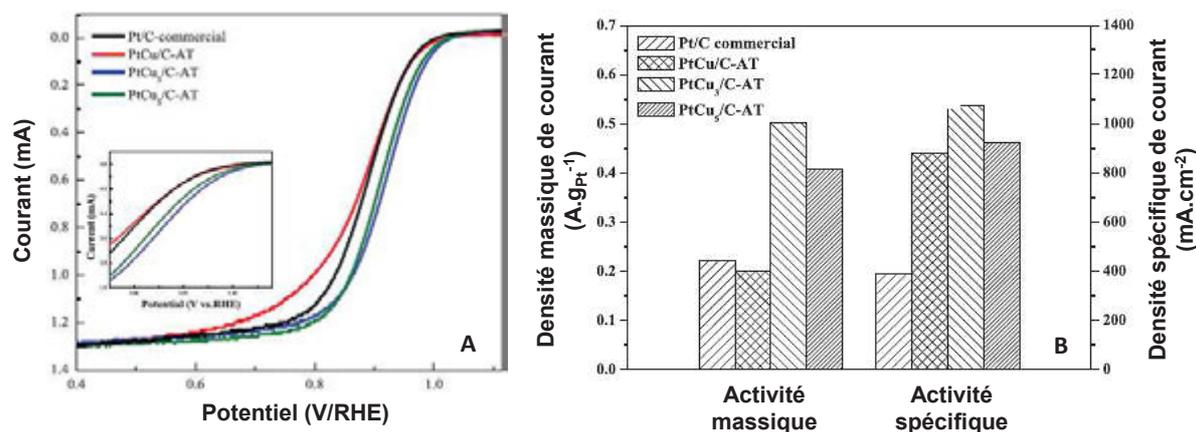


Figure III-2 – (A) Courbe de polarisation pour l’ORR et (B) comparaison des activités massiques et spécifiques pour des catalyseurs PtCu_x, traités à l’acide sulfurique et d’une référence commerciale Pt/C. Adapté de [4].

Les NPs cœur-coquille peuvent aussi être préparées en utilisant des synthèses multi-étapes. En partant de sels métalliques, la première étape consiste en la réduction de ce sel afin de synthétiser les NPs métalliques qui serviront de cœur. La coquille en Pt est ensuite déposée à la surface de ces NPs. Pour effectuer le dépôt de platine, différentes méthodes existent [7–11]. Parmi l’ensemble de ces méthodes, l’échange galvanique semble particulièrement adapté pour le dépôt d’une monocouche de Pt à la surface des NPs formées d’un autre métal de transition [12–14]. La méthode possède de nombreux avantages. Elle permet en particulier d’éviter l’ajout d’un nouvel agent réducteur après la réduction du premier sel métallique. Cela permet d’éviter la nucléation du Pt seul et donc la croissance de NPs de Pt pur. Elle permet également la formation de couches uniformes de Pt dans les NPs cœur-coquille [15,16].

Kristian *et coll.* ont rapporté une synthèse de NPs bimétalliques PtCo cœur-coquille synthétisées par transmétallation supportées sur noir de carbone ayant de bonnes activités électro-catalytiques pour l’ORR [17]. La synthèse du catalyseur décrite se fait en deux étapes. La première étape consiste à préparer des NPs de Co(0) à la surface du CB. Pour cela, un sel métallique, CoCl₂.6H₂O, est réduit en utilisant du borohydrure de sodium. La réduction se fait en présence de bromure de tetraoctylammonium. Ce sel d’ammonium à longues chaînes carbonées est utilisé comme stabilisant et permet d’obtenir des NPs de petites tailles. Après cette réduction et hydrolyse de l’excès de NaBH₄, un sel de platine, K₂PtCl₄, est ajouté au milieu réactionnel. La réduction du sel de Pt va se faire par échange galvanique. En effet, l’échange galvanique a lieu entre les deux couples redox Co²⁺(II)/Co(0) ($E^\circ = -0,277$ V/RHE) et PtCl₄²⁻(II)/Pt(0) ($E^\circ = 0,67$ V/RHE). La réduction du sel de Pt va donc se faire spontanément à la surface des NPs de Co, tandis qu’une partie du Co(0) est oxydée et se dissout. La Figure III-3 présente les micrographies MET des catalyseurs obtenus. Kristian *et coll.* expliquent ensuite avoir préparé des catalyseurs cœur-coquille PtCo ayant une activité plus importante qu’un alliage PtCo classique et que la coquille en Pt serait un bon moyen de prévenir la dissolution du cœur en Co. Cependant, aucune analyse structurale ne vient confirmer la nano-structuration cœur-coquille. Par contre, la caractérisation

électrochimique de ces catalyseurs révèle une activité spécifique pour l'ORR 2 à 4 fois plus importante que pour un catalyseur Pt/CB.

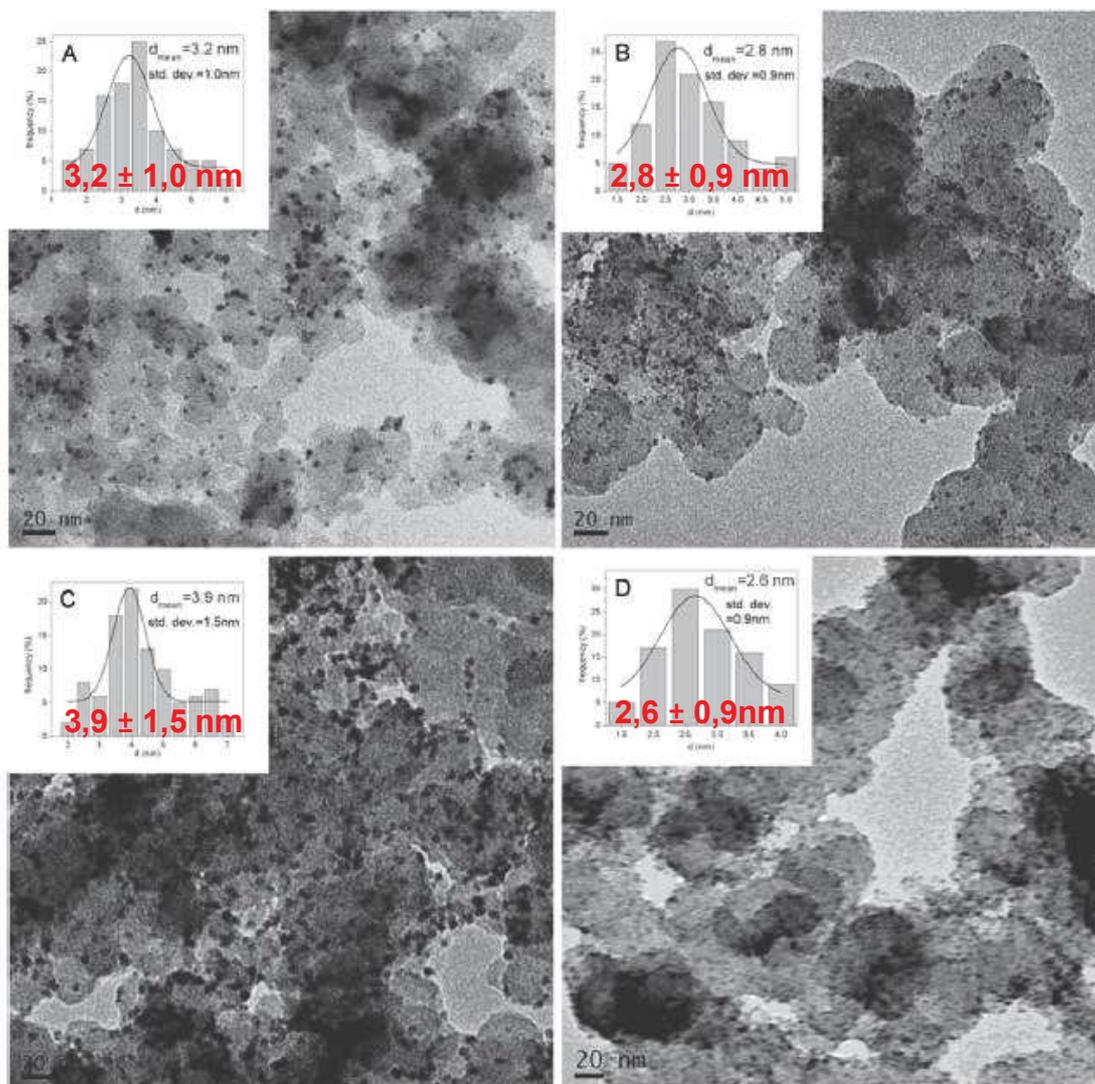


Figure III-3 – Micrographies MET des échantillons PtCo/CB préparés par échange galvanique à (A) pH = 4,0 ; (B) pH = 2,5 ; (C) pH = 1,5 ; et (D) micrographie MET d'un échantillon Pt/CB (Barre échelle à 20 nm). Adapté de [17].

III.1.2 Utilisation d'un liquide ionique comme stabilisant

Afin de faciliter l'intégration en pile des catalyseurs préparés, tout en minimisant l'épaisseur des couches actives, il a fallu préparer des catalyseurs présentant des chargements en Pt élevés. Le chargement en Pt visé est de l'ordre de 40% en masse. La synthèse des NPs va donc nécessiter l'utilisation d'un dispersant ou stabilisant qui va entre autre permettre d'améliorer l'affinité entre les sels métalliques et la surface des CNTs et ainsi faciliter la dispersion des NPs à leur surface. Comme expliqué dans le paragraphe précédent, des sels d'ammonium à longues chaînes carbonées peuvent jouer ce rôle [18,19]. Cependant, dans notre cas, l'utilisation d'un sel d'ammonium ne s'est pas révélée être un moyen efficace pour obtenir de bonnes distributions des NPs synthétisées en surface des CNTs (voir partie III.3.1). Les liquides ioniques sont des composés qui permettent de stabiliser des NPs métalliques de façon très efficace [20].

Les LIs sont des sels ayant des températures de fusion inférieures à 100 °C. Ils sont souvent considérés comme de bonnes alternatives aux solvants traditionnels du fait de leur très faible tension de vapeur, de leurs hautes densités de charges, de leurs constantes diélectriques et de leurs grandes polarités. Dans le cas de la synthèse de NPs, il est intéressant de noter qu'un LI peut être considéré comme un réseau tridimensionnel de macromolécules liées par des liaisons hydrogènes [21]. Ce réseau va créer les conditions électrostatiques et stériques qui vont permettre la stabilisation des NPs métalliques. Dans ce contexte, les imidazolium sont des LIs très largement utilisés pour stabiliser des NPs métalliques (Figure III-4).

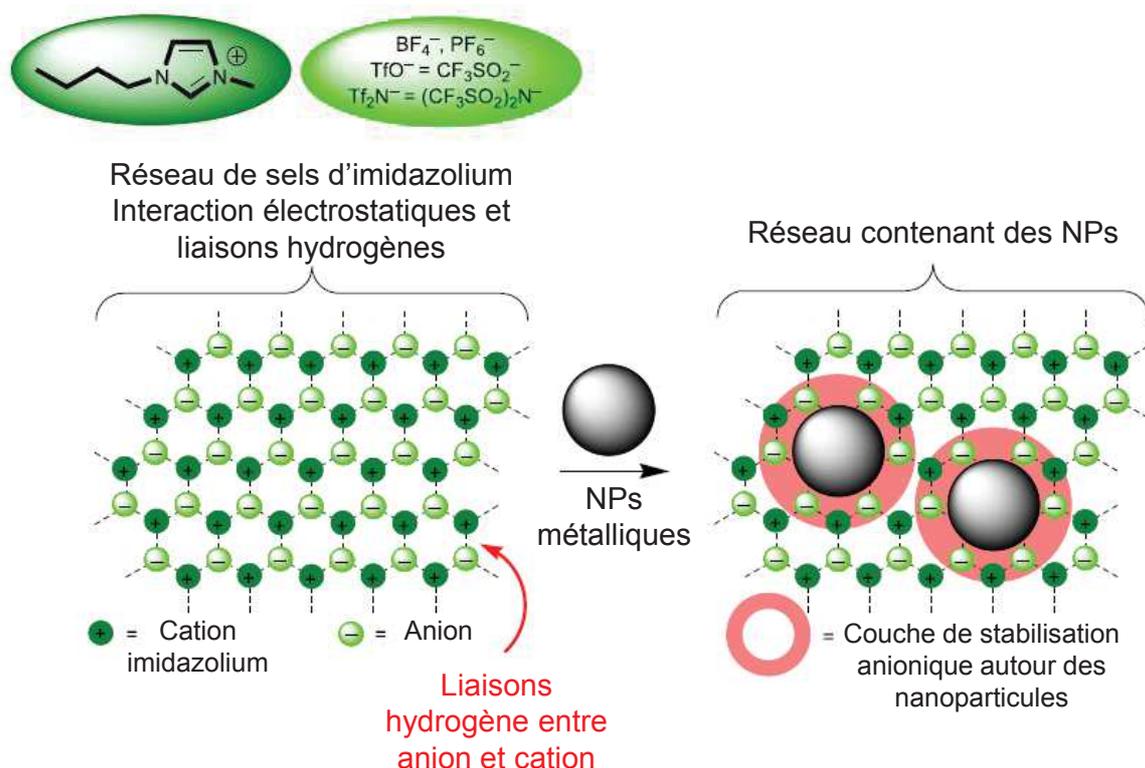


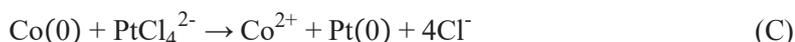
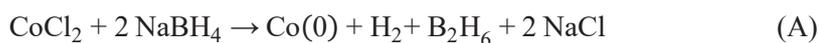
Figure III-4 – Représentation schématique en deux dimensions d'un réseau formé d'un liquide ionique 1,3-dialkyl-imidazolium et stabilisation de NPs métalliques par des interactions électrostatiques et des liaisons hydrogènes dans le réseau. Adapté de [21].

De plus, si l'utilisation d'un LI de type imidazolium est particulièrement intéressante pour la stabilisation de NPs supportées sur CNTs, c'est aussi du fait des bonnes interactions entre ces LIs et les CNTs. Wang *et coll.* ont notamment démontré que les fortes constantes diélectriques des sels d'imidazolium permettaient de créer de fortes interactions π - π avec des CNTs mono-parois, expliquant ainsi l'affinité avec de ces CNTs avec les LIs [22,23]. Des interactions de type cation- π ou de Van der Waals ont aussi été proposées [24].

Pour conclure cette introduction, il est important de noter que si la technique de synthèse choisie a déjà été décrite, des modifications ont été apportées, notamment l'utilisation d'un LI comme stabilisant, qui vont être développées dans ce chapitre.

III.2 Synthèse des catalyseurs supportés sur nanotubes de carbone

La synthèse des NPs bimétalliques se fait en deux étapes. En prenant l'exemple du cobalt, le sel de chlorure de cobalt, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, est dans un premier temps réduit à l'aide de borohydrure de sodium (Equations III-1 A et B) en présence des CNTs. La réduction se fait dans l'éthanol préalablement dégazé, afin d'éviter la présence d'oxygène pendant la synthèse. La quantité de cobalt est choisie pour obtenir un chargement en cobalt de 60 % en masse à la fin de la première étape de réduction. Après cette réduction, l'excès d'agent réducteur est hydrolysé par ajout d'eau distillée. Enfin, un sel de tétrachlorure de platine, K_2PtCl_4 , est ajouté au milieu réactionnel. Cette seconde étape se fait dans un mélange eau/éthanol. Le dépôt du Pt se fait donc par échange galvanique : cette réaction a lieu entre les deux couples redox $\text{Co}^{2+}(\text{II})/\text{Co}(0)$ et $\text{PtCl}_4^{2-}(\text{II})/\text{Pt}(0)$ (Equation III-1 C). Du fait du potentiel d'oxydoréduction des deux couples, la réaction aura lieu spontanément. Le cobalt préalablement réduit au cours de la première étape joue le rôle de réducteur et fournira les électrons nécessaires à la réduction des ions PtCl_4^{2-} tandis que les ions Co^{2+} formés seront dissous en solution. Après un temps d'agitation suffisant pour permettre la réduction du Pt, le mélange réactionnel est filtré et le catalyseur **PtCo/CNTs** ainsi obtenu est lavé puis séché. L'Equation 2 récapitule le schéma de synthèse. Le stabilisant est ajouté lors de la mise en contact des CNTs et du $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



Équation III-1 – (A) Réduction du chlorure de cobalt par le borohydrure de sodium. (B) Réaction du diborane et de l'éthanol (solvant) pour donner de l'hydrogène et du triéthylborate. (C) Echange galvanique entre le cobalt et le sel de platine.



Équation III-2 – Schéma de la synthèse des NPs bimétalliques supportées sur CNTs.

III.2.1 Choix du stabilisant

Le premier dispersant testé fut le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB), ou bromure de hexadécyltriméthyl ammonium (Figure III-6 B). Le catalyseur **PtCo/A20E10-CTAB** est ainsi préparé avec du CTAB. Lors de la première étape de la synthèse, le sel d'ammonium est dissout avec le sel de cobalt avant d'être ajouté dans le réacteur contenant les N-CNTs, **A20E10**. La Figure III-5 A montre une micrographie MET de l'échantillon **PtCo/A20E10-CTAB**. Le sel d'ammonium permet d'obtenir des NPs de petites tailles avec un diamètre moyen de $1,90 \pm 0,77$ nm. L'effet du sel d'ammonium pour la stabilisation des NPs est donc retrouvé [25]. Cependant, la distribution des NPs à la surface des N-CNTs n'est pas homogène. En effet, si certaines zones semblent relativement chargées en NPs, notamment là où les CNTs se superposent, seules quelques NPs sont observables sur les parois des CNTs. Le dosage des différents éléments a été effectué par ICP. L'échantillon contient 15,3 % de Co et 30,5 % de Pt en masse.

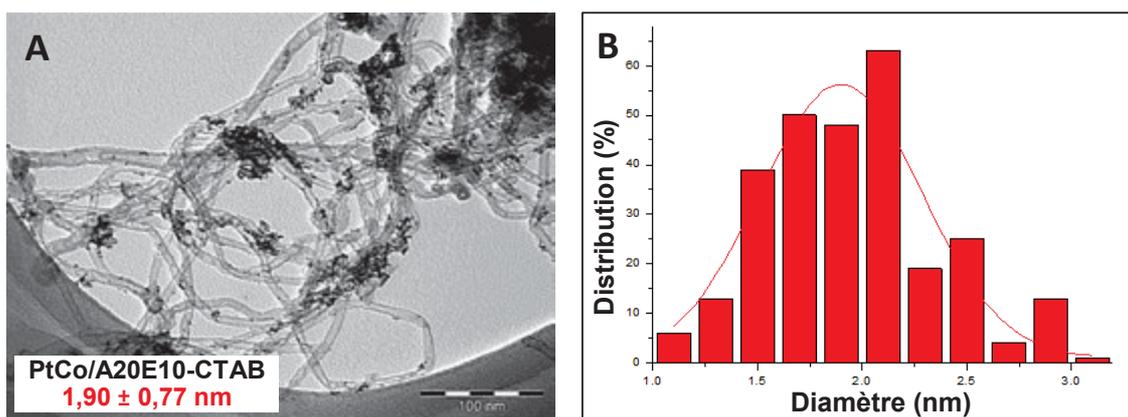


Figure III-5 – (A) Micrographie TEM de l'échantillon **PtCo/A20E10-CTAB** (Barre échelle à 100 nm). (B) Diagramme de distribution des tailles des NPs de l'échantillon **PtCo/A20E10-CTAB**.

Devant ces observations, le protocole de synthèse a été modifié afin de remplacer le CTAB par un LI, le 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ou [bmim][Tf₂N] (Figure III-6 A). L'anion Tf₂N⁻ permet une faible viscosité et une bonne dispersion dans des solvants polaires. Après avoir été dégazé pour retirer les traces d'oxygène dissous dans le LI, celui-ci est placé dans le milieu réactionnel avec le chlorure de cobalt en présence des CNTs. Un rapport 1/1 en masse LI/CNT a été choisi. Le reste du protocole de synthèse est lui inchangé.

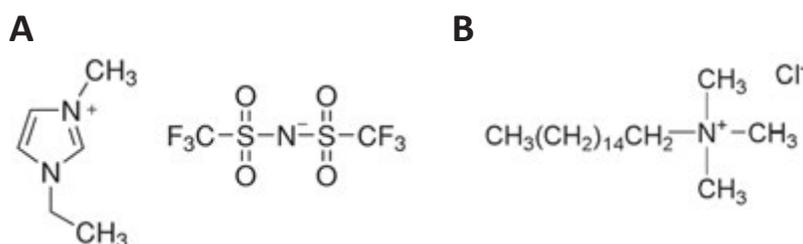


Figure III-6 – (A) 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide ou [bmim][Tf₂N] et (B) bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB)..

L'échantillon **PtCo/A20E10** est ainsi obtenu. La Figure III-7 A montre une micrographie MET de cet échantillon. L'observation MET de l'échantillon démontre l'efficacité du LI comme stabilisant et comme dispersant des NPs. Les NPs obtenues ont une taille moyenne de $1,86 \pm 0,94$ nm, valeur légèrement inférieure à celle obtenue avec le CTAB. De plus, la distribution des NPs sur les parois des CNTs a été très nettement améliorée, avec un très grand nombre de NPs supportées sur les CNTs et surtout une répartition uniforme des NPs dans l'échantillon. La bonne interaction entre l'imidazolium et les CNTs permettrait donc d'obtenir une distribution plus uniforme des NPs [26]. De plus, les dosages des métaux ont montrés que le chargement final en Pt pour **PtCo/A20E10** était de 36,5 % en masse (Tableau III-1), pour un chargement visé de 50%. Cette valeur est supérieure à la valeur obtenue avec le CTAB (15,3 % de Co et 30,5 % de Pt en masse).

Du fait de l'efficacité du [bmim][Tf₂N] pour stabiliser et disperser les NPs métalliques, ce LI a été choisi pour la synthèse de l'ensemble des catalyseurs qui vont être présenté dans la suite de ce chapitre.

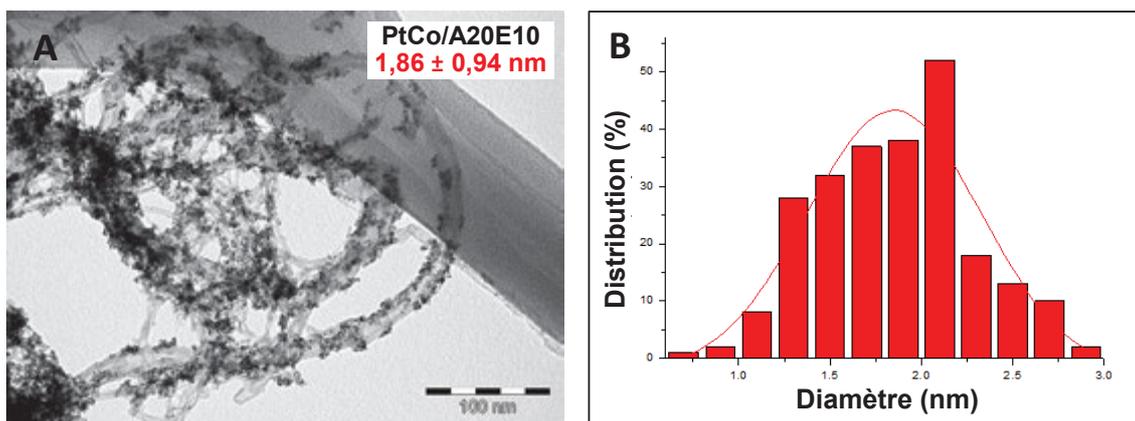
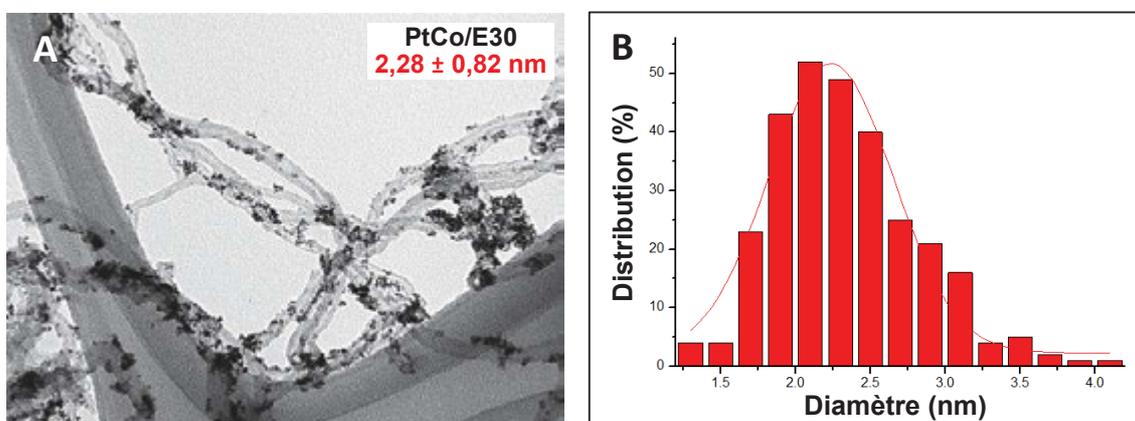
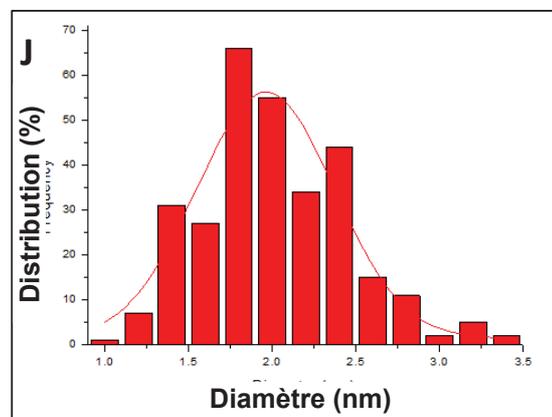
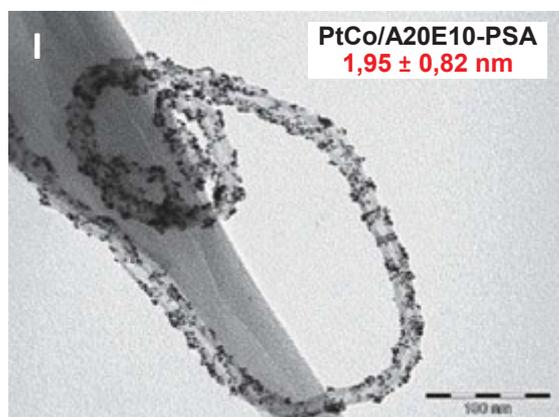
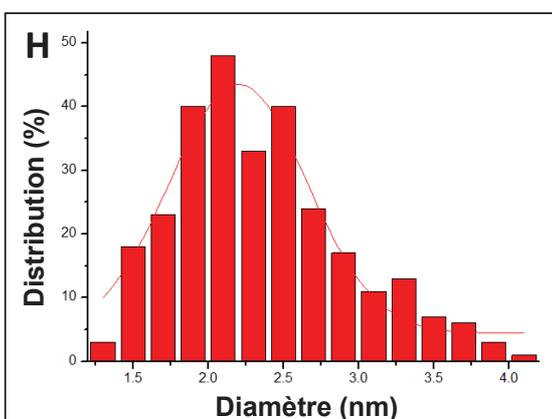
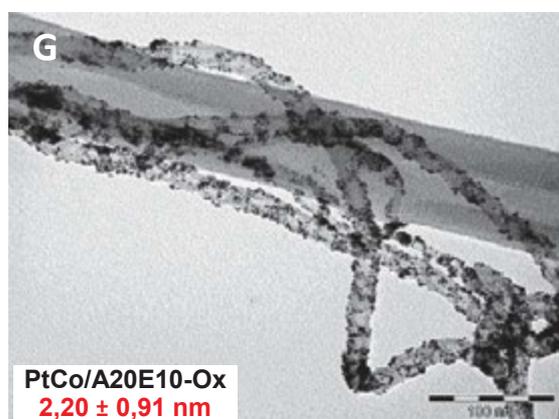
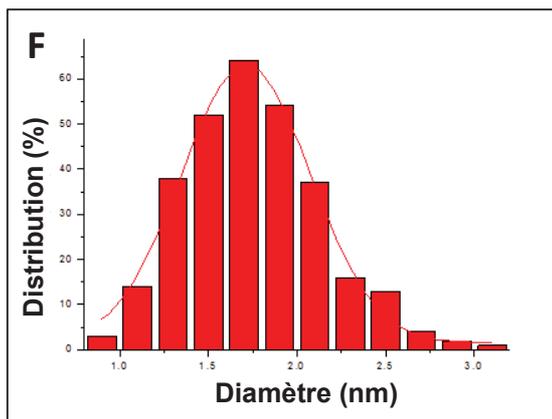
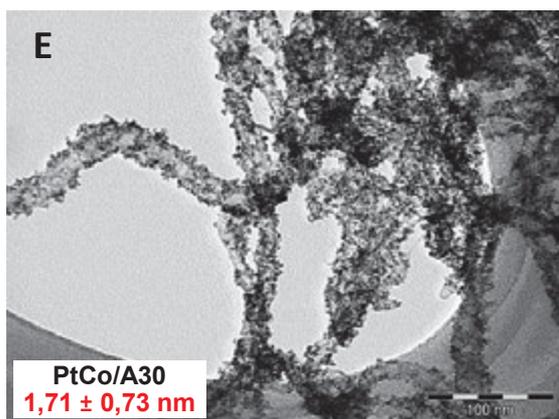
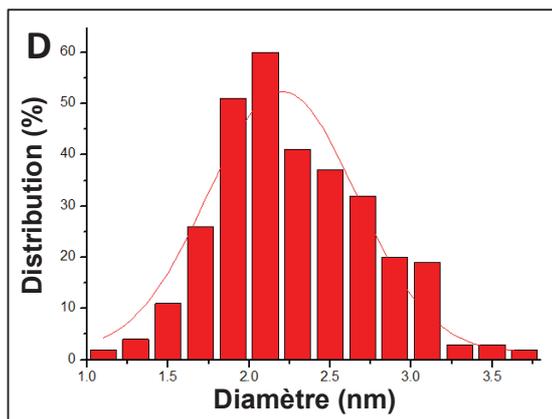
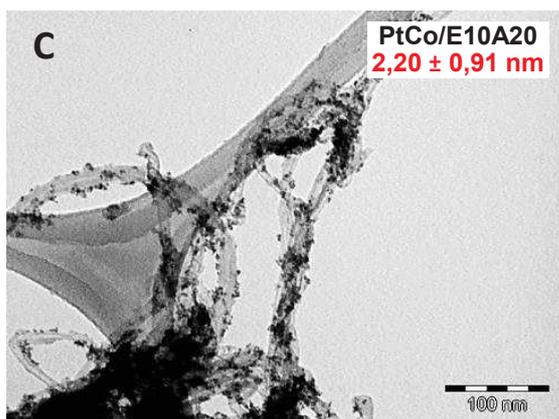


Figure III-7 – (A) Micrographie TEM de l'échantillon **PtCo/A20E10** (Barre échelle à 100 nm).
(B) Diagramme de distribution des tailles de NPs pour l'échantillon **PtCo/A20E10**.

III.2.2 Synthèse de catalyseurs PtCo supportés sur nanotubes de carbone

Comme expliqué dans le Chapitre II, l'ensemble des CNTs synthétisés ou traités ont des compositions et des chimies de surface différentes. Il va être intéressant d'évaluer l'effet du support sur la formation et la distribution des NPs pour une même synthèse. Les CNTs **E30**, **E10A20**, **A20E10** (déjà présenté dans la partie III.2.1), **A30**, **A20E10-Ox**, **A20E10-PSA**, **A20E10-HT**, **A30-HT** et **E3T27** ont été utilisés pour supporter des NPs bimétalliques PtCo. La première chose à remarquer est que des différences notables peuvent être mis en évidence entre les échantillons par simple observation en microscopie MET (Figure III-8). Notamment, la quantité d'azote dans le support carboné a un effet direct sur la distribution des NPs sur les parois des CNTs. Il est démontré que l'augmentation de la quantité d'azote permet d'augmenter la quantité de fonctions chimiques à la surface des CNTs [27]. Ces fonctions peuvent être plus réactives et vont permettre la nucléation des NPs. Ainsi, le taux de recouvrement en NPs de la surface des CNTs est plus important pour les N-CNTs et les S-CNTs. Les traitements chimiques effectués sur **A20E10** ne semblent pas modifier significativement le dépôt des NPs, tandis que les traitements thermiques effectués sur **A20E10** et **A30** ont une influence notable. En effet, une moins bonne distribution des NPs est observée pour les catalyseurs **PtCo/A20E10-HT** et **PtCo/A30-HT**, comparé respectivement aux catalyseurs **PtCo/A20E10** et **PtCo/A30**.





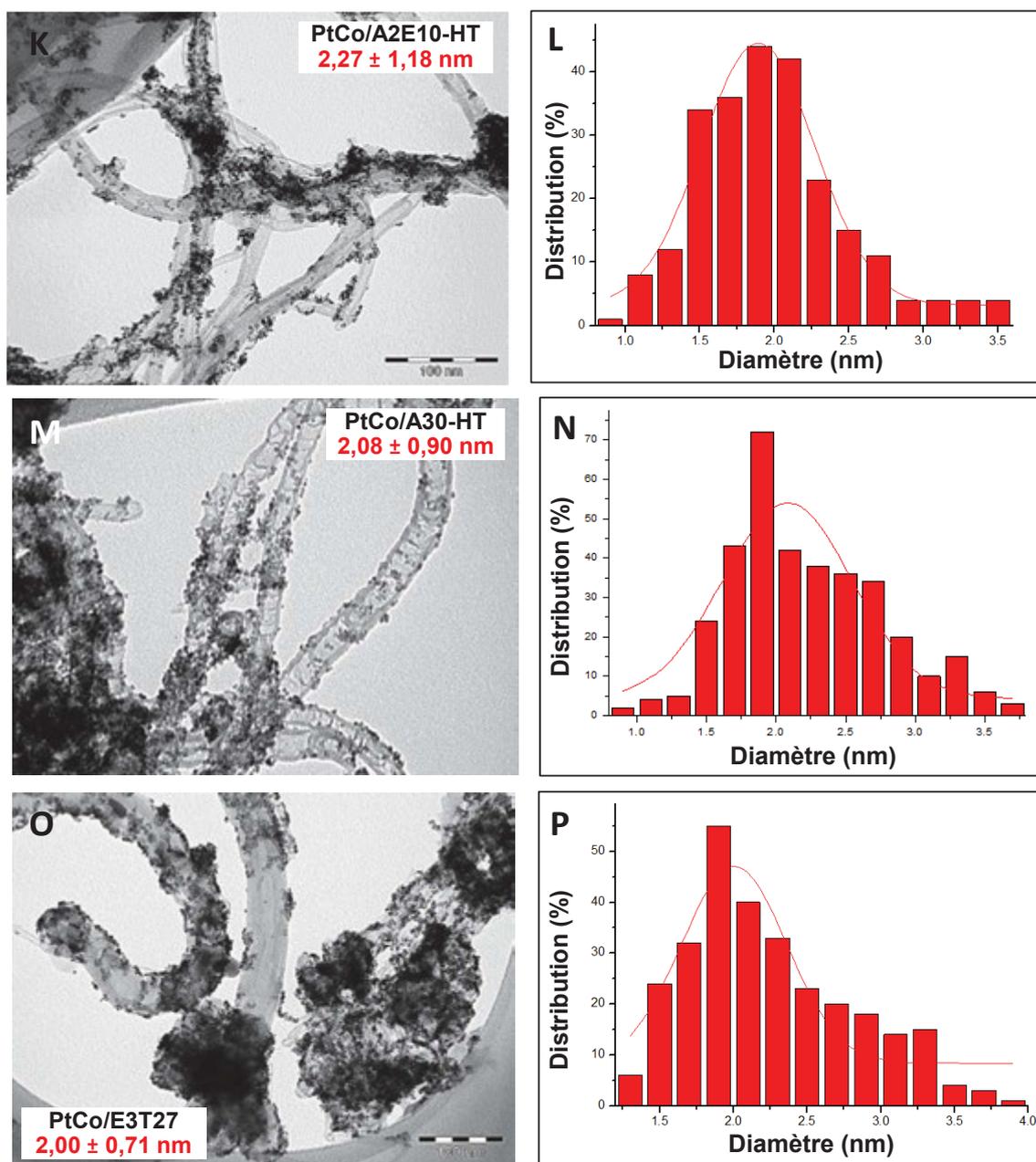


Figure III-8 – Micrographies TEM des échantillons : (A) PtCo/E30 (C) PtCo/E10A20, (E) PtCo/A30, (G) PtCo/A20E10-ox, (I) PtCo/A20E10-PSA, (K) PtCo/A20E10-HT, (M) PtCo/A30-HT et (O) PtCo/E3T27 (Barre échelle à 100 nm). Diagramme de distribution des tailles de NPs des échantillons : (B) PtCo/E30 (D) PtCo/E10A20, (F) PtCo/A30, (H) PtCo/A20E10-ox, (J) PtCo/A20E10-PSA, (L) PtCo/A20E10-HT, (N) PtCo/A30-HT et (P) PtCo/E3T27.

L'autre différence notable entre les catalyseurs préparés avec différents supports est la taille des NPs. Pour chacun des échantillons, le diamètre des NPs a été mesuré directement sur les images MET (moyenne sur 300 NPs). Les NPs avec le diamètre moyen le plus important sont obtenus pour E30 et celles avec le diamètre moyen le moins important pour A30. Effectivement, il existe une corrélation entre la taille des NPs et la quantité d'azote dans les CNTs [28,29]. La Figure III-9 représente l'évolution du diamètre des NPs en fonction de la quantité d'azote dans les CNTs : plus la quantité d'azote est importante plus les NPs ont une petite taille. Tous les échantillons suivent cette tendance sauf A20E10-HT et A30-

HT. Le traitement thermique a donc un effet sur l'homogénéité du dépôt des NPs et leurs tailles. Pour expliquer ce phénomène, il faut se rappeler que la composition chimique du support carboné a une influence sur le dépôt des NPs [30]. En effet, l'oxydation de CNTs permet en général la formation de groupements carboxyliques, lactones ou anhydrides d'acides qui servent ensuite de point d'ancrage pour les NPs [31,32]. Le traitement thermique qui a conduit à l'obtention d'**A20E10-HT** et **A30-HT** a provoqué une nette diminution de la quantité d'oxygène et d'azote dans ces échantillons. La diminution du nombre de sites d'ancrages explique la moins bonne homogénéité et la plus grande taille des NPs supportées sur ces CNTs traités thermiquement. Pour **PtCo/E3T27**, le diamètre des NPs est de $2,00 \pm 0,71$ nm. Le dopage au soufre diminue aussi la taille des NPs comparé aux CNTs non dopés. Le Tableau III-1 récapitule la taille des NPs pour les différents catalyseurs PtCo/CNTs. Ce Tableau III-1 récapitule également les chargements en métaux obtenus par dosage ICP. A noter que pour l'ensemble des échantillons, le chargement visé en cobalt est de 9 % en Co et 50 % en Pt.

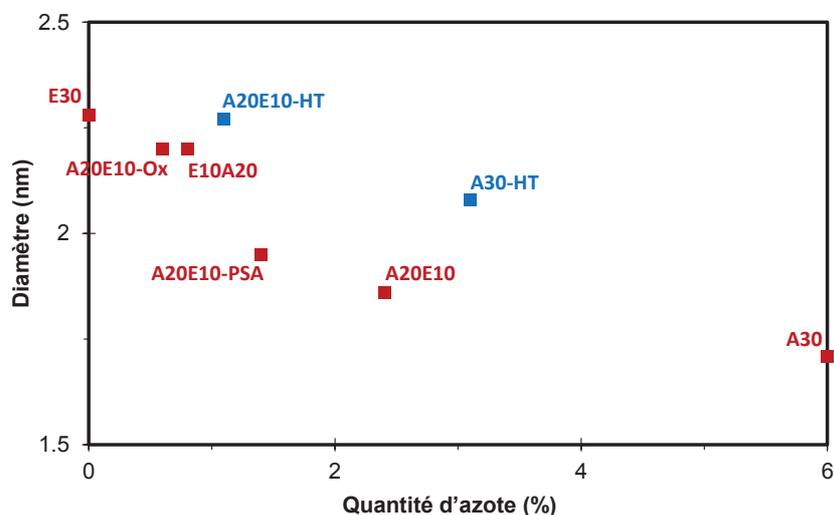


Figure III-9 – Evolution du diamètre des NPs pour les catalyseurs PtCo/CNTs en fonction de la quantité d'azote dans le support carboné. (N-CNTs non traités thermiquement en rouge et N-CNTs traités thermiquement en bleu).

Si l'on considère maintenant le rôle possible du LI sur la taille et la distribution des NPs, en essayant de le corrélérer à l'interaction LI-CNT ; il semble qu'il soit moins important que l'interaction NP-CNT. En effet, ce LI hydrophobe devrait être en meilleure interaction avec des CNTs hydrophobes. Un article récent propose, sur la base d'études RMN, une interaction moins forte pour des LI hydrophobes avec des N-CNT qu'avec des CNTs non dopés [24]. Ainsi, le fait que les NPs les plus grosses et les moins bien distribuées sur la surface soient obtenues sur **E30**, pour lequel l'interaction LI-CNT doit être la meilleure, et que les NPs les plus petites et les mieux dispersées soient obtenues sur **A30**, suggère une influence limitée de l'interaction LI-CNT. Il faut néanmoins noter que l'utilisation du LI est indispensable à la préparation de ces matériaux. En effet, nous avons indépendamment vérifié que sans LI, seuls de très faibles chargements en métal étaient obtenus. Ces résultats peuvent être rationalisés comme suit. Lors de l'imprégnation du Co la présence du LI est indispensable pour un bon recouvrement du tube. Cette bonne

dispersion du Co doit permettre *in fine* une bonne distribution des NPs PtCo. Puis, lors des étapes de lavage du catalyseur le LI est éliminé. Le LI n'aura donc pas de rôle lors de l'intégration du catalyseur final dans la pile. Toutes les analyses effectuées sur nos catalyseurs (analyses élémentaires, XPS) vont dans ce sens. Sur le support **E30**, les NPs ont alors moins de point d'ancrage et vont se concentrer sur les zones inter-tubes. Sur les supports comprenant des groupes d'accroches (azotés, soufrés ou oxygénés), les nanoparticules sont stabilisées par ces groupes. Plus la concentration en groupes d'ancrages de surface est importante, mieux les NPs sont distribuées en surface des CNTs.

Tableau III-1 – Récapitulatif des diamètres de NPs et des chargements massiques en métaux pour les différents catalyseurs PtCo/CNTs.

Echantillon	N (%)	S(%)	Diamètre TEM (nm)	Co (%) ICP	Pt (%) ICP
PtCo/E30	0	-	2,28 ± 0,82	12,5	33,5
PtCo/E10A20	0,8	-	2,20 ± 0,91	13,9	29,5
PtCo/A20E10	2,3	-	1,86 ± 0,94	15,1	36,1
PtCo/A30	6,1	-	1,71 ± 0,73	15,4	41,5
PtCo/A20E10-HT	1,1	-	2,27 ± 1,18	14,3	34,2
PtCo/A30-HT	3,1	-	2,08 ± 0,90	7,9	40,2
PtCo/A20E10-Ox	0,6	-	2,20 ± 0,91	13,6	30,8
PtCo/A20E10-PSA	1,4	1,1	1,95 ± 0,82	4,2	43,4
PtCo/E3T27	-	7,7	2,00 ± 0,71	15,4	33,0
PtCo/A20E10-CTAB	2,3	-	1,90 ± 0,77	15,3	30,5

En ce qui concerne le chargement en métaux des catalyseurs, la première chose à noter est que le chargement en Co est très nettement supérieur au chargement théorique visé. Etant donné les importants écarts, la principale hypothèse que nous pouvons émettre est la présence de Co résiduel dans le catalyseur (voir partie III.3.1). Malgré l'utilisation du même protocole de synthèse, il existe une disparité pour le chargement en métaux entre les supports carbonés. L'augmentation du nombre de site d'adsorption à la surface des CNTs, du fait en particulier de la présence d'azote, va permettre une adsorption plus importante des espèces métalliques [33]. Cela explique pourquoi les plus forts chargements sont obtenus pour les CNTs présentant la plus grande quantité d'azote ou le plus haut taux de fonctionnalisation (**A30**, **A30-HT** et **A20E10-PSA**). Le faible chargement obtenu pour **A20E10-Ox** démontre qu'il ne s'agit pas uniquement d'une question de nombre de sites d'adsorption mais aussi de la manière dont le milieu réactionnel réagit avec le support carboné [34].

Pour conclure, ces synthèses ont démontré qu'il existait une influence notable du support carboné sur le dépôt des NPs. Les supports contenant le plus grand nombre de sites d'ancrages permettent d'obtenir de petites NPs uniformément distribuées sur les parois des CNTs. Les catalyseurs offrant le meilleur

compromis en termes de chargement en Pt et de tailles de particules sont **PtCo/A30**, **PtCo/A30-HT** et **PtCo/A20E10-PSA**.

III.2.3 Synthèse de catalyseurs PtNi supportés sur nanotubes de carbone

Outre l'influence du support carboné sur la synthèse des NPs, l'influence du métal de transition a elle aussi été évaluée en remplaçant le cobalt par du nickel. Pour la synthèse des catalyseurs PtNi/CNTs, le protocole reste inchangé, seul le sel de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est remplacé par le sel équivalent en Ni, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Cette fois-ci, les couples utilisés pour l'échange galvanique sont $\text{Ni}^{2+}(\text{II})/\text{Ni}(0)$ ($E^\circ = -0,257 \text{ V/RHE}$) et $\text{PtCl}_4^{2-}(\text{II})/\text{Pt}(0)$ ($E^\circ = 0,67 \text{ V/RHE}$). Les Equations III-3 et III-4 récapitulent la synthèse avec le sel de Ni.

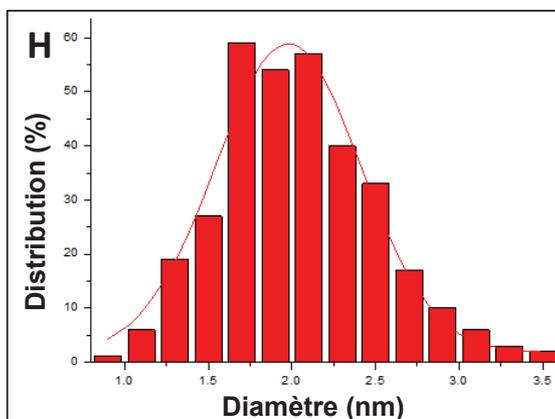
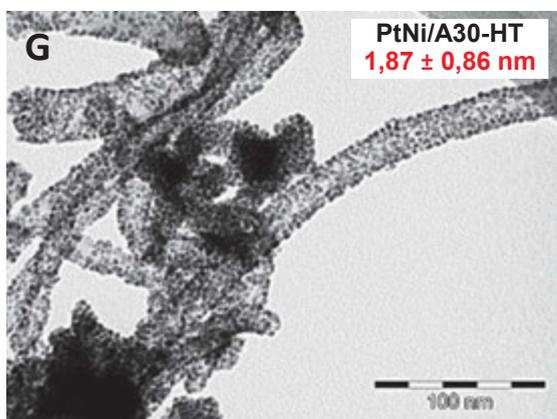
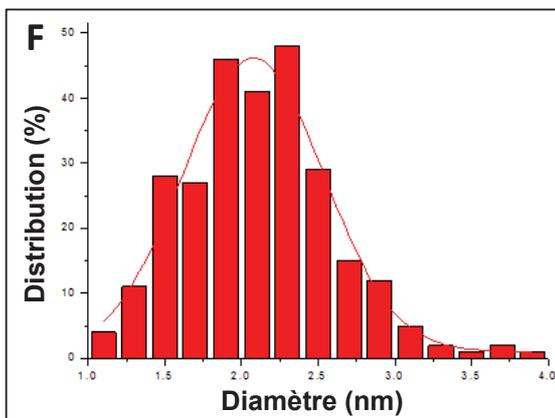
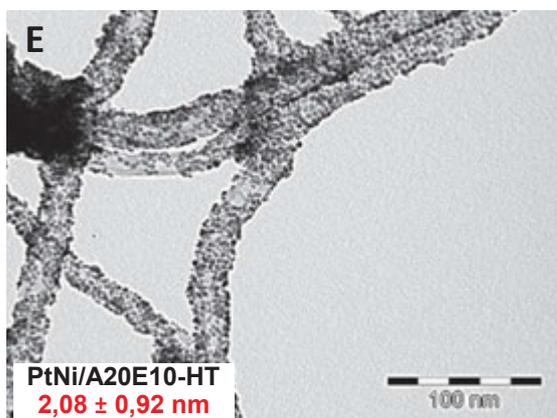
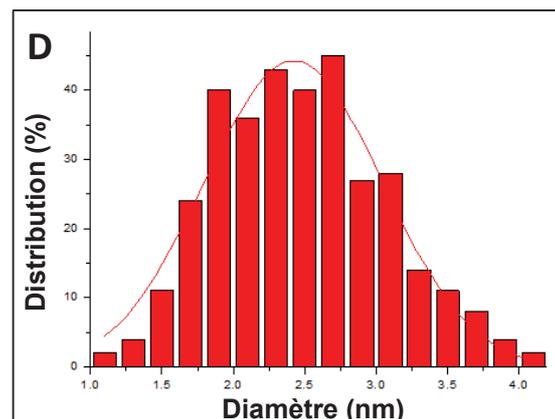
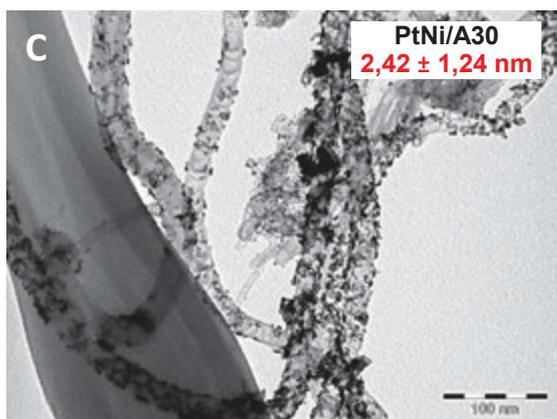
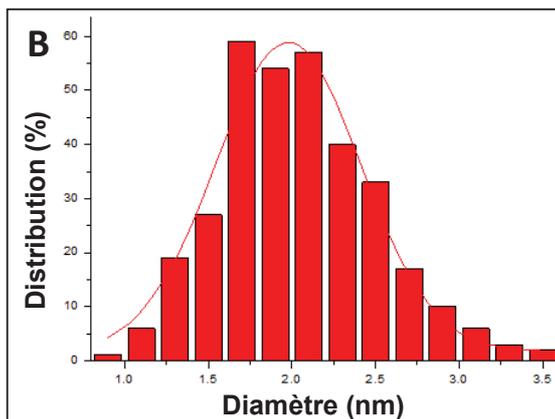
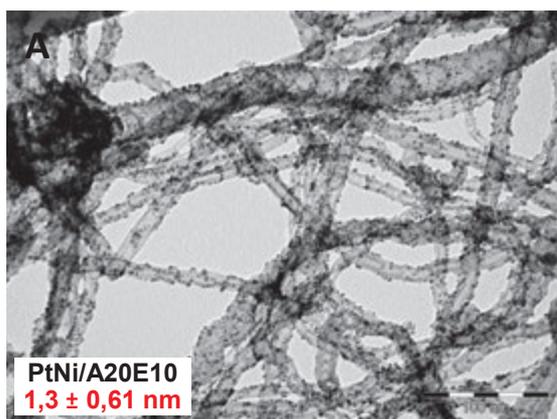


Équations III-3 – (A) Réduction du chlorure de nickel par le borohydrure de sodium. (B) Réaction du diborane et de l'éthanol (solvant) pour donner de l'hydrogène et du triéthylborate. (C) Echange galvanique entre le nickel et le sel de platine.



Équation III-4 – Représentation schématique de la synthèse des NPs bimétalliques PtNi supportées sur CNTs.

La Figure III-10 et le Tableau III-2 récapitulent les résultats obtenus. Les chargements visés en métaux sont 9% de Ni et 50% (même ratio massique visé que pour les catalyseurs PtCo/CNTs). La première chose à noter est que pour l'ensemble des catalyseurs PtNi/CNTs préparés, la distribution des NPs est très uniforme. En effet, quel que soit le support, les parois des CNTs sont recouvertes par de petites NPs d'environ 2 nm de diamètre. La discrimination des différents supports est beaucoup plus difficile qu'avec les catalyseurs PtCo/CNTs. Seul le catalyseur **PtNi/A30** semble posséder une distribution de NPs légèrement moins homogène. La distribution des NPs est donc meilleure pour **PtNi/A30-HT** que pour **PtNi/A30**. Ce résultat est exactement le contraire de celui obtenu pour les catalyseurs PtCo. L'homogénéité du dépôt des NPs ne se résume donc pas uniquement à la présence de sites d'ancrages sur le support carboné. Il semblerait que le processus le plus influent soit l'affinité du précurseur métallique avec la surface des CNTs, qui dans notre cas doit être recouverte par le LI. La distribution des NPs après la synthèse sera d'autant meilleure que l'adsorption du précurseur métallique est bonne. Cela explique pourquoi l'ensemble des catalyseurs PtNi semblent plus homogène que les catalyseurs PtCo. Nous observons la même tendance pour les catalyseurs PtNi que pour les catalyseurs PtCo, à savoir que la quantité finale de Ni est plus importante que les valeurs attendues.



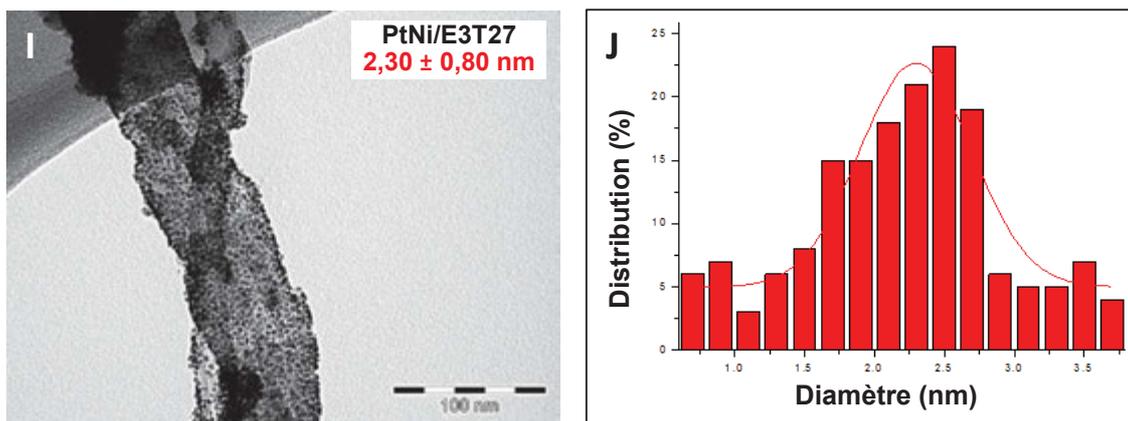


Figure III-10 – Micrographies TEM des échantillons : (A) PtNi/A20E10 (C) PtNi/A30, (E) PtNi/A20E10-HT, (G) PtNi/A30-HT et (I) PtNi/E3T27 (Barre échelle à 100 nm). Diagramme de distribution des tailles de NPs des échantillons : (B) PtNi/A20E10 (D) PtNi/A30, (F) PtNi/A20E10-HT, (H) PtNi/A30-HT et (J) PtNi/E3T27.

Tableau III-2 – Récapitulatifs des diamètres de NPs et des chargements massiques en métaux pour les différents catalyseurs PtNi/CNTs.

Echantillon	N (%)	S (%)	Diamètre TEM (nm)	Ni (%) ICP	Pt (%) ICP
PtNi/A20E10	2,3	-	1,30 ± 0,61	13,7	29,3
PtNi/A30	6,1	-	2,42 ± 1,24	15,3	40,3
PtNi/A20E10-HT	1,1	-	2,08 ± 0,92	14,6	35,9
PtNi/A30-HT	3,1	-	1,87 ± 0,86	18,3	42,3
PtNi/E3T27	-	7,7	2,30 ± 0,80	14,8	23,3

Là encore, il a été émis l’hypothèse que du Ni résiduel est présent sur les nanotubes. La présence de Co et de Ni résiduel fut ensuite mise en évidence par analyse EDX en METHR (voir section III.3.2.1) La valeur obtenue pour PtNi/A30-HT montre que la quantité de Ni résiduel peut être très importante. Les plus hauts chargements en Pt sont obtenus pour PtNi/A30 et PtNi/A30-HT.

Des études théoriques réalisées sur des matériaux carbonés dopés à l’azote montrent que des différences peuvent apparaître au niveau des enthalpies de formation de liaison entre le métal et le support, selon la nature du métal et la manière dont il va se lier au N-CNTs [35,36]. Par exemple, Kattel a étudié les enthalpies de formation de différents métaux de transition selon s’ils se lient à deux atomes de carbone (M-C₂), un atome de carbone et un atome d’azote (M-CN) ou deux atomes d’azote (M-N₂) [35]. Il observe à la fois des différences entre les métaux, mais aussi entre les différentes liaisons pour un même métal, du fait de modifications électroniques des couches de valence. Dans son étude, les énergies de liaison Ni-C ou Ni-N sont plus importantes que pour l’atome de Co. Cela pourrait expliquer les meilleures distributions obtenues avec le nickel. Sa simulation montre aussi que les rapports $\Delta E(M-CN)/\Delta E(M-N_2)$ varient selon si le métal étudié est du Co ou du Ni. Le comportement des deux métaux n’est donc pas

identique pour un site d'ancrage donné. En considérant l'ensemble des sites possibles dans un N-CNTs, il est probable que certains sites favorisent le dépôt de Co tandis que d'autres faciliteront l'ancrage du Ni. La distribution finale de NPs observée pourra donc varier selon la prédominance des sites les plus adaptées et donc selon le support.

Pour conclure, la synthèse des catalyseurs PtNi/CNTs a permis de mettre en évidence l'importance du précurseur métallique lors de la synthèse des NPs. Le nickel permet d'obtenir de très bonnes distributions quel que soit le support dopé utilisé. Les distributions les plus uniformes sont obtenues avec les CNTs traités thermiquement A20E10-HT et A30-HT.

III.2.4 Synthèse des catalyseurs PtCu/A30 et Pt/A30

Pour la synthèse du catalyseur PtCu/A30, le protocole de synthèse a encore une fois été conservé, le sel de cobalt étant remplacé cette fois-ci par du chlorure de cuivre $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La Figure III-11 représente la micrographie MET du catalyseur PtCu/A30 obtenu.

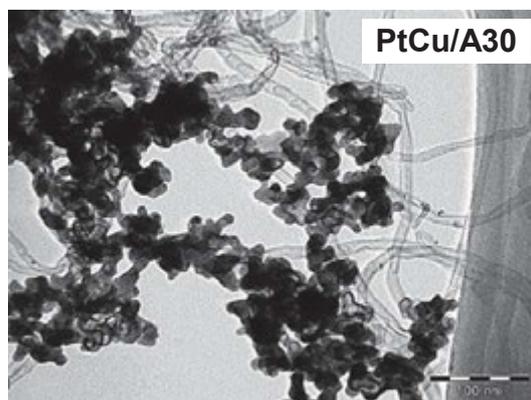


Figure III-11 – Micrographie MET de l'échantillon PtCu/A30 (Barre échelle à 100 nm).

Pour la préparation de l'échantillon Pt/A30, le protocole de synthèse a été légèrement modifié. L'acide hexachloroplatinique $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est dispersé dans l'éthanol en présence des N-CNTs. La réduction se fait par ajout d'une solution de NaBH_4 dans l'éthanol. La Figure III-12 représente la micrographie MET du catalyseur Pt/A30 obtenu.

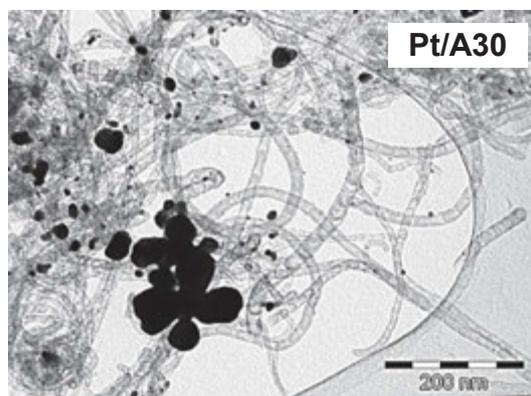


Figure III-12 – Micrographie MET de l'échantillon Pt/A30 (Barre échelle à 200 nm).

Dans les deux cas, ni la taille des NPs ni la distribution du métal sur les CNTs ne sont bonnes. De gros amas se positionnant sur les tubes sont observés et non plus des petites NPs comme pour les catalyseurs PtNi et PtCo. Ces deux essais permettent eux aussi de mettre en évidence l'importance des interactions entre les précurseurs métalliques et le support carboné et/ou le LI lors de la synthèse des NPs. Des études théoriques ont été réalisées pour montrer les différences d'interactions entre les métaux de transition et un feuillet de graphène à l'échelle atomique [37,38]. Nakada *et coll.* ont notamment comparés différents métaux de transitions en calculant l'énergie d'adsorption d'un atome seul sur le graphène selon différents positionnement [39]. Ils démontrent que les énergies d'adsorption pour le cobalt et le nickel sont assez élevées ($\approx 3,5$ eV) et proches tandis qu'elle est un peu plus faible pour le platine ($\approx 2,9$ eV) et beaucoup plus faible pour le cuivre (≈ 1 eV). Une faible énergie de liaison entre le Cu et un graphène dopé azote, par rapport au Co et au Ni, a aussi été mis en évidence [35]. Une moins bonne affinité de Cu pour les N-CNTs explique l'aspect du catalyseur **PtCu/A30** obtenu. En outre si des petites NPs de Pt peuvent être obtenues grâce à l'utilisation de LI comme agent stabilisant [40], dans le cas du cuivre les particules obtenues sont beaucoup plus grosses (> 100 nm) [41]. Dans le cas du catalyseur **Pt/A30**, c'est l'interaction du précurseur avec la surface des CNTs qui ne doit pas être suffisante. En effet, il a été montré que pour obtenir de petites NPs de Pt sur des CNTs en utilisant un LI imidazolium, il est nécessaire que les fonctions imidazolium soit gréffées chimiquement et de façon covalente à la surface des nanotubes [42]. L'aspect du catalyseur **Pt/A30** montre l'importance de l'utilisation de Co ou Ni dans la distribution des NPs pour les catalyseurs PtCo/CNTs et PtNi/CNTs. Si l'ajout d'un métal de transition permet l'amélioration des performances électrochimiques des catalyseurs en général, il permet aussi la dispersion du platine en créant des points de nucléation dans le cas des catalyseurs préparés dans cette étude.

Pour conclure, dans les cas du cobalt et du nickel, le protocole mis en place a permis la synthèse de NPs supportées sur les différents types de CNTs préparés. Dans les deux cas, de petites NPs sont obtenues quel que soit le support utilisé. Cela permet une distribution homogène du platine dans l'ensemble du catalyseur et augmente sa surface active disponible. Ces différentes synthèses ont montré que les meilleurs catalyseurs étaient obtenus avec les CNTs présentant la plus grande quantité de sites d'ancrages à leur surface mais surtout avec les supports carbonés (modifiés par le LI) ayant les meilleures affinités avec les précurseurs métalliques. Ces résultats ont été confirmés avec la préparation des catalyseurs **PtCu/A30** et **Pt/A30**. L'utilisation d'un sel de Cu ou d'un sel de Pt (sans Co ou Ni) ne permet pas d'obtenir des petites NPs bien dispersées et montre l'importance des interactions entre le précurseur métallique et la surface des CNTs (modifiée par le LI) dans la synthèse des catalyseurs. Les catalyseurs **PtCo/A30** et **PtNi/A30-HT** ont été caractérisés de façon plus fine afin d'obtenir des informations sur le mécanisme de croissance des NPs.

III.3 Caractérisation des catalyseurs PtCo/A30 et PtNi/A30-HT

Afin de caractériser de façon plus précise les NPs synthétisées au cours de ces travaux, des analyses complémentaires ont été réalisées sur les catalyseurs **PtCo/A30** et **PtNi/A30-HT**. Si ces deux catalyseurs

ont été choisis, c'est qu'ils sont ceux qui ont montré les meilleures performances d'un point de vue électrochimique (ces performances seront présentées dans le Chapitre IV). Ces analyses structurales ont notamment pour objectif de mieux comprendre la synthèse des NPs en étudiant leur composition finale et leur structure.

III.3.1 Catalyseur PtCo/A30

III.3.1.1 Microscopie électronique à transmission haute résolution

Si l'ensemble des catalyseurs synthétisés ont été observé au MET, le faible grandissement de l'appareil utilisé en routine ne permet pas d'obtenir des informations précises sur les NPs. L'utilisation du METHR permet une meilleure visualisation des NPs. La Figure III-13 présente des micrographies METHR du catalyseur PtCo/A30. Les analyses en haute résolution permettent tout d'abord de constater que le LI a bien été éliminé lors des étapes de lavage du catalyseur. L'observation METHR ne permet pas de mettre en évidence la structuration cœur-coquille pour les NPs PtCo. A l'aide de la transformée inverse de Fourier, une distance inter-planaire de 0,22 nm est calculé pour les NPs PtCo analysées (Figure III-14). Cette distance est légèrement plus petite que la distance obtenue généralement pour du Pt(111) à 0,23 nm [43]. Ce genre de contraction dans la maille du Pt est généralement observé dans le cas d'alliage PtCo à cause du rayon atomique plus faible du cobalt.

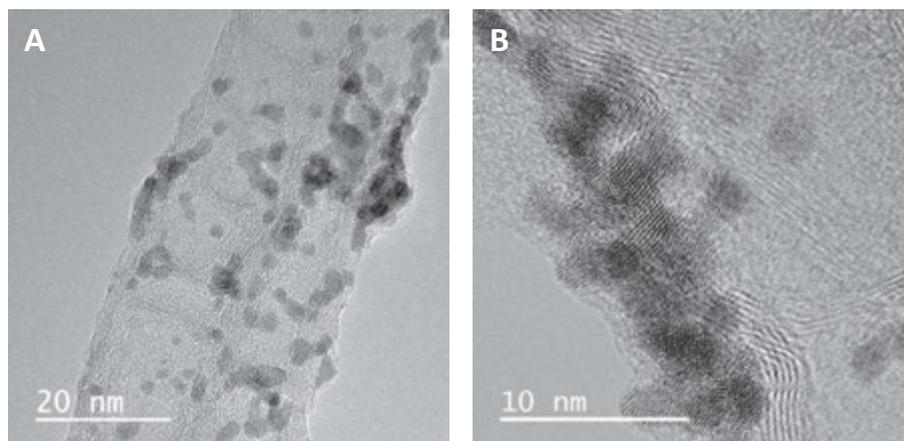


Figure III-13 – (A) Micrographies METHR du catalyseur PtCo/A30.

L'analyse EDX montre effectivement la présence de Co et de Pt dans les NPs. L'analyse chimique haute résolution montre la présence d'une composition atomique du type Pt₃Co (Figure III-14 D). Des zones plus sombres sont également observables sur les N-CNTs et l'analyse chimique de ces zones y montre la présence de Co. La présence de Co résiduel dans l'échantillon a été confirmée par comparaison avec l'analyse d'une zone étendue (Figure III-14 C et F). La différence de composition avec celle des NPs démontre la présence de Co en dehors des NPs. Ce cobalt se trouve sous la forme d'atomes isolés et/ou de clusters de quelques atomes (encadré 7 de la Figure III-14).

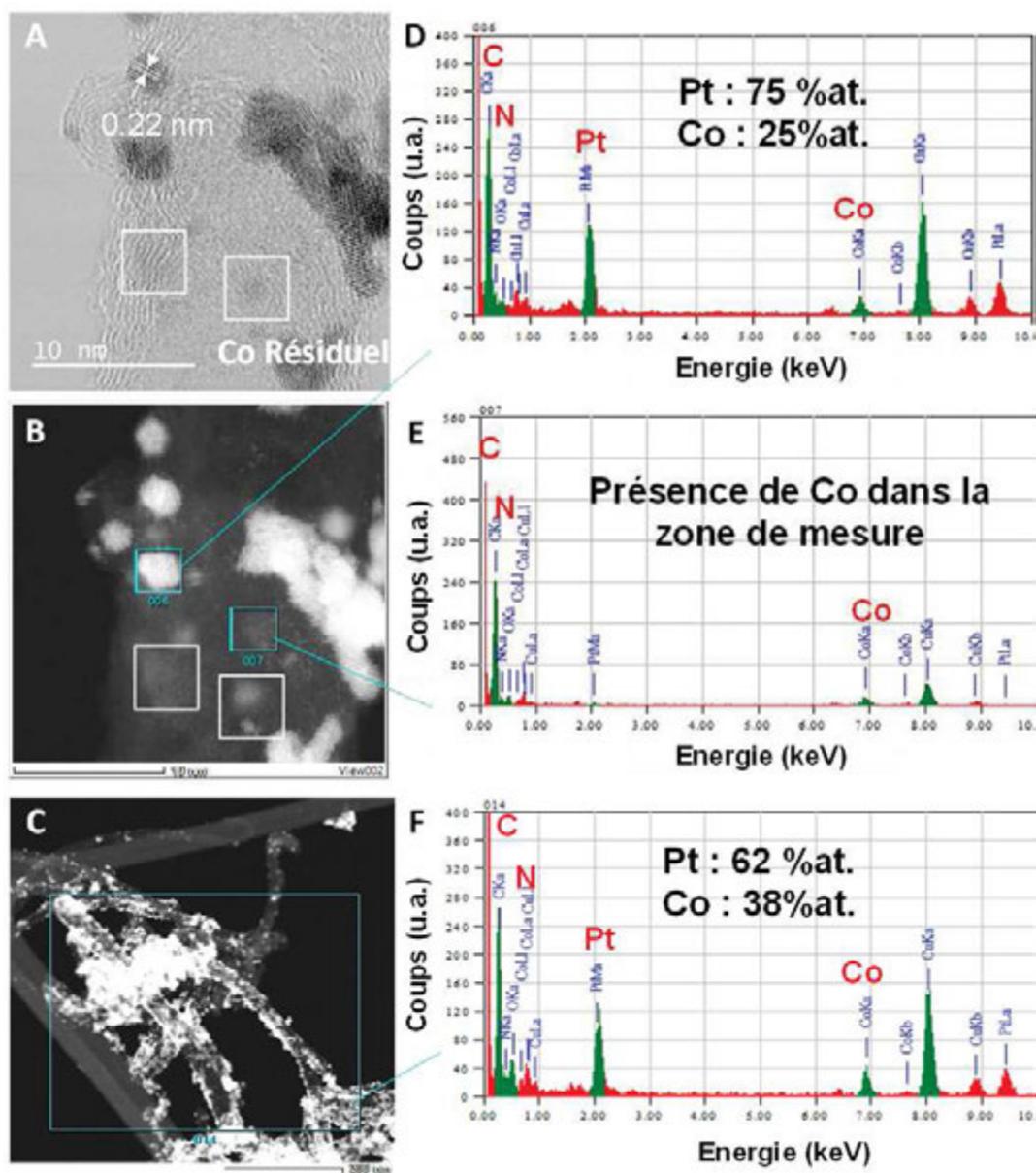


Figure III-14 – (A) Micrographies METHR du catalyseur PtCo/A30. (B et C) Imagerie chimique haute résolution en mode STEM avec détecteur annulaire à fond noir (HAADF) de différentes zones du catalyseur PtCo/A30. (D,E et F) Spectres EDX des zones sélectionnées.

Afin de mieux comprendre la structure du catalyseur PtCo/A30, des analyses METHR ainsi que des analyses chimiques hautes résolutions du produit correspondant à la première étape de la synthèse ont alors été réalisées. Pour cela, l'échantillon Co/A30 est obtenu en arrêtant la synthèse après la réduction du sel de cobalt. La Figure III-15 présente les résultats des analyses METHR pour l'échantillon Co/A30. La première observation à faire est que malgré le chargement en Co important (52 % en masse), l'échantillon Co/A30 ne contient pas de NPs à la surface des N-CNTs. La présence de Co est cependant vérifiée par analyse EDX mais il ne se trouve pas sous forme cristallisée dans l'échantillon. La Figure III-15 B montre la présence de Co sous forme atomique dispersé sur les parois des N-CNTs, tandis que la Figure III-15 D met en évidence la présence d'îlots de Co non cristallisé. Devant ces observations et l'absence de NPs dans l'échantillon Co/A30, il est possible de conclure sur la structure du catalyseur

PtCo/A30. En effet, en l'absence de NPs de Co lors de l'échange galvanique, il est plus probable que les NPs obtenues lors de la synthèse soit des alliages de type Pt₃Co.

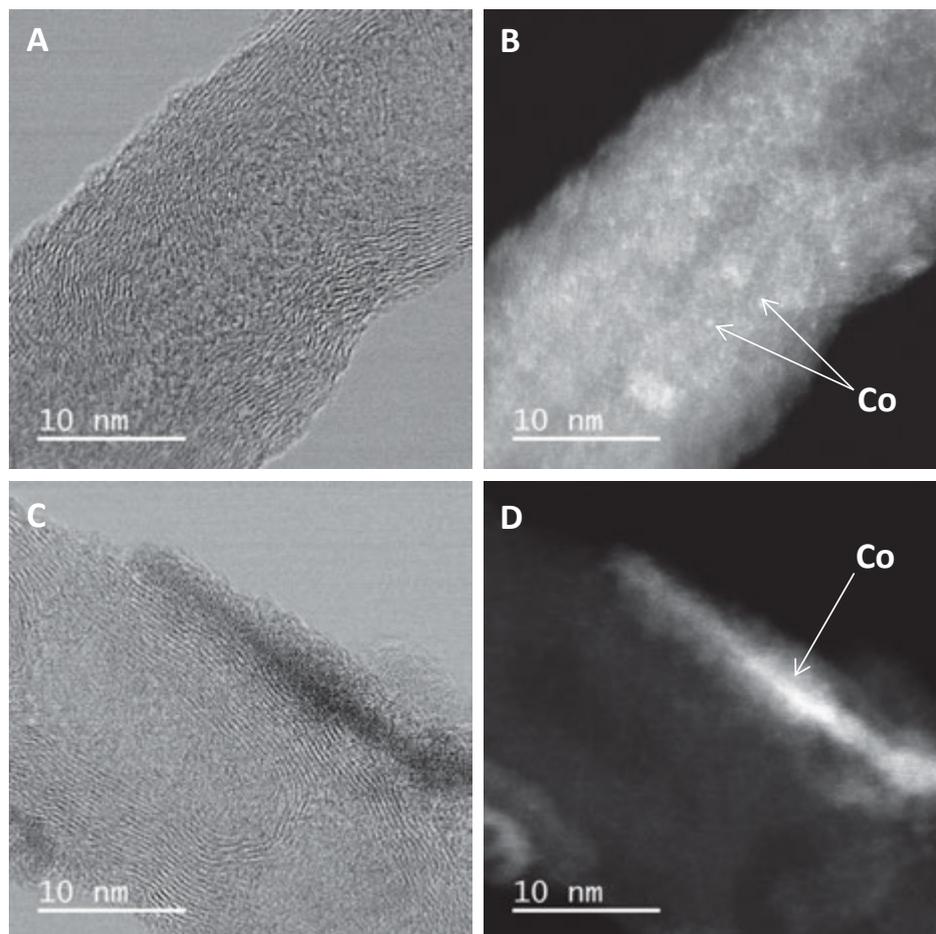


Figure III-15 – Micrographies METHR (A et C) et STEM-HAADF (B et D) pour l'échantillon Co/A30.

Il est en outre intéressant de noter que la concentration en cobalt semble plus élevée au niveau des arches des N-CNT (Figure III-16). Ceci serait cohérent avec le fait que le cobalt, une fois le LI éliminé, reste mieux accroché sur les sites azotés. En effet, une étude par EFTEM (de l'anglais *energy-filtered transmission electron microscopy*) a montré que l'azote était surtout concentré au niveau de certaines arches des N-CNTs [44].

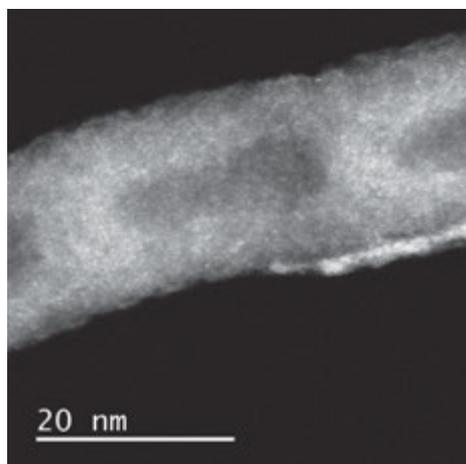


Figure III-16 – Micrographies STEM-HAADF pour l'échantillon Co/A30.

III.3.1.2 Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)

L'analyse DRX est très largement utilisée pour l'étude de la structure cristalline des catalyseurs. L'analyse DRX classique du catalyseur **PtCo/A30** n'a pas permis d'obtenir de résultats du fait de la taille trop petite des NPs. Seules les informations sur les N-CNTs utilisés comme support étaient alors exploitables. Afin d'obtenir des informations sur la structure cristalline des NPs de l'échantillon **PtCo/A30** des analyses WAXS ont alors été réalisées par Pierre Lecante au CEMES à Toulouse. La Figure III-17 représente le diffractogramme obtenu pour l'échantillon **PtCo/A30**. L'analyse ne permet pas de mettre en évidence la présence de Co pur cristallisé. Une bonne corrélation est obtenue avec un Pt pur FCC dont la maille est contractée de 1,5 % (en bleu sur la Figure III-17).

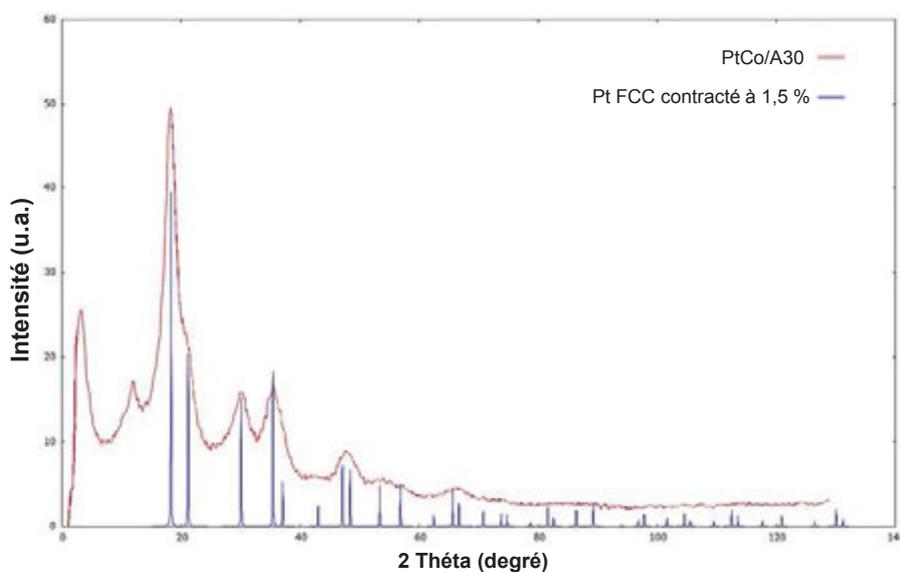


Figure III-17 – Diffractogramme obtenu par WAXS pour le catalyseur **PtCo/A30** (rouge) et simulation d'un spectre pour un Pt FCC contracté de 1,5 % (bleu).

La Figure III-18 représente la fonction de distribution de paires (PDF) pour l'échantillon **PtCo/A30**. Après corrections et utilisation de la transformée de Fourier sur les données de diffusion, la fonction PDF correspondant au catalyseur **PtCo/A30** est bien définie avec un faible désordre structurel. La longueur de cohérence est proche de 2,3 nm, ce qui donne une mesure de la taille moyenne des cristallites. Cette valeur est cohérente avec celle obtenue par mesure sur les images MET (1,7 nm). Pour évaluer le paramètre réel de la maille, une simulation a été effectuée à partir d'un modèle dérivé de Pt pur (NPs sphériques de 2 nm de diamètre). Une bonne corrélation avec les données expérimentales est obtenue en appliquant un facteur de contraction de 1,4 % sur le modèle. Une longueur de liaison métallique de 0,2721 nm est alors obtenue. Cette longueur est plus courte que pour le Pt pur (0,2760 nm) mais très proche de la valeur obtenue pour une maille Fm-3m d'un alliage Pt₃Co (0,2725 nm [45]). Ces mesures montrent la présence plus probable d'un alliage car dans le cas de NPs cœur-coquilles, la longueur de liaison métallique calculée à partir de la fonction PDF montre une dépendance plus importante au cœur compact des NPs [46]. La faible corrélation entre le modèle et les données expérimentales pour les valeurs supérieures à 2 nm confirme une taille de cristallites autour de cette valeur.

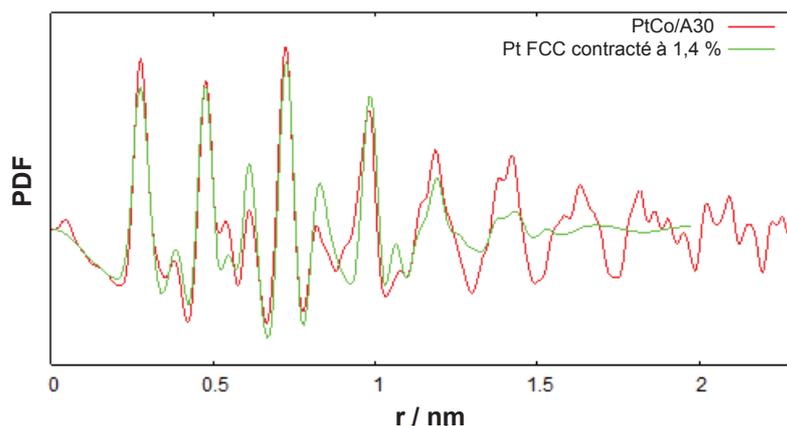
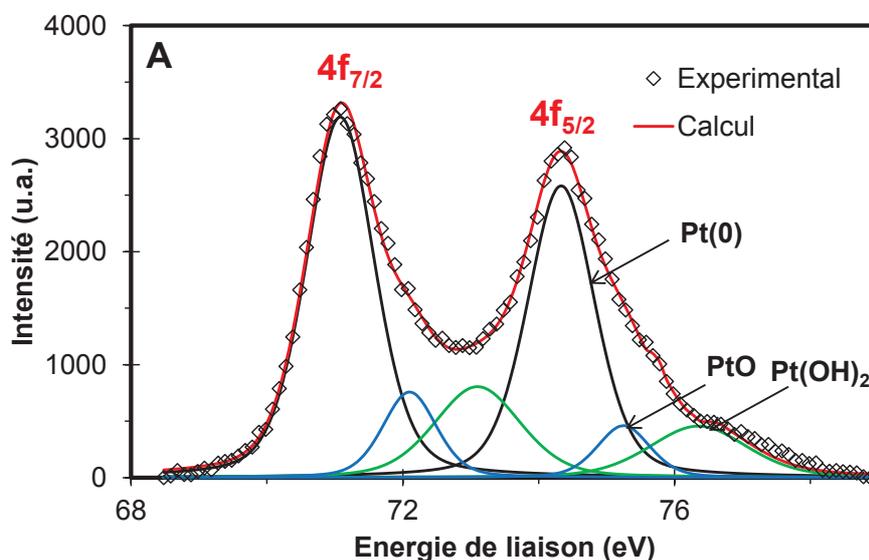


Figure III-18 – Fonction PDF pour le catalyseur PtCo/A30 obtenue par analyse WAXS.

III.3.1.3 Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

Des analyses XPS du catalyseur PtCo/A30 ont été réalisées afin d'obtenir des informations sur la composition des NPs bimétalliques. L'analyse permet de retrouver les éléments constituant les N-CNTs (carbone, azote et soufre déjà présenté dans le chapitre II). La présence de Pt et de Co est aussi mise en évidence. La Figure III-19 A présente la région Pt 4f du spectre XPS. Le spectre peut être déconvolué en 3 doublets (correspondant à Pt 4f_{7/2} et Pt 4f_{5/2}). Le premier doublet à 71,1/74,3 eV correspond à la contribution du Pt(0) métallique [47]. La plus grande partie du Pt est donc sous forme métallique (64,3 %). Les doublets à 72,1/75,2 eV et 73,1/76,6 eV peuvent être attribués respectivement à la présence de PtO et Pt(OH)₂. La présence d'oxyde de Pt est très généralement observée dans le cas de NPs [48–50].

En ce qui concerne le cobalt, la région Co 2p est présentée dans la Figure III-19 B. La majorité du Co est sous forme oxyde. En effet, le cobalt s'oxyde très facilement à l'air d'où la présence des formes oxydées CoO et Co(OH)₂ mise en évidence par déconvolution de la région du spectre correspondant au Co. La présence importante d'oxyde de cobalt est généralement observé lors de l'étude d'alliage, notamment les alliages de type Pt₃Co [51–54]. Le Tableau III-3 récapitule la contribution des différentes espèces mis en évidence par la déconvolution des spectres XPS.



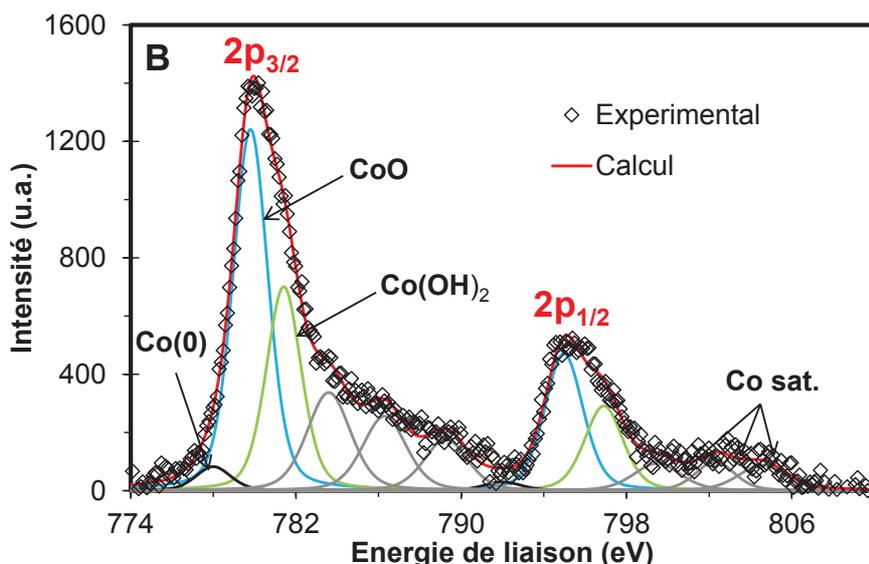


Figure III-19 – Spectres XPS pour le catalyseur **PtCo/A30** correspondant aux régions (A) Pt 4f et (B) Co 2p.

Tableau III-3 – Contributions des différentes espèces obtenues par déconvolution du spectre XPS de l'échantillon **PtCo/A30**.

PtCo/A30	Espèce	Energie de liaison (eV)		% atomique
		Pt 4f _{7/2}	Pt 4f _{5/2}	
Pt	Pt(0)	71,1	74,3	64,3
	PtO	72,1	75,2	12,8
	Pt(OH) ₂	73,1	76,4	22,9
		Co 2p _{3/2}	Co 2p _{1/2}	
Co	Co(0)	778,0	792,0	3,9
	CoO	779,8	795,0	60,4
	Co(OH) ₂	781,4	796,9	35,7

III.3.1.4 Mesures magnétiques

Afin de mieux comprendre l'évolution des différentes espèces métalliques durant la synthèse, des échantillons ont été prélevés à divers instants et analysés par mesures magnétiques. Les échantillons **A30** (N-CNTs avant synthèse du catalyseur), **Co/A30-1** (prélevé 30 min après l'ajout de NaBH₄ et avant l'hydrolyse de l'agent réducteur), **Co/A30-2** (prélevé 3h après l'ajout d'eau et avant l'ajout du sel de platine) et **PtCo/A30** (produit final de la réaction) ont été caractérisé par SQUID. Les échantillons **Co/A30-1** et **Co/A30-2** sont filtrés sous atmosphère inerte et conservés en boîte à gants jusqu'à l'analyse. Pour chacun des échantillons, des cycles d'aimantation sont tracés à 2K. Ces cycles sont présentés sur la Figure III-20 (l'aimantation obtenue est normalisée par la masse de métal dans l'échantillon). La première observation est que l'échantillon **A30** présente une aimantation à saturation de 2,9 emu.g_{CNT}⁻¹. Cette

aimantation est souvent observée dans le cas de CNTs du fait de la présence de résidus de catalyseurs métalliques (à base de fer dans ce cas précis) [55]. Les échantillons **Co/A30-1** et **Co/A30-2** démontrent des comportements ferromagnétiques avec des aimantations à saturation respectivement de $143 \text{ emu.g}_{\text{Co}}^{-1}$ et $91 \text{ emu.g}_{\text{Co}}^{-1}$ [56,57]. L'aimantation à saturation du Co monocristallin FCC peut être utilisée comme référence ($163 \text{ emu.g}_{\text{Co}}^{-1}$ [57]). Les aimantations calculées pour **Co/A30-1** et **Co/A30-2** sont inférieures à la valeur de cette référence. Cette diminution pourrait être expliquée par l'absence de NPs ordonnées pour l'échantillon **Co/A30-1** (mise en évidence par les analyses METHR). Ce phénomène pourrait aussi être lié à la présence d'oxyde de cobalt dans les deux cas, avec une augmentation nette de la quantité d'oxyde pour **Co/A30-2**, car les oxydes de cobalt CoO et Co_3O_4 ont des aimantations à saturation beaucoup plus faibles que le $\text{Co}(0)$ [58]. Le champ coercitif mesuré pour **Co/A30-1** est d'environ 1000 Oe. Pour **Co/A30-2**, il existe un décalage de l'hystérésis selon l'axe des abscisses (Figure A-3). L'anisotropie observée est dite d'échange. Elle est observée lors de la coexistence de $\text{Co}(0)$ et d'oxyde de cobalt [59]. Le même phénomène est observé pour **PtCo/A30** et pourrait indiquer la présence de différentes phases. Les alliages PtCo peuvent démontrer un comportement ferromagnétique. [59,60]. L'aimantation à saturation dépendra de la forme cristalline des NPs ou encore de leurs tailles. Cependant, il est difficile de conclure à la présence d'un alliage avec le cycle d'aimantation de **PtCo/A30** puisque l'aimantation observée pourrait être uniquement liée à la présence d'oxyde de Co.

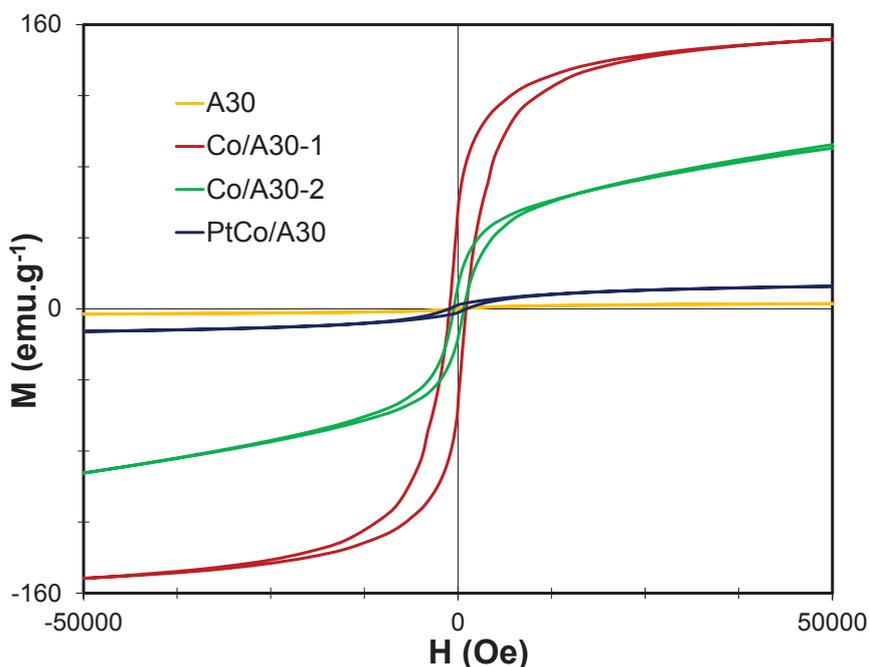


Figure III-20 – Cycle d'aimantation à 2K pour A30, Co/A30-1, Co/A30-2 et PtCo/A30.

Les différentes observations montrent les limites du protocole de synthèse utilisé. Il semblerait que travailler dans l'éthanol soit suffisant pour oxyder légèrement le cobalt déposé. L'ajout d'eau pour l'hydrolyse de NaBH_4 conduit elle à une oxydation plus importante du cobalt. Ceci constitue une bonne explication à la présence de cobalt résiduel en fin de réaction mais aussi au fait que les chargements en Pt soient moins importants que les valeurs théoriques visées.

III.3.2 Catalyseur PtNi/A30-HT

III.3.2.1 Microscopie électronique à transmission haute résolution

La Figure III-21 présente les micrographies METHR du catalyseur **PtNi/A30-HT**. Là aussi, les clichés TEM font ressortir l'absence du LI en surface du catalyseur. La structuration cœur-coquille n'est pas observée non plus pour les NPs PtNi alors que l'analyse EDX permet de mettre en évidence la présence conjointe de Ni et de Pt dans les NPs avec une composition Pt_3Ni . La distance inter-planaire mesurée à partir de la transformée inverse de Fourier sur les NPs du catalyseur est la même que celle obtenue avec **PtCo/A30**, soit 0,22 nm. Encore une fois, cette distance est cohérente avec l'observation d'une maille de Pt contractée du fait de la présence d'atomes de Ni plus petit dans les structures des NPs [43].

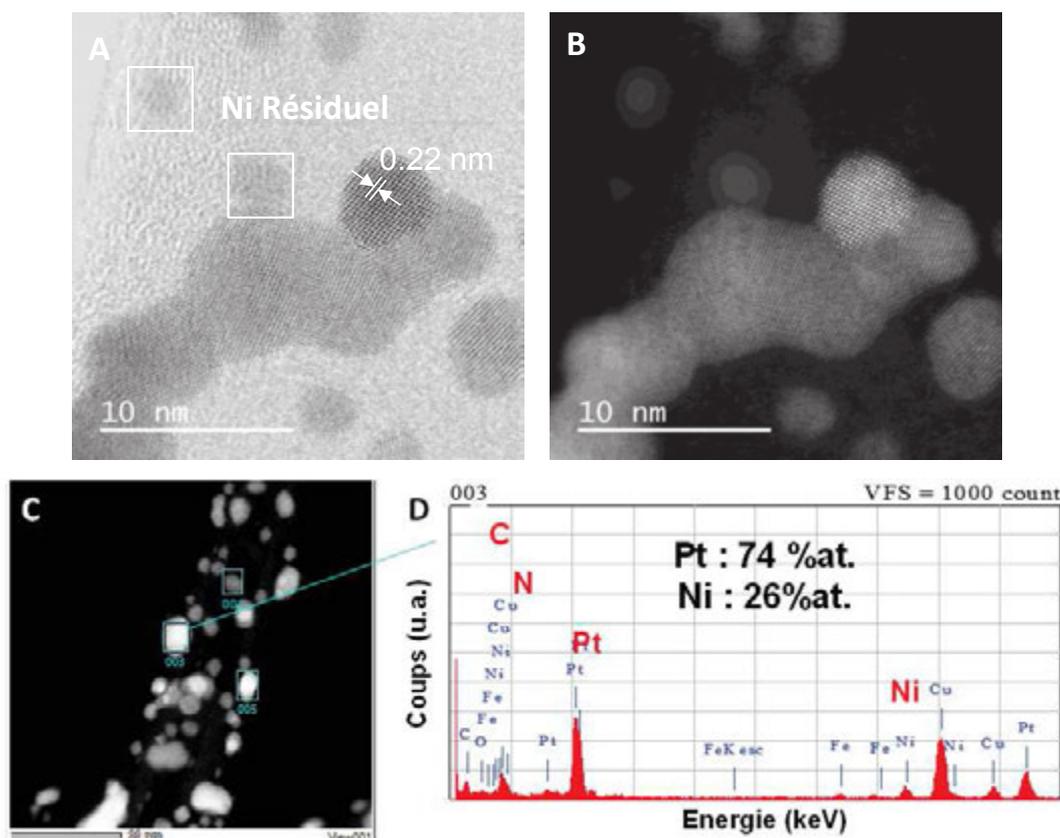


Figure III-21 – (A) Micrographies METHR du catalyseur **PtNi/A30-HT**. (B et C) Imagerie chimique haute résolution en mode STEM avec détecteur annulaire à fond noir (HAADF) de différentes zones du catalyseur **PtNi/A30-HT**. (D) Spectre EDX de la zone sélectionnée.

Cette fois encore, les observations en champs sombres ont permis de révéler la présence d'atomes plus légers que le platine à la surface des N-CNTs. L'hypothèse de la présence de Ni résiduel présent à la surface des catalyseurs peut donc aussi être émise pour les catalyseurs PtNi/CNTs. La réduction du sel de nickel, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ en utilisant $NaBH_4$ a permis d'obtenir l'échantillon **Ni/A30-HT** présenté dans la Figure III-22. Cet échantillon permet de conduire aux mêmes observations que pour l'échantillon **Co/A30**. Malgré le chargement important en Ni (48% en masse), l'analyse METHR ne permet pas d'observer de NPs de Ni. Cependant, on retrouve bien le Ni sous forme non cristallisé complètement dispersés dans l'échantillon et concentré au niveau des arches riches en azote (Figure III-22 D).

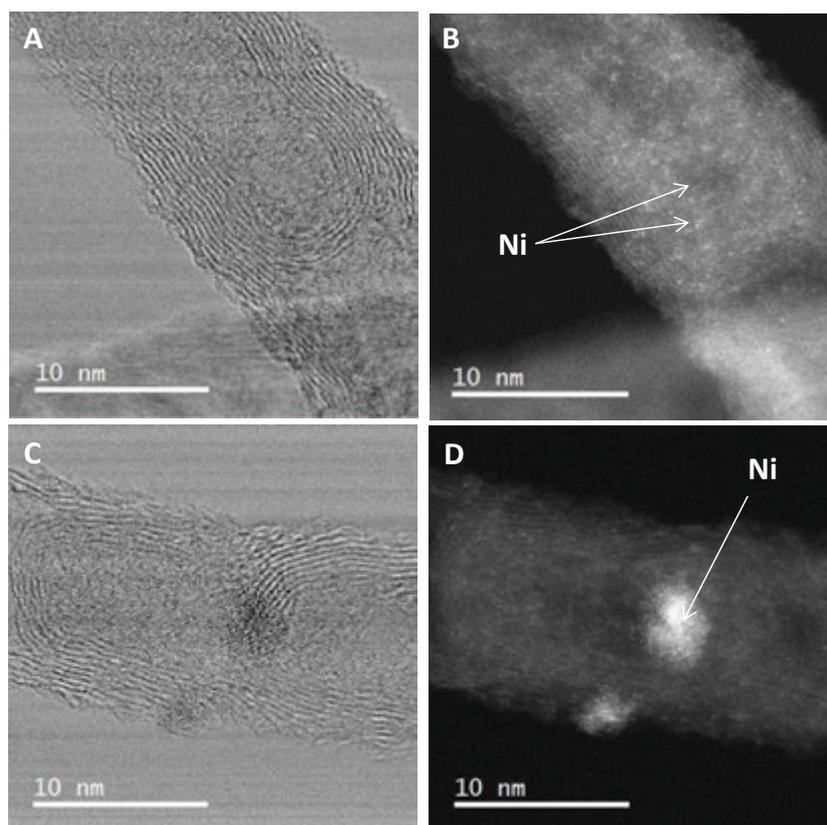


Figure III-22 – Micrographies METHR (A et C) et STEM-HAADF (B et D) pour l'échantillon **Ni/A30-HT**.

III.3.2.1 Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)

L'analyse WAXS du catalyseur **PtNi/A30-HT** permet là encore d'arriver à des conclusions similaires que dans le cas de **PtCo/A30**. Il existe une bonne corrélation entre la fonction PDF du catalyseur et la simulation d'un Pt pur avec un facteur de contraction de 2 % (Figure III-23). Les résultats sont cohérents avec la présence d'un alliage PtNi et ne permettent pas de mettre en évidence une structuration cœur-coquille. La longueur de cohérence pour les cristallites est de 2 nm, cohérent avec les mesures faites sur les images MET (1,86 nm). Les NPs des catalyseurs PtCo/CNTs et PtNi/CNTs présentent des NPs de tailles similaires.

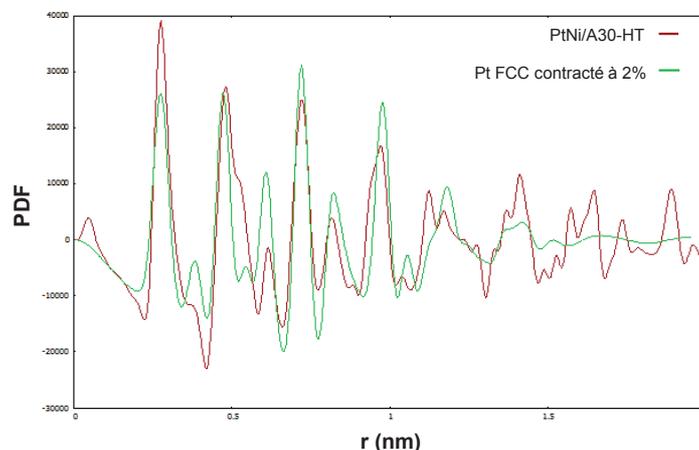


Figure III-23 – Fonction PDF pour le catalyseur **PtNi/A30-HT** obtenue par analyse WAXS.

III.3.2.2 Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

Des analyses XPS ont été réalisées sur le catalyseur **PtNi/A30-HT**. Ces analyses ont permis de mettre en évidence la présence de Pt et de Ni dans l'échantillon. La Figure III 24 A présente la région 4f du Pt du spectre XPS pour ce catalyseur. Les déconvolutions du spectre XPS permettent de calculer la contribution des différentes espèces. La première chose à remarquer est que le platine se trouve ici aussi majoritairement sous sa forme métallique Pt(0) avec un doublet à 71,1/74,4 eV (60,1 %) [47]. Les deux autres doublets du platine à 72,1/75,2 et 73,1/76,3 eV correspondent respectivement aux contributions de PtO et Pt(OH)₂. En effet, l'étude de NPs ultrafines de Pt ou d'alliages à base de Pt montre très souvent la présence d'espèces oxydées [48–50]. La Figure III-24 B présente la région du spectre XPS correspondant au Ni 2p. L'étude du spectre montre que le nickel n'est présent que de façon minoritaire sous sa forme métallique Ni(0). En effet, les formes présentes de façon majoritaires pour le nickel sont les formes oxydées. Les doublets correspondant aux espèces NiO, Ni(OH)₂ et NiOOH sont présents sur le spectre XPS, respectivement à 854,3/873,3 eV, 856,0/874,3 eV et 857,6/874,6 eV. L'espèce majoritaire, qui représente 51,6% du Ni dans le catalyseur, est Ni(OH)₂. La présence de façon majoritaire d'espèces oxydées a souvent été observée lors de l'étude d'alliages PtNi [61–64]. Le Tableau III-4 récapitule les contributions des différentes espèces mise en évidence par déconvolution de spectres XPS.

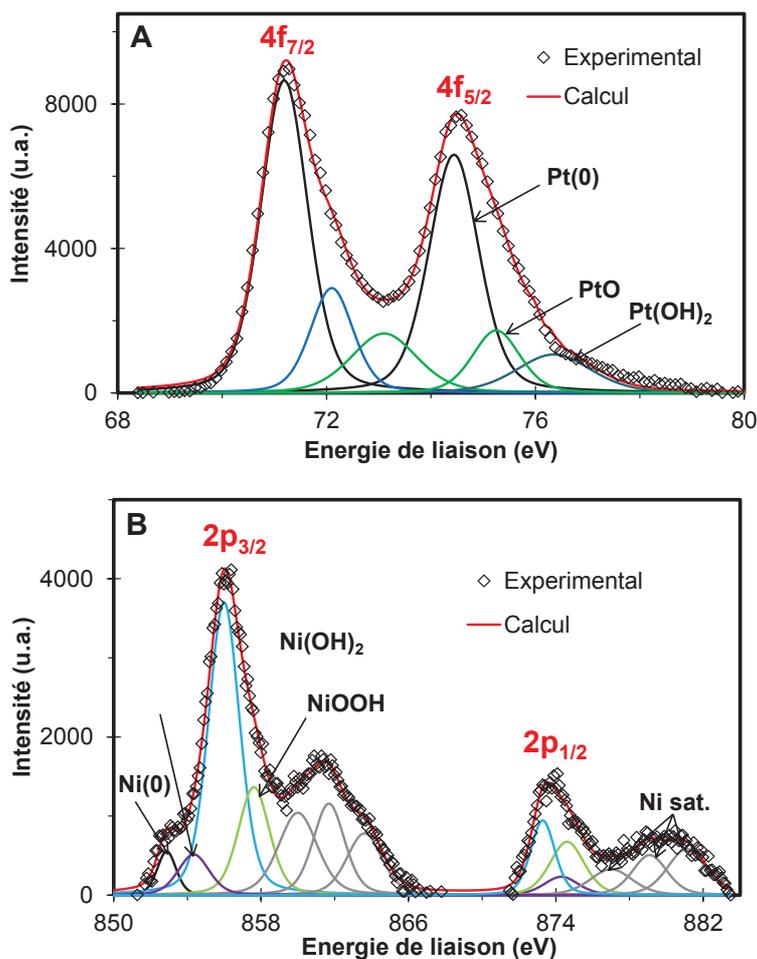


Figure III-24 – Spectres XPS pour le catalyseur **PtNi/A30-HT** des régions (A) Pt 4f et (B) Ni 2p.

Tableau III-4 – Contributions des différentes espèces obtenues par déconvolution du spectre XPS de l'échantillon **PtNi/A30-HT**.

PtCo/A30	Espèce	Energie de liaison (eV)		% atomique
		Pt 4f _{7/2}	Pt 4f _{5/2}	
Pt	Pt(0)	71,2	74,4	60,1
	PtO	72,1	75,2	19,2
	Pt(OH) ₂	73,1	76,3	20,7
		Ni 2p _{3/2}	Ni 2p _{1/2}	
Ni	Ni(0)	852,8	869,9	4,4
	NiO	854,3	873,3	16,4
	Ni(OH) ₂	856,0	874,3	51,6
	NiOOH	857,6	874,6	27,6

III.3.2.3 Mesures magnétiques

Comme pour le catalyseur **PtCo/A30**, des échantillons ont été prélevés pendant la synthèse du catalyseur **PtNi/A30-HT** afin de réaliser des mesures magnétiques. Les échantillons **A30-HT** (N-CNTs traités thermiquement, avant la synthèse), **Ni/A30-HT-1** (prélevé 30 min après l'ajout de NaBH₄ et avant l'hydrolyse de l'agent réducteur), **Ni/A30-HT-2** (prélevé 3h après l'ajout d'eau et avant l'ajout du sel de platine) et **PtNi/A30-HT** (produit final de la réaction) ont été analysés par SQUID. Les échantillons **Ni/A30-HT-1** et **Ni/A30-HT-2** sont filtrés sous atmosphère inerte et conservés en boîte à gants jusqu'à l'analyse. L'analyse par SQUID permet d'obtenir les courbes d'aimantations présentées dans la Figure III-25. Le support carboné présente une aimantation à saturation de 3,2 emu.g_{CNT}⁻¹. Cette valeur est très proche de celle obtenue pour l'échantillon **A30** (2,9 emu.g_{CNT}⁻¹). Ce résultat est cohérent étant donné qu'il n'y a pas de diminution de la quantité de catalyseur résiduel pendant le traitement thermique. Les aimantations à saturation pour les échantillons **Ni/A30-HT-1** et **Ni/A30-HT-2** sont respectivement de 14,5 emu.g_{Ni}⁻¹ et 11,9 emu.g_{Ni}⁻¹. De plus, une importante augmentation du champ coercitif est observable pour ces deux échantillons. Ce champ est de 300 Oe pour **Ni/A30-HT-1** et 2200 Oe pour **Ni/A30-HT-2**. Une légère augmentation du champ coercitif est en générale observée lors de l'oxydation du Ni du fait de l'apparition d'anisotropie de composition [65]. Li *et coll.*, en travaillant avec des films Ni/NiO, expliquent que cette augmentation est due au couplage entre Ni et NiO et obtiennent un champ coercitif égal à 2400 Oe à température ambiante [66]. De plus, un épaulement est aussi observable sur le cycle d'aimantation de **Ni/A30-HT-2**. Ce phénomène est en général associé à un phénomène d'anisotropie de composition dans l'échantillon et serait donc cohérent avec la coexistence de Ni(0) et d'oxyde dans l'échantillon. A partir des données présentes dans la littérature, il est difficile de conclure sur la présence d'oxyde dans l'échantillon **Ni/A30-HT-1**. La faible diminution de l'aimantation à saturation pour l'échantillon **PtNi/A30-HT-2** et l'augmentation de l'anisotropie laissent penser que l'eau provoque une légère

oxydation du nickel mais que du Ni(0) est toujours présent. Pour finir, l'aimantation à saturation de **PtNi/A30-HT** est de 31,0 emu.g⁻¹. L'ajout du platine provoque une augmentation nette de l'aimantation. Là encore, de nombreuses tendances sont observées dans la littérature [67–69]. La taille des NPs, la forme cristalline et même la composition de l'alliage peuvent faire varier les paramètres d'aimantation. Il est difficile de comparer avec les résultats présentés ici. Cependant l'augmentation de l'aimantation à saturation entre l'échantillon **Ni/A30-HT-2** et l'échantillon **PtNi/A30** permet de conclure à la formation d'un alliage PtNi. En conclusion, l'analyse des cycles d'aimantations est assez difficile sans connaître parfaitement la composition du système, cependant les résultats pourraient être cohérent avec le processus décrit dans le cas du Co et l'oxydation partielle du Ni au moment de l'hydrolyse de l'agent réducteur.

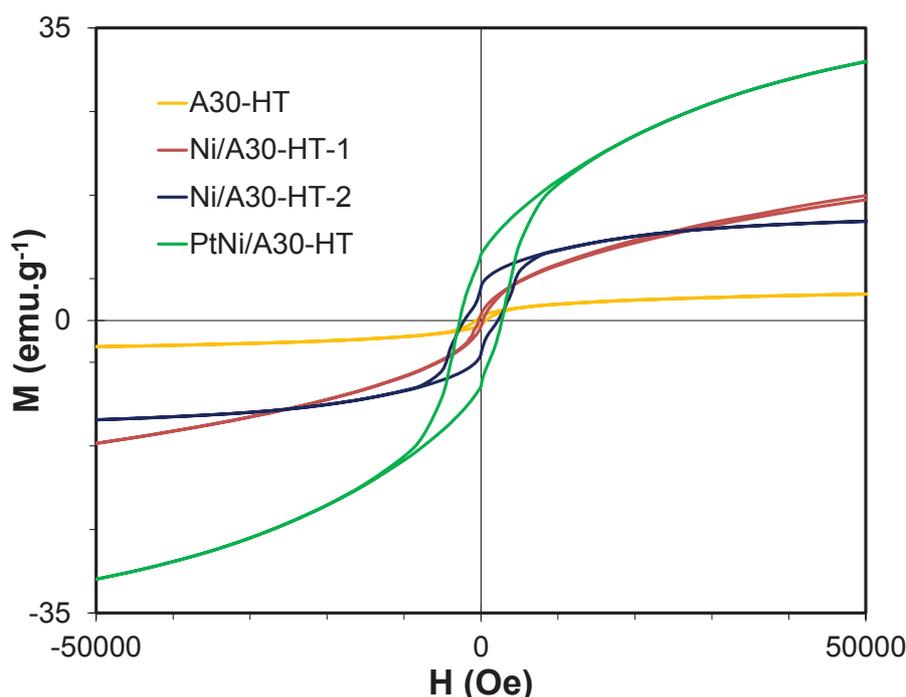


Figure III-25 – Cycle d'aimantation à 2K pour A30-HT, Co/A30-HT-1, Co/A30-HT-2 et PtCo/A30-HT.

Les analyses complémentaires réalisées sur les catalyseurs **PtCo/A30** et **PtNi/A30-HT** ont permis d'arriver à des conclusions similaires. Dans les deux cas, la nano-structuration cœur-coquille n'a pas pu être en mise en évidence. Cependant, les analyses EDX effectuées lors des observations METHR montrent que les NPs sont des alliages de types Pt₃Co et Pt₃Ni. Les analyses WAXS révèlent que la taille moyenne est de 2,3 nm pour **PtCo/A30** et 2,0 nm pour **PtNi/A30-HT**. Ces valeurs sont proches de celles obtenues par mesure sur les images MET. Le tracé des fonctions de paires permettent de bonnes corrélations avec des simulations de Pt pur FCC contracté de 1,5 à 2%. Ces observations sont cohérentes avec l'analyse d'alliage du Pt où un atome de rayon plus petit comme le Co ou le Ni vient contracter la maille. De plus, dans les deux cas, les analyses WAXS ne permettent pas d'observer la présence de Co pur ou de Ni pur sous forme cristallisée. Pour finir, les analyses XPS des deux catalyseurs **PtCo/A30** et **PtNi/A30-HT** permettent d'arriver aux mêmes conclusions. Si le Pt est principalement sous sa forme Pt(0), le Co et le Ni sont eux présents majoritairement sous leurs formes oxydées. L'analyse d'alliage du

Pt avec des métaux de transition qui s'oxydent facilement à l'air conduit la plupart du temps aux mêmes observations.

L'ensemble de ces caractérisations permet également de mieux appréhender le mécanisme de la synthèse des NPs PtM (M=Co ou Ni) sur des N-CNTs (Figure III-26). Lors de la première étape le métal M se dépose sous forme atomique très dispersée sur la surface. La présence du liquide ionique doit contribuer fortement à cet état ultra-dispersé. L'utilisation d'éthanol et surtout d'eau lors de la synthèse induit l'oxydation d'une partie du métal M (mesures SQUID) qui ne sera donc plus disponible pour le déplacement galvanique et restera sur la surface du catalyseur final. Après lavage, le LI est éliminé et le métal M reste accroché préférentiellement sur les sites azotés (STEM-HAADF). Lors de la seconde étape, le déplacement galvanique opère sur les sites métalliques de l'élément M qui conduit, non pas à la formation de structure cœur-coquille, mais à des nanoparticules de type alliage Pt₃M.

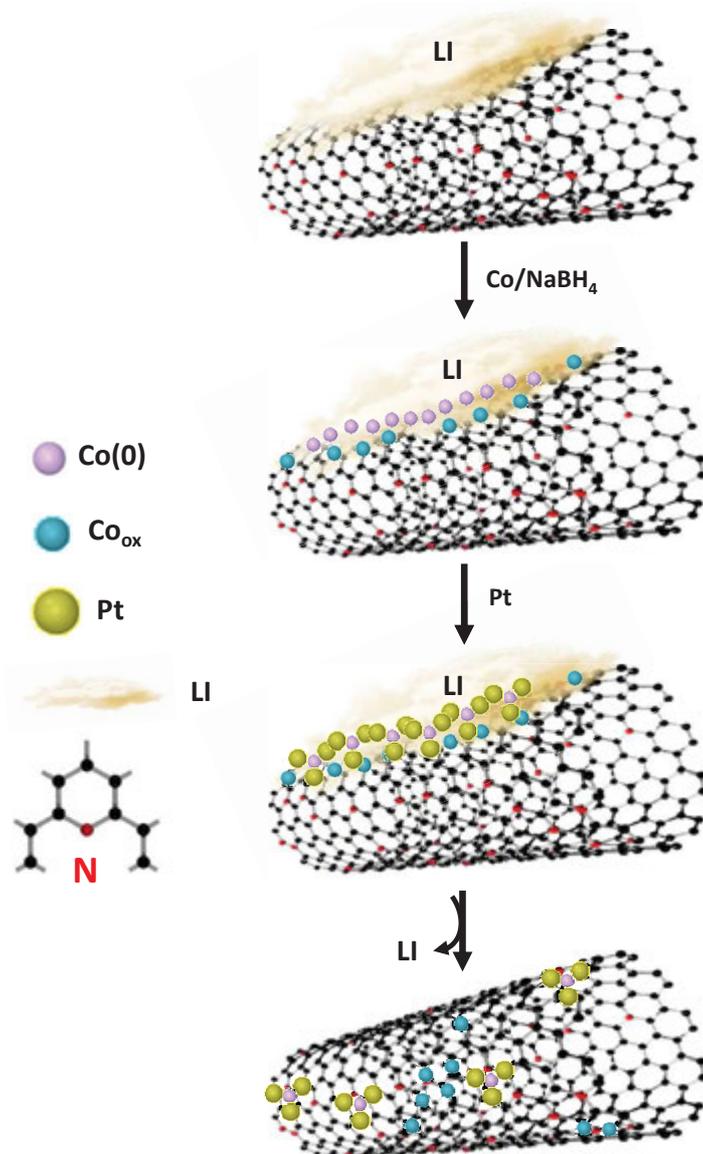


Figure III-26 – Schéma expliquant la synthèse d'un catalyseur PtCo/N-CNTs en utilisant un liquide ionique comme stabilisant.

III.4 Montée en échelle des catalyseurs PtCo/A30

Le chapitre II avait été conclu par une partie montrant la faisabilité des synthèses de N-CNTs et S-CNTs à plus grande échelle. En effet, l'un des objectifs de cette thèse est de montrer la pertinence de la synthèse des catalyseurs d'un point de vue industriel. Afin de réaliser la synthèse d'une plus grande quantité de catalyseurs dans un même batch, un système quatre fois plus grand a été mise en place. Il n'est cependant pas possible d'augmenter indéfiniment la taille du milieu réactionnel, c'est pour cela que pour la montée en échelle une concentration du milieu réactionnel a été réalisée. Si la quantité habituelle de CNTs utilisé pour la synthèse des différents catalyseurs était de 0,1 g, un batch a été réalisé en utilisant 1,0 g de N-CNTs tandis que la concentration globale du mélange réactionnel fut multipliée par deux. Le catalyseur ainsi préparé a été nommé **PtCo/A30-Sup**. La Figure III-27 représente une micrographie MET du catalyseur **PtCo/A30-Sup** et l'histogramme de distribution de taille des NPs. La synthèse est effectuée à température ambiante et l'agitation du milieu réactionnel se fait par agitation magnétique à l'aide d'un barreau adapté à la taille du réacteur.

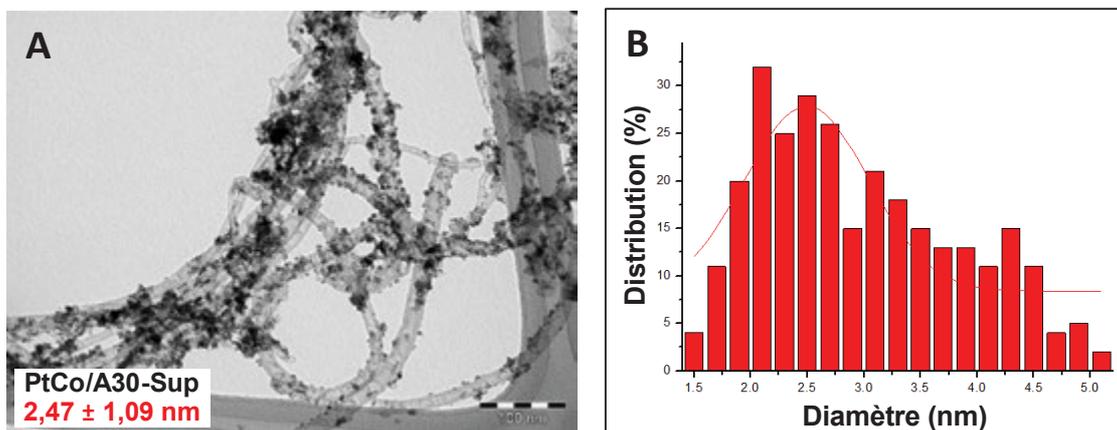


Figure III-27 – (A) Micrographie TEM de l'échantillon **PtCo/A30-Sup** (Barre échelle à 100 nm). (B) Diagramme de distribution des tailles pour le diamètre de l'échantillon **PtCo/A30-Sup**.

La première chose à noter est que la distribution des NPs sur le support est moins bonne que celle obtenue en utilisant l'échelle classique de synthèse des catalyseurs (comparaison avec le catalyseur **PtCo/A30** – Figure III-9 E). Il y a aussi une augmentation de la taille moyenne des NPs avec un diamètre moyen de $2,47 \pm 1,09$ nm pour le catalyseur **PtCo/A30-Sup** avec des NPs comprises entre 1,5 et 5,2 nm ($1,71 \pm 0,73$ nm pour **PtCo/A30**). Ces résultats sont souvent obtenus lors du changement d'échelle pour la synthèse de NPs en voie liquide [70]. Il apparaît souvent que l'augmentation d'échelle conduit à une augmentation de la taille des NPs, modifie très largement leurs formes et conduit à l'obtention de NPs moins uniformes [71,72]. Un meilleur contrôle de la température ou une agitation plus adaptée à un plus grand volume de milieu réactionnel serait un moyen d'améliorer l'homogénéité des catalyseurs préparés. Pour finir, le dosage ICP des métaux pour cet échantillon a été effectué. Il contient 39,2 % de Pt et 14,4 % de Co en masse. La quantité de Pt final est légèrement inférieure à celle mesurée pour **PtCo/A30**, mais reste tout de même importante. Il sera intéressant de voir si les modifications dues à la montée en échelle

conduisent à une modification des performances électrochimiques. Enfin, cette première étude sur le changement d'échelle devra être complétée, en regardant en particulier de près l'influence du contrôle précis de la température de la réaction, de l'ajout des réactifs et de l'agitation de la solution.

III.5 Conclusion

Dans ce chapitre a été décrit la synthèse de catalyseurs PtCo et PtNi supportés sur différents types de CNTs. La méthode mise au point consiste à réduire dans un premier temps le sel métallique de Co ou de Ni en utilisant NaBH₄. La réduction du sel de Pt se fait par échange galvanique du fait de la présence de couples d'oxydo-réduction permettant la réduction spontanée des ions PtCl₄²⁻ en Pt dans le milieu réactionnel. Afin d'obtenir des NPs bien distribuées à la surface des CNTs et de petites tailles, un LI, le [bmim][TF₂N] a été utilisé comme dispersant au cours de la synthèse. Si un liquide ionique de type imidazolium a été choisis pour cette synthèse, c'est que ce type de LI est connu pour être un bon stabilisant lors de la synthèse de NPs, mais aussi car il présente de bonnes interactions avec les CNTs. Les synthèses ont révélés que l'utilisation du LI permettait d'obtenir de meilleurs résultats que les sels d'ammonium utilisés classiquement pour ces synthèses. Cette synthèse a permis d'obtenir des catalyseurs PtCo/CNTs et PtNi/CNTs avec des NPs d'une taille moyenne aux alentours de 2 nm et ce pour des chargements en métal élevés. En ce qui concerne les différents catalyseurs préparés, ils ont permis de confirmer certains résultats de la littérature. Premièrement, il a pu être observé que les N-CNTs et S-CNTs permettaient d'obtenir de meilleures distributions de NPs. En effet, le dopage des structures carbonées permet d'augmenter la quantité de points d'ancrage à la surface du support, ce qui augmente les possibilités de nucléations pour les NPs. Cependant, l'effet qui semble prédominant et qui a été mis en évidence pour la distribution des NPs sur le support est l'affinité du précurseur métallique avec ce support. Si le précurseur de Co ne permet pas d'obtenir d'excellentes distributions pour tous les supports, le précurseur de Ni lui, permet d'obtenir des NPs très bien distribuées même sur des supports contenant moins de sites d'ancrage (concentration d'azote moins importante). La préparation de catalyseurs à partir d'un sel de Cu ou un d'un sel de Pt (pour préparer des NPs en Pt pur) n'ont pas permis d'obtenir des NPs bien dispersées car les interactions entre le précurseur métallique utilisé et les CNTs n'étaient pas suffisantes. Les analyses ICP réalisées sur les différents catalyseurs préparés ont montrées que quel que soit le précurseur utilisé (Co ou Ni), la quantité finale de Co ou de Ni était largement supérieure à la quantité visée, conduisant à l'hypothèse d'une quantité importante de Co ou de Ni résiduel à la surface des catalyseurs après la synthèse. Les analyses complémentaires réalisées sur les catalyseurs **PtCo/A30** et **PtNi/A30-HT** ont permis de confirmer la présence de ces métaux résiduels après synthèse. Ces analyses ont aussi permis de comprendre un peu mieux le mécanisme de synthèse des NPs. Le protocole utilisé pour la synthèse devait conduire à la synthèse de NPs cœur-coquille. Cependant, les observations METHR n'ont pas pu mettre en évidence cette structuration. En effet, l'analyse des échantillons **Co/A30** et **Ni/A30-HT** a montré que la première étape de la synthèse ne conduisait pas à la formation de NPs mais plutôt à la dispersion du Co ou du Ni sous forme d'atomes isolés et/ou de petits clusters à la surface des CNTs. Lors

des phases postérieures de lavage, une partie de ces atomes est oxydée et ne participera pas au déplacement galvanique. Les atomes métalliques dispersés seront eux les points de nucléation qui conduiront à la croissance des NPs. Les analyses METHR, WAXS et XPS permettent de conclure à la présence d'alliage PtCo ou PtNi suivant le précurseur utilisé.

III.6 Référence

- [1] P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, J. Greeley, K. More, C. Yu, Z. Liu, S. Kaya, D. Nordlund, H. Ogasawara, et al., *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 454–460.
- [2] I. Choi, S. H. Ahn, J. J. Kim, O. J. Kwon, *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, *102*, 608–613.
- [3] M. Huang, L. Guan, *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 6546–6551.
- [4] Y. Sohn, J. H. Park, P. Kim, J. B. Joo, *Curr. Appl. Phys.* **2015**, *15*, 993–999.
- [5] S. Koh, P. Strasser, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12624–12625.
- [6] K. C. Neyerlin, R. Srivastava, C. Yu, P. Strasser, *J. Power Sources* **2009**, *186*, 261–267.
- [7] J. Cao, M. Guo, J. Wu, J. Xu, W. Wang, Z. Chen, *J. Power Sources* **2015**, *277*, 155–160.
- [8] A. Esfandiari, M. Kazemeini, D. Bastani, *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 20720–20730.
- [9] Y. W. Lee, J. Y. Lee, D. H. Kwak, E. T. Hwang, J. I. Sohn, K. W. Park, *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *179*, 178–184.
- [10] J. Luo, L. Wang, D. Mott, P. N. Njoki, Y. Lin, T. He, Z. Xu, B. N. Wanjana, I. I. S. Lim, C. J. Zhong, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4342–4347.
- [11] V. Mazumder, M. Chi, K. L. More, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *5*, 7848–7849.
- [12] J. Y. Lee, S. B. Han, D. H. Kwak, M. C. Kim, S. Lee, J. Y. Park, I. A. Choi, H. S. Park, K. W. Park, *J. Alloys Compd.* **2017**, *691*, 26–33.
- [13] A. Sarkar, A. Manthiram, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4725–4732.
- [14] K. A. Kuttiyiel, Y. Choi, S. Hwang, G. Park, T. Yang, D. Su, K. Sasaki, P. Liu, R. R. Adzic, *Nano Energy* **2015**, *13*, 442–449.
- [15] D. Chen, J. Li, C. Shi, X. Du, N. Zhao, J. Sheng, S. Liu, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3399–3405.
- [16] W. R. Lee, M. G. Kim, J. R. Choi, J. Il Park, S. J. Ko, S. J. Oh, J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16090–16097.
- [17] N. Kristian, Y. Yu, J. M. Lee, X. Liu, X. Wang, *Electrochim. Acta* **2010**, *56*, 1000–1007.
- [18] M. Grzelczak, J. Pérez-Juste, B. Rodríguez-González, M. Spasova, I. Barsukov, M. Farle, L. M. Liz-Marzán, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5399–5405.
- [19] M. L. Singla, A. Negi, V. Mahajan, K. C. Singh, D. V. S. Jain, *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, *323*, 51–57.
- [20] B. Wu, D. Hu, Y. Yu, Y. Kuang, X. Zhang, J. Chen, *Chem Commun* **2010**, *46*, 7954–7956.
- [21] C. Janiak, *Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.* **2013**, *68*, 1059–1089.
- [22] J. Wang, H. Chu, Y. Li, *ACS Nano* **2008**, *2*, 2540–2546.
- [23] M. Tunckol, J. Durand, P. Serp, *Carbon* **2012**, *50*, 4303–4334.
- [24] P. F. Salazar, K. J. Chan, S. T. Stephens, B. A. Cola, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, H481–H486.
- [25] R. Fenger, E. Fertitta, H. Kirmse, a. F. Thünemann, K. Rademann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 9343.
- [26] B. Wu, D. Hu, Y. Kuang, B. Liu, X. Zhang, J. Chen, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48*, 4751–4754.
- [27] C. L. Sun, L. C. Chen, M. C. Su, L. S. Hong, O. Chyan, C. Y. Hsu, K. H. Chen, T. F. Chang, L. Chang,

- Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3749–3753.
- [28] Y. Chen, J. Wang, H. Liu, R. Li, X. Sun, S. Ye, S. Knights, *Electrochem. commun.* **2009**, *11*, 2071–2076.
- [29] L.-M. Zhang, X.-L. Sui, L. Zhao, J.-J. Zhang, D.-M. Gu, Z.-B. Wang, *Carbon N. Y.* **2016**, *108*, 561–567.
- [30] L. Mabena, S. Sinha Ray, S. Mhlanga, N. Coville, *Appl. Nanosci.* **2011**, *1*, 67–77.
- [31] J. Guo, G. Sun, Q. Wang, G. Wang, Z. Zhou, S. Tang, L. Jiang, B. Zhou, Q. Xin, *Carbon N. Y.* **2006**, *44*, 152–157.
- [32] B. F. Machado, M. Oubenali, M. Rosa Axet, T. Trang Nguyen, M. Tunckol, M. Girleanu, O. Ersen, I. C. Gerber, P. Serp, *J. Catal.* **2014**, *309*, 185–198.
- [33] Y. F. Jia, B. Xiao, K. M. Thomas, *Langmuir* **2002**, *18*, 470–478.
- [34] X. Hao, W. A. Spieker, J. R. Regalbutto, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *267*, 259–264.
- [35] S. Kattel, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 21110–21117.
- [36] M. R. Mananghaya, *J. Korean Chem. Soc.* **2012**, *56*, 34–46.
- [37] L. Hu, X. Hu, X. Wu, C. Du, Y. Dai, J. Deng, *Phys. B Condens. Matter* **2010**, *405*, 3337–3341.
- [38] Y. Tang, Z. Yang, X. Dai, *J. Magn. Magn. Mater.* **2011**, *323*, 2441–2447.
- [39] K. Nakada, A. Ishii, *Solid State Commun.* **2011**, *151*, 13–16.
- [40] C. W. Scheeren, G. Machado, S. R. Teixeira, J. Morais, J. B. Domingos, J. Dupont, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13011–13020.
- [41] D. Raut, K. Wankhede, V. Vaidya, S. Bhilare, N. Darwatkar, A. Deorukhkar, G. Trivedi, M. Salunkhe, *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1240–1243.
- [42] S. Guo, S. Dong, E. Wang, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1269–1272.
- [43] D. Wang, P. Zhao, Y. Li, *Sci. Rep.* **2011**, *1*, 1–5.
- [44] I. Florea, O. Ersen, R. Arenal, D. Ihiwakrim, C. Messaoudi, K. Chizari, I. Janowska, C. Pham-Huu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9672–9680.
- [45] S. U. Jen, *J. Alloys Compd.* **1996**, *234*, 231–234.
- [46] C. Bergounhou, C. Blandy, R. Choukroun, P. Lecante, C. Lorber, J.-L. Pellegatta, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 218.
- [47] D. S. Choi, A. W. Robertson, J. H. Warner, S. O. Kim, H. Kim, *Adv. Mater.* **2016**, 7115–7122.
- [48] E. A. Anumol, P. Kundu, P. A. Deshpande, G. Madras, N. Ravishankar, *ACS Nano* **2011**, *5*, 8049–8061.
- [49] J. D. Cooper, V. P. Vitullo, D. L. Whalen, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 6296–6297.
- [50] Z. Q. Tian, S. P. Jiang, Y. M. Liang, P. K. Shen, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 5343–5350.
- [51] D. Li, H. Wang, C. Shi, X. Xu, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 35340–35347.
- [52] A. S. Arico, A. K. Shukla, H. Kim, S. Park, M. Min, V. Antonucci, *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *172*, 33–40.
- [53] H. T. Duong, M. A. Rigsby, W. P. Zhou, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13460–13465.

- [54] B. P. Vinayan, S. Ramaprabhu, *Nanoscale* **2013**, *5*, 5109–18.
- [55] E. Bertolucci, R. R. Bacsa, A. Benyounes, A. Raspolli-Galletti, M. R. Axet, P. Serp, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 2971–2978.
- [56] C. Petit, Z. L. Wang, M. P. Pileni, *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, *312*, 390–399.
- [57] R. N. Grass, W. J. Stark, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1825–1830.
- [58] D. Zhang, J. Zhu, N. Zhang, T. Liu, L. Chen, X. Liu, R. Ma, H. Zhang, G. Qiu, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 8737.
- [59] X. Du, M. Inokuchi, N. Toshima, *J. Magn. Magn. Mater.* **2006**, *299*, 21–28.
- [60] S. Mourdikoudis, K. Simeonidis, K. Gloystein, M. Angelakeris, I. Tsiaoussis, O. Kalogirou, *J. Magn. Magn. Mat.* **2009**, *321*, 3120–3125.
- [61] B. Luo, S. Xu, X. Yan, Q. Xue, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, F262–F268.
- [62] Y. Y. Zhou, C. H. Liu, J. Liu, X. L. Cai, Y. Lu, H. Zhang, X. H. Sun, S. D. Wang, *Nano-Micro Lett.* **2016**, *8*, 371–380.
- [63] S. Fu, C. Zhu, J. Song, M. H. Engelhard, Y. He, D. Du, C. Wang, Y. Lin, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 8755–8761.
- [64] Y. Shen, K. Xiao, J. Xi, X. Qiu, *J. Power Sources* **2015**, *278*, 235–244.
- [65] J. Van Lierop, L. H. Lewis, K. E. Williams, R. J. Gambino, *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 7233–7235.
- [66] J. B. Yi, J. Ding, Z. L. Zhao, B. H. Liu, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 1–6.
- [67] N. M. Deraz, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7*, 4608–4616.
- [68] Y. Li, X. L. Zhang, R. Qiu, R. Qiao, Y. S. Kang, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10747–10750.
- [69] K. Koyama, H. Sasaki, T. Kanomata, K. Watanabe, M. Motokawa, *Phys. B Condens. Matter* **2003**, *329*, 1121–1122.
- [70] H. Cui, Y. Feng, W. Ren, T. Zeng, H. Lv, Y. Pan, *Recent Pat. Nanotechnol.* **2009**, *3*, 32–41.
- [71] P.-Y. Silvert, R. Herrera-Urbina, N. Duvauchelle, V. Vijaykrishnan, K. T. Elhsissen, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 573–577.
- [72] X. D. Xu, Y. C. Wang, Z. F. Liu, *J. Cryst. Growth* **2005**, *285*, 372–379.

CHAPITRE IV

Caractérisations électrochimiques des catalyseurs bimétalliques

IV CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES DES CATALYSEURS BIMETALLIQUES

IV.1 Introduction

La chapitre III a décrit la synthèse des différents catalyseurs préparés au cours de cette thèse. Les analyses structurales réalisées ont permis de conclure à l'obtention d'alliage de type Pt₃Co ou Pt₃Ni sous forme de nanoparticules (NPs) supportées sur des nanotubes de carbone non dopés, dopés N ou dopés S (respectivement CNTs, N-CNTs et S-CNTs). L'objectif principal est que ces catalyseurs soient actifs pour la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) et qu'ils puissent s'intégrer dans des systèmes de type PEMFC. Ils existent plusieurs méthodes afin de caractériser les performances électrochimiques d'un catalyseur actif pour l'ORR. Ces méthodes sont plus ou moins éloignées du fonctionnement réel des PEMFCs. La première caractérisation effectuée sur l'ensemble des catalyseurs est la plus facile à mettre en place : il s'agit des caractérisations en électrode tournante à disque-anneau (RRDE de l'anglais Rotating Ring Disk Electrode). C'est un système à trois électrodes qui permet de définir les capacités électro-catalytiques d'un catalyseur en utilisant un électrolyte liquide, à l'intérieur duquel les gaz de travail sont dissous. Cette technique va permettre de mesurer la surface électro-active (ECSA de l'anglais *Electro-Chemical Surface Area*) de chacun des catalyseurs ainsi que leurs activités pour l'ORR. En travaillant avec les mesures à l'anneau, la sélectivité pour l'ORR pourra être calculée en mesurant la quantité de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) produit au cours de la réaction. Si cette technique est très largement utilisée dans le domaine des piles à combustible, elle est tout de même éloignée du fonctionnement réel d'une PEMFC. La deuxième méthode de caractérisation utilisée est le test en demi-pile et s'approche un peu plus du fonctionnement réel d'une pile. Il s'agit aussi d'un système à trois électrodes où le catalyseur est mis en forme dans un demi-assemblage membrane-électrode (AME). L'alimentation en gaz se fait cette fois par la couche de diffusion des gaz (GDL) et la membrane électrolyte polymère est mise en contact avec un électrolyte liquide dans lequel se font les mesures. Cette technique a permis la mesure de l'ECSA, de l'activité pour l'ORR mais aussi de simuler l'oxydation du support carboné en effectuant des tests de dégradation accélérés (AST de l'anglais *Accelerated Stress Tests*) sur les catalyseurs testés. La dernière série de tests électrochimiques est réalisée dans des monocellules de 25 cm². Cette fois-ci les catalyseurs sont testés dans des conditions plus représentatives du fonctionnement réel de la pile. Le catalyseur est placé dans un AME complet constitué d'une anode, d'une cathode et d'un électrolyte polymère. Dans ce chapitre, après avoir décrit les différentes techniques de caractérisation, les résultats concernant les différents catalyseurs préparés seront présentés. L'influence du support carboné et de la phase active du catalyseur seront notamment discutés.

IV.1.1 Caractérisation en électrode tournante à disque-anneau

La caractérisation en RRDE est la caractérisation électrochimique la plus utilisée dans le domaine des catalyseurs actifs pour l'ORR [1,2]. Le catalyseur est déposé sous forme d'une fine couche active à la

surface de l'électrode de travail, tandis qu'une électrode de référence et une contre-électrode complète le système. Le système est dit à disque-anneau car l'électrode de travail est divisée en deux parties, toutes reliées au potentiostat par des voies différentes. Le disque permet de mesurer la surface active et l'activité du catalyseur, tandis que l'anneau permet de calculer la sélectivité de la réaction en mesurant la quantité d' H_2O_2 produite (Figure IV-1).

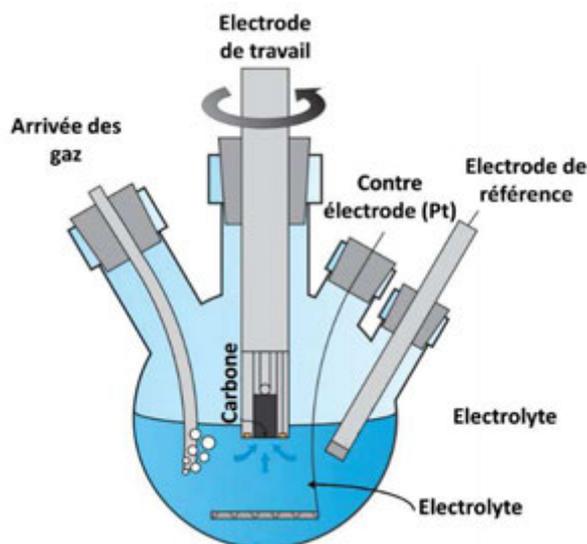


Figure IV-1 – Schéma d'une cellule de caractérisation RRDE. Adapté de [1].

IV.1.1.1 Préparation des encres catalytiques

Les catalyseurs sont la plupart du temps des poudres solides et doivent être déposés sur le disque de l'électrode de travail. Pour cela, ils sont dispersés dans des solutions appelées encres catalytiques. La préparation de l'encre catalytique consiste à mettre en suspension un mélange du catalyseur et de Nafion® dans un ou plusieurs solvants [3]. Le Nafion® est utilisé pour assurer la liaison entre les sites actifs du catalyseur et l'électrolyte, pour assurer une bonne conduction protonique. L'homogénéisation des encres est réalisée par agitation et ultrason. Le plus souvent, des mélanges d'eau distillée et d'alcools aliphatiques sont utilisés pour préparer ces suspensions [4]. Il est important de noter que le choix des solvants et les proportions des mélanges auront un effet sur le dépôt du catalyseur, qu'il soit fait sur une électrode tournante ou sur une GDL lors de la préparation d'un AME [4,5]. Ngo *et coll.* ont notamment démontré que le rapport isopropanol/eau utilisé pour la préparation des encres catalytiques avec un catalyseur Pt/CB a une influence sur la dispersion d'ionomère et son homogénéité dans la couche active [6]. Une diminution de la quantité d'isopropanol a tendance à améliorer les performances de l'AME préparé, car le film créé par le Nafion® à la surface du catalyseur permettra une meilleure conduction des protons (Figure IV-2). La forme et l'homogénéité du dépôt aura donc une influence sur les performances électrochimiques mesurées. Il n'existe cependant pas une solution unique pour la préparation d'encre catalytique et le choix du ou des solvants dépendra très fortement du catalyseur à disperser. Il est cependant indispensable, une fois la méthode choisie, de s'assurer de la reproductibilité des résultats obtenus.

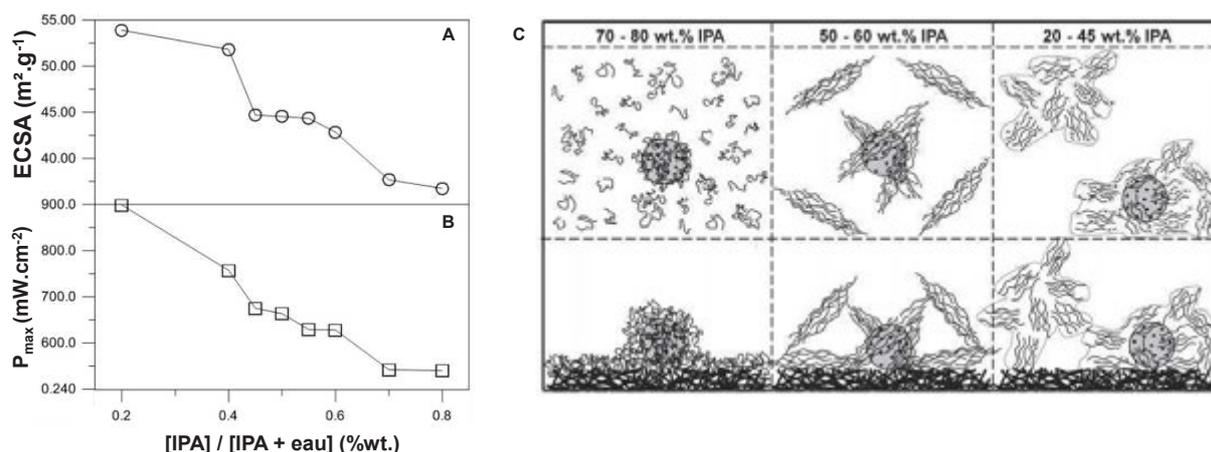
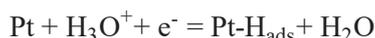


Figure IV-2 – Comparaison (A) de l’ECSA et (B) de la densité de puissance maximale en fonction de la proportion d’isopropanol (IPA) utilisée pour la préparation des encres. Résultats obtenus en monocellule de 25 cm² avec une anode chargée à 0,2 mg_{Pt}.cm⁻², une cathode chargée à 0,4 mg_{Pt}.cm⁻² et une membrane Nafion® 212. H₂/O₂ à 500mL.min⁻¹ à 80°C. (C) Représentation du comportement du couple Pt-C/Nafion® en solution (ligne du haut) et déposé sur la GDL (ligne du bas). Adapté de [6].

IV.1.1.2 Caractérisation électrochimique

Lors des caractérisations RRDE, l’encre catalytique est déposée sur l’électrode de travail sous forme de microgouttelettes. L’évaporation du solvant conduit à l’apparition d’une fine couche active contenant la phase active du catalyseur (Pt ou PtM) sur le support carboné, et le Nafion® [7]. Les analyses sont ensuite réalisées dans un électrolyte liquide qui permet la conduction de protons et dans lequel les gaz de travail (N₂ et O₂) sont dissous. Les deux électrolytes souvent utilisés sont des solutions aqueuses de HClO₄ à 0,1M [8] ou H₂SO₄ à 0,5M [9]. Une fois le système mis en place, il existe un certain nombre de mesures souvent répertoriées permettant la caractérisation du catalyseur : mesure d’ECSA par adsorption/désorption polarisée de l’hydrogène (Hupd de l’anglais *Hydrogen under potential deposition*) [2,10], mesure d’ECSA par désorption de monoxyde de carbone (ou *CO stripping*) [8,10], mesure de l’activité pour l’ORR, tracé des courbes de Koutecky-Levich permettant de remonter à la densité de courant de transfert de charge [11,12] et la mesure de la quantité d’H₂O₂ produite pendant la réaction.

La mesure d’ECSA par Hupd se fait en réalisant des voltampérométries cycliques (CVs – une différence de potentiel est appliquée tandis que le courant est mesuré) à vitesse donnée dans un électrolyte saturé en N₂. La région entre 0,05 et 0,4 V/RHE correspond généralement au phénomène d’adsorption/désorption polarisé de l’hydrogène à la surface du Pt suivant la réaction décrite dans l’Equation IV-1.



Équation IV-1 – Réaction d’adsorption/désorption d’un proton sur un site actif du Pt.

La mesure de l’ECSA se fait par calcul de la charge délivrée lors de la désorption des protons correspondant à l’intégration de la courbe $i = f(E)$ entre 0,05 et 0,4 V/RHE (Figure IV-3) [13].

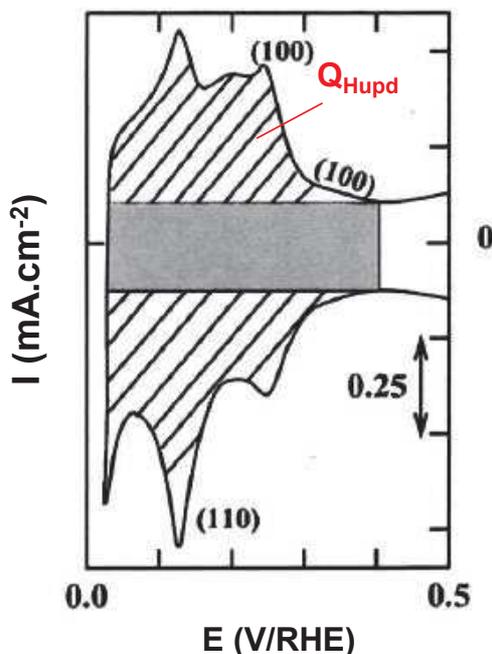


Figure IV-3 – Zone Hupd pour un catalyseur Pt/C à 25°C dans H₂SO₄ 0,5M. Le rectangle gris représente la capacitance de double couche. Adapté de [13].

La charge Q_{Hupd} calculée permet d'obtenir le nombre d'électrons échangés, donc le nombre de protons échangés et donc la quantité de sites actifs présents dans la zone mesurée. Afin de calculer cette valeur, la charge délivrée par la désorption d'une monocouche de proton à la surface d'une feuille lisse de Pt de 1 cm² est fixée à 210 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ [2]. L'ECSCA peut alors être calculée suivant l'équation IV-2. Pour utiliser cette technique, l'hypothèse est faite que l'effet capacitif de la double couche, souvent attribué à la présence de carbone pendant la mesure, est constante sur toute la zone de calcul [14]. En connaissant la surface du dépôt et le chargement de l'électrode, l'ECSCA est la plupart du temps exprimée en $\text{cm}_{\text{Pt}}^2\cdot\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ ou $\text{cm}_{\text{Pt}}^2\cdot\text{cm}_{\text{Electrode}}^{-2}$.

$$\text{ECSCA} = \frac{Q_{\text{Hupd}}}{210 \cdot 10^{-6}} \text{ en } \text{cm}_{\text{Pt}}^{-2}$$

Équation IV-2 – Mesure de l'ECSCA par Hupd

Les différents pics observés sur les voltampérogrammes entre 0,05 et 0,4 V/RHE vont correspondre aux phénomènes d'adsorption/désorption des protons à la surface des différentes facettes cristallines et les défauts du platine [14,15]. Malgré les approximations utilisées lors des calculs avec cette technique, elle permet une bonne comparaison des valeurs obtenues pour différents catalyseurs à condition que les électrodes aient été préparées dans les mêmes conditions.

La mesure de l'activité du catalyseur pour l'ORR se fait dans un électrolyte saturé en O₂. Les mesures d'activité sont réalisées en utilisant une électrode tournante afin d'améliorer l'alimentation du catalyseur en O₂ et ainsi diminuer les pertes dues aux phénomènes de diffusion. Ceci permet de mieux appréhender les problématiques de diffusion de l'O₂ vers les sites actifs et ainsi de calculer plus précisément l'activité pour l'ORR. Les CVs réalisés dans ces conditions permettent de mettre en évidence l'ORR. Afin de

s'affranchir des effets liés à la réduction de l'oxyde de Pt lors des mesures, il est admis d'utiliser uniquement le balayage anodique pour la mesure de l'activité pour l'ORR du catalyseur [16,17]. La Figure IV-4 représente la CV obtenue pour un catalyseur Pt/C en présence d'O₂. Trois zones caractéristiques sont observables sur la courbe. La première zone correspond à l'activation par le catalyseur, elle correspond au début de la réaction (Figure IV-4 A). Elle est liée à différents phénomènes, notamment l'adsorption des réactifs par le catalyseur. Dans la deuxième zone est observée une évolution linéaire du courant (Figure IV-4 B). La réaction de réduction de l'oxygène est limitante. Cette zone est donc caractéristique des capacités électro-catalytiques du catalyseur. La troisième zone est aussi appelée palier de diffusion (Figure IV-4 C). L'alimentation de l'électrode en protons et en O₂ se faisant par convection, il arrive un moment où le courant de réduction est limité par l'alimentation en réactifs de l'électrode de travail. Ainsi, la mesure de l'activité du catalyseur va se faire par mesure du courant de réduction dans la zone linéaire. La littérature utilise la plupart du temps la valeur du courant mesurée à 0,9 V/RHE (Equation IV-3) [18–20]. Utiliser cette convention permet de comparés les catalyseurs entre eux.

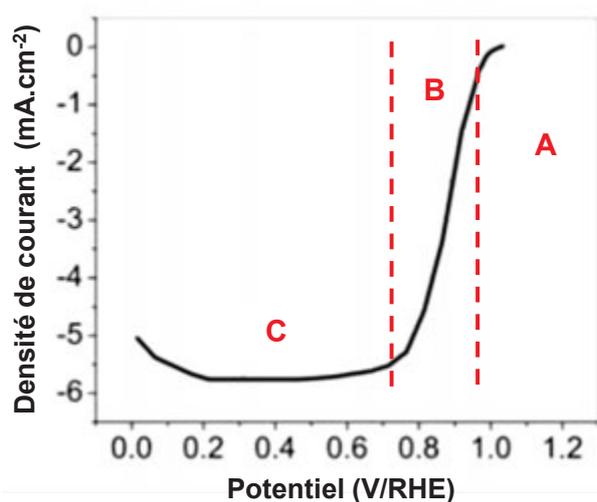


Figure IV-4 – Courbe LSV d'un catalyseur Pt/C dans une solution de HClO₄ à 0,1 M saturée en O₂ à 20 m.s⁻¹ à 1600 trs.min⁻¹. Adapté de [21].

$$\text{Activité} = -\Delta j @ 0,9 \text{ V / RHE en mA.cm}_{\text{Electrode}}^{-2}$$

Équation IV-3 – Mesure de l'activité pour l'ORR

En connaissant l'ECSA et le chargement de l'électrode, l'activité peut être exprimée en mA.m_{Pt}⁻² pour l'activité spécifique ou en A.g_{Pt}⁻¹ pour l'activité massique.

L'utilisation d'un système disque-anneau va permettre la mesure de la quantité d'H₂O₂ produite pendant l'ORR. En effet, comme expliqué dans la partie I.2.1, la réduction de l'oxygène peut conduire à deux produits selon le nombre d'électrons échangés pendant la réaction. Le processus à 4 électrons conduisant à la formation d'eau est celui à favoriser d'un point de vue énergétique, de plus la présence de H₂O₂ est une source de dégradation de la pile (Partie I.2.4.3). La mesure de la quantité d'H₂O₂ produite permet de mesurer la sélectivité du catalyseur pour la production d'eau.

Le potentiel de l'anneau est fixé à 1,2 V/RHE tandis que le courant à l'anneau est mesuré. A ce potentiel, la réaction d'oxydation du H₂O₂ se fera selon l'Equation IV-4.



Équation IV-4 – Réaction d'oxydation de H₂O₂

Le taux de H₂O₂ produit peut donc s'exprimer en comparant les courants mesurés au disque I_D et à l'anneau I_R [17]. Les Equations IV-5 A et B permettent d'exprimer les courant I_D et I_R en fonction des contributions des différentes espèces. Le taux de H₂O₂ peut être calculé avec les flux molaires d'oxygène correspondant aux processus à 2 et à 4 électrons selon les Equations IV-5 C, D et E. A noter que N est le taux de collection de l'anneau utilisé et F la constante de Faraday.

$$I_D = I_{\text{H}_2\text{O}} + I_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (\text{A})$$

$$I_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{I_R}{N} \quad (\text{B})$$

$$n_{\text{O}_2(4\text{e}^-)} = \frac{I_{\text{H}_2\text{O}}}{4F} \quad (\text{C})$$

$$n_{\text{O}_2(2\text{e}^-)} = \frac{I_{\text{H}_2\text{O}_2}}{2F} \quad (\text{D})$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2(2\text{e}^-)}}{n_{\text{O}_2(4\text{e}^-)} + n_{\text{O}_2(2\text{e}^-)}} = \frac{2I_R/N}{I_D + I_R/N} \quad (\text{E})$$

Équations IV-5 – Equations permettant le calcul du taux d'H₂O₂ produit en utilisant les mesures à l'anneau. Adapté de [17].

La Figure IV-5 représente les tracés obtenus classiquement pour la mesure du taux d'H₂O₂ calculé à partir des courants au disque et à l'anneau pour des catalyseurs actifs pour l'ORR [19].

Entre 1 et 0,7 V/RHE le taux de H₂O₂ produit est faible (inférieur à 1%). Dans cette région l'ORR se fait principalement par le processus à 4 électrons. La production d'H₂O₂ est importante aux bas potentiels, entre 0,05 et 0,4 V/RHE du fait de la réduction de l'oxygène par le support carboné [22]. L'utilisation de ces techniques en RRDE permet donc d'obtenir l'ECSA, l'activité pour l'ORR et le taux d'H₂O₂ produit pour le catalyseur étudié. Cependant l'utilisation d'un électrolyte liquide et de gaz de travail dissous fait que cette technique est assez éloignée du fonctionnement réel de la pile.

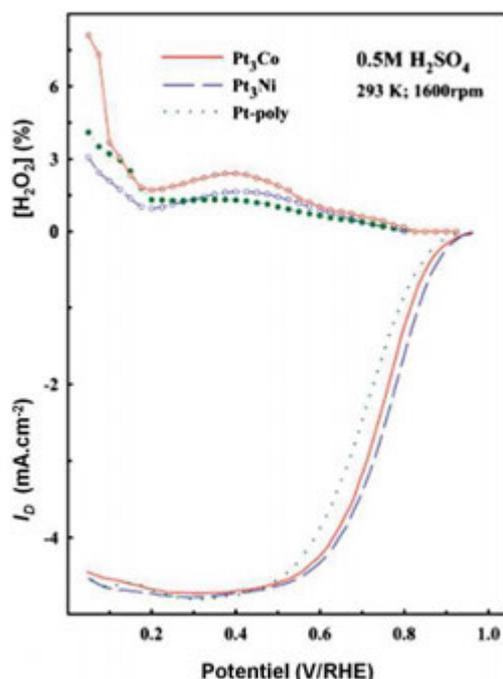


Figure IV-5 – Taux de H₂O₂ et courant du disque I_D pour différents catalyseurs mesurés dans une solution de H₂SO₄ à 0,5 M saturée en O₂ à 20 m.s⁻¹ à 1600 trs.min⁻¹. Adapté de [19].

IV.1.2 Caractérisation en demi-pile

Si la caractérisation en demi-pile s'approche un peu plus du fonctionnement réel de la pile, c'est tout d'abord que le catalyseur est mis en forme dans un demi-AME. En effet, pour la caractérisation en demi-pile, seule la couche active cathodique est étudiée. Le catalyseur est pressé à chaud entre une GDL et une membrane polymère pour former un empilement compact [23]. L'alimentation en gaz se fait alors par la GDL tandis que la membrane électrolyte polymère est mise en contact avec un électrolyte liquide lui-même saturé avec le gaz de travail (comme pour les tests RRDE). L'électrode ainsi préparée va alors constituer l'électrode de travail dans un système à trois électrodes. La Figure IV-6 représente un schéma du montage.

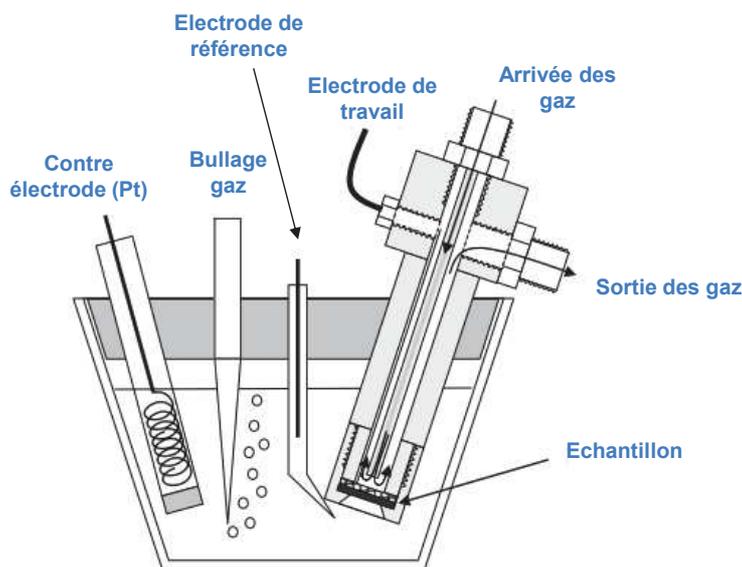


Figure IV-6 – Schéma du montage en demi-pile. Adapté de [23].

En utilisant cette technique, la mesure de l'ECSA et de l'activité pour l'ORR peut se faire en utilisant les mêmes méthodes décrites pour la caractérisation en RRDE. Comme le montre la Figure IV-7 présentant des CVs obtenus en demi-pile sous O₂, le palier de diffusion n'est plus observable. En effet, l'alimentation en O₂ étant constante en demi-pile, l'alimentation en gaz n'est plus un phénomène limitant.

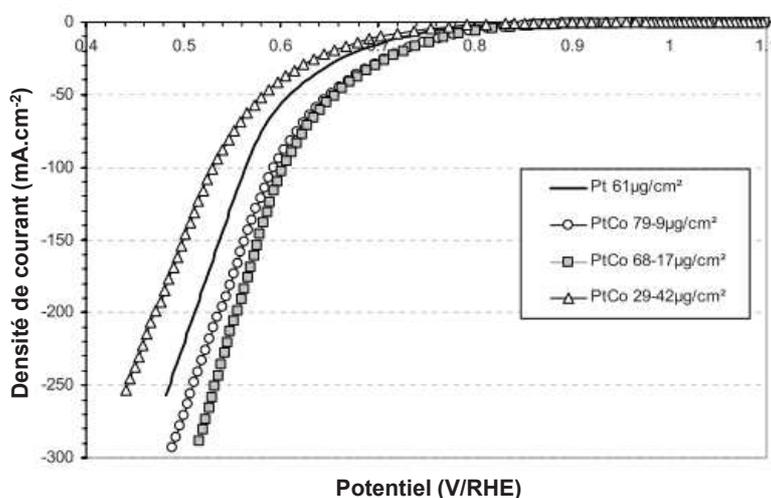


Figure IV-7 – Voltampérogrammes obtenus pour différents catalyseurs et chargements dans une solution de H₂SO₄ à 0,5 M saturé en O₂ à 20 m.s⁻¹. Adapté de [23].

Les problèmes de diffusion observés seront alors directement liés à l'accessibilité des gaz aux sites actifs du catalyseur. L'accessibilité peut être réduite lorsque les courants sont élevés si la quantité d'eau produite est trop importante.

Lors de l'étude d'un catalyseur, le tracé des courbes de Tafel (Figure IV-8) permet de s'affranchir de l'ensemble des phénomènes de diffusion pour ne considérer que les phénomènes cinétiques (Equation IV-6) [24].

$$\Delta E = a + b \cdot \log(i) \text{ où } b = -\frac{2,3RT}{\alpha nF}$$

Équation IV-6 – Equation de Tafel où α est le coefficient de transfert de charge et n le nombre d'électrons échangés. Adapté de [24].

En effet, en utilisant l'équation de Tafel qui relie la surtension entre les électrodes à l'évolution de la densité de courant, il est possible de tracer une droite $\Delta E = f(\log(i))$ dont le coefficient directeur b correspond au coefficient de Tafel. Pour un système donné, le coefficient de Tafel est une constante exprimée en mV.dec⁻¹ (millivolt par décade de courant, si le courant est tracé sur une échelle logarithmique il correspond au potentiel à appliquer pour diviser par 10 la densité de courant). Ce coefficient est caractéristique de la cinétique de la réaction et permet de mettre en évidence les phénomènes cinétiquement déterminants. La comparaison de ce coefficient de Tafel permettra donc, dans une gamme de potentiel donnée, de comparer les réactions d'un point de vue cinétique pour les différents catalyseurs. En corrigeant le potentiel de la chute ohmique et en travaillant dans un domaine où la diffusion n'est pas un phénomène limitant, l'équation de Tafel permet de caractériser les surtensions

d'activation. Du fait de la cinétique lente de l'ORR, c'est la surtension d'activation cathodique qui prédomine [24]. Des surtensions d'activations importantes conduiront à des coefficients de Tafel élevés.

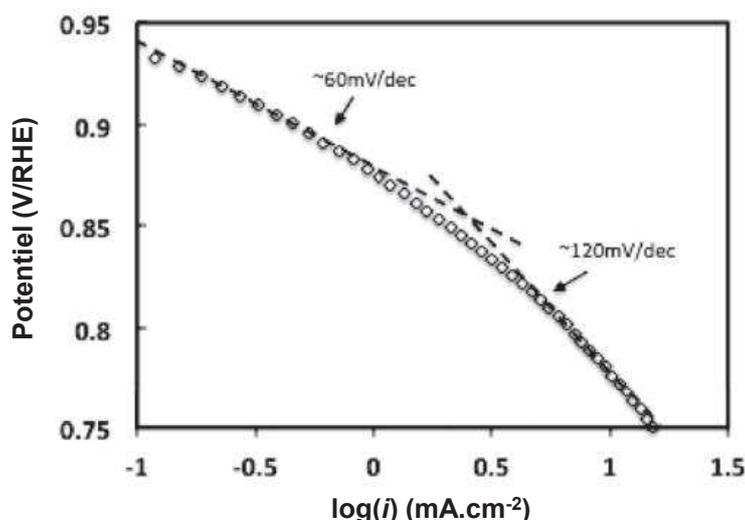


Figure IV-8 – Courbe de Tafel pour l'ORR d'un Pt polycristallin mesuré par RRDE dans une solution de HClO₄ à 0,1 M saturée en O₂ à 10 m.s⁻¹ à 1600 trs.min⁻¹. Adapté de [24].

Des analyses électrochimiques complémentaires peuvent être réalisées sur les échantillons. La spectrométrie d'impédance électrochimique (EIS) va permettre de caractériser les phénomènes de résistances dans le système [25]. Cette technique consiste à appliquer une faible différence de potentiel sinusoïdale ou une perturbation au courant dans son état quasi-stationnaire et à mesurer la réponse du système. Il existe plusieurs façons de représenter le phénomène (diagramme de Bode, diagramme de Cole-Cole) mais la représentation la plus largement utilisée est le diagramme de Nyquist (Figure IV-9).

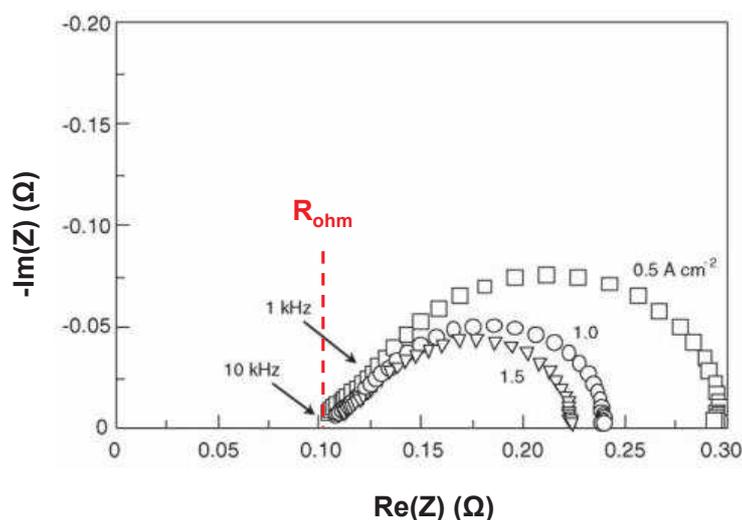


Figure IV-9 – Exemple de diagramme de Nyquist obtenu pour un catalyseur Pt/CB commercial dans une mono-cellule de 23 cm² H₂/O₂ pour différentes densités de courant. Adapté de [26].

Il représente dans un plan complexe l'évolution du déphasage, c'est-à-dire la réponse à la perturbation en fonction du module de l'impédance, soit le tracé de la partie imaginaire de l'impédance Im(Z) en fonction de sa partie réelle Re(Z). Dans le cas des PEMFCs, le diagramme de Nyquist représente deux arcs de

cercles correspondants respectivement aux hautes et aux basses fréquences. De nombreuses études de modélisations ont permis de corrélérer les différentes évolutions du diagramme de Nyquist d'un système avec des phénomènes caractéristiques de ce système [27,28]. Il est notamment rapide d'obtenir une estimation de la résistance globale du système R_{ohm} (résistance au transport de protons dans la membrane et résistances au transport d'électrons des différents composants du système) [26]. Les tests en demi-pile permettront une caractérisation un peu plus précise des différents catalyseurs. Leurs mises en forme dans un AME permettra d'observer les effets du support carboné sur les transferts de matières et donc sur les performances du catalyseur.

IV.1.3 Caractérisation en mono-cellule

Les catalyseurs sont cette fois testés dans des conditions représentatives du fonctionnement réel d'une PEMFC. C'est la technique de caractérisation la plus difficile à mettre en place tant par le temps de préparation des échantillons que par la nécessité d'un appareillage adapté. Comme pour les tests en demi-pile, le catalyseur à tester doit être mis en forme dans un AME. Cette fois-ci l'AME est complet, c'est-à-dire qu'il comprend les couches actives anodiques et cathodiques séparées par la membrane électrolyte polymère. Les techniques de préparation et d'assemblages sont multiples. Une fois les encres catalytiques préparées, le dépôt des couches actives peut se faire de différentes manières. Le dépôt de l'encre peut se faire sur la membrane (CCM de l'anglais *Catalyst Coated Membrane*) ou sur la GDL (CCB de l'anglais *Catalyst Coated Backing*) [29]. Ce dépôt peut se faire, par exemple, par pulvérisation [30], sérigraphie [31], transfert [32], ou induction [33].

Une fois préparé, l'AME est placé dans une mono-cellule conçu pour permettre le maintien de l'AME, la mise en température, l'alimentation en gaz et la collecte des électrons.

Plusieurs méthodes de caractérisation décrites dans les parties précédentes peuvent être utilisées pour caractériser les AMEs en mono-cellule. L'ECSA peut notamment être mesurée en réalisant des CVs. Le principe est le même que celui utilisé en RRDE ou en demi-pile. Pour mesurer l'ECSA par Hupd à la cathode, un balayage en tension est réalisé alors que la cathode est alimentée en gaz inerte et l'anode en hydrogène. Dans cette configuration, l'anode se comporte comme une électrode réversible à hydrogène de référence et permet de tracer les voltampérogrammes.

Les performances électro-catalytiques des AMEs pour l'ORR sont obtenues en traçant les courbes de polarisation (CdP). Pour cette caractérisation, l'anode est alimentée en H_2 tandis que la cathode est alimentée en air ou en O_2 . Le tracé consiste à évaluer la différence de potentiel en fonction de la densité de courant. L'évolution d'une courbe de polarisation classique permet de mettre en évidence des phénomènes irréversibles qui viennent diminuer la différence de potentiel [34]. Idéalement, cette différence de potentiel devrait être égale au potentiel standard de la réaction de l'ORR soit 1,23 V/RHE (Figure IV-10 A). Cependant les tests ne se font pas dans des conditions standards de pression ou de température. Hors équilibre, le potentiel devrait suivre l'équation de Nernst [35]. Cependant, des

phénomènes parallèles comme le phénomène de *gas cross-over* (passage des gaz par la membrane d'un côté à l'autre de la cellule) contribuent lui aussi à diminuer le potentiel mesuré, si bien que l'OCV (de l'anglais *Open Circuit Voltage*) est la plupart du temps autour de 1,0 V/RHE (Figure IV-10 B). En effet, la membrane électrolyte n'étant pas totalement imperméable aux gaz, lors du fonctionnement de la pile une petite partie de l'hydrogène peut la traverser et sera oxydée à la cathode. Le courant ainsi généré diminue la différence de potentiel mesurée pour la pile à l'OCV. Pour de faible courant, il y a une diminution rapide de la différence de potentiel. Ses pertes sont dues à l'activation du catalyseur (Figure IV-10 C). Pour que l'ORR ait lieu, il faut que le système reçoive suffisamment d'énergie pour atteindre l'énergie d'activation. Le rôle du catalyseur est de diminuer cette barrière d'activation. Cependant la réaction nécessite tout de même de l'énergie pour avoir lieu. Une partie de l'énergie est utilisée pour atteindre le seuil d'activation : c'est la surtension d'activation. Cette surtension dépendra donc de la nature du catalyseur, de la manière dont les réactifs sont adsorbés ou encore de la facilité des charges à se déplacer dans le système. Lorsque le courant augmente la résistance ohmique devient le phénomène limitant. L'ensemble des résistances ohmiques du système conduit à une diminution du potentiel de la cellule (Figure IV-10 D). Enfin, lorsque les courants sont élevés, la chute du potentiel est due à la résistance aux transferts de matière dans la couche active (Figure IV-10 E). Pour les densités de courant importantes, la quantité d'eau produite augmente et peut s'accumuler dans la GDL et limiter la diffusion de l'O₂, les sites actifs du catalyseur deviennent alors plus difficilement accessibles. Ce phénomène est particulièrement observé en travaillant sous air. Lorsque la gestion de l'eau est convenable, c'est la diffusion protonique qui devient limitante et entraîne la chute de potentiel.

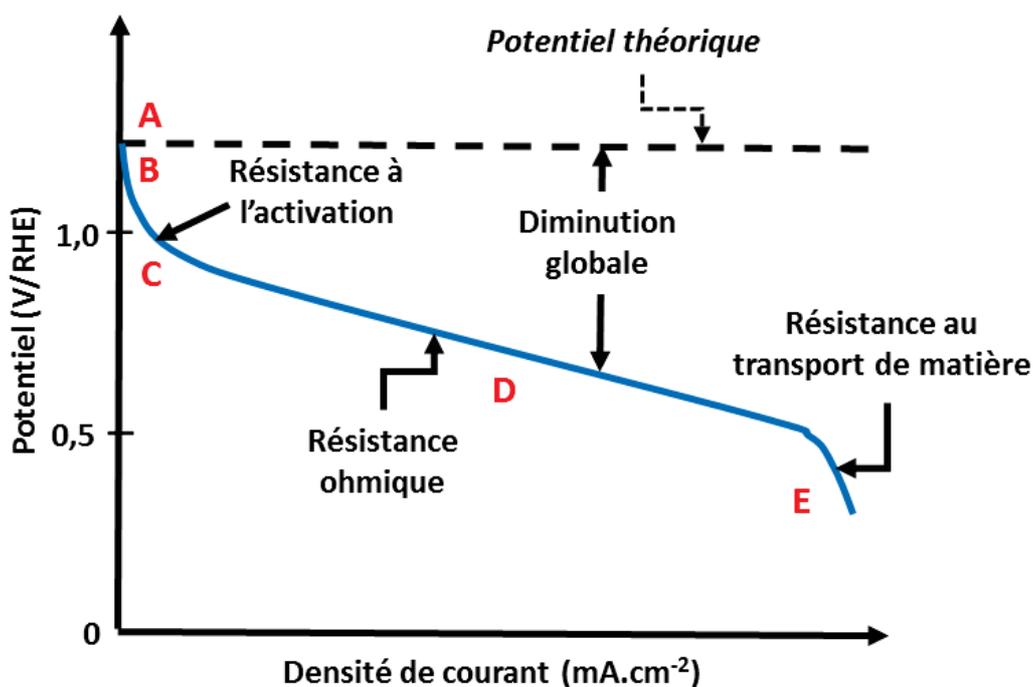


Figure IV-10 – Courbe de polarisation classique pour une PEMFC. Adapté de [38].

Les performances peuvent aussi être exprimées en puissance développée par la cellule, correspond au produit de la densité de courant par la différence de potentiel (exprimé en $W.cm^{-2}$) [36]. En travaillant dans des conditions similaires pour l'ensemble des AMEs testés, l'étude des EIS permettra de comparer les pertes dues à la forme de la couche actives [37].

IV.1.4 Tests de dégradation accélérés

Comme expliqué dans le Chapitre I, les phénomènes de dégradation, qui conduisent à une diminution des performances des PEMFCs, sont nombreux. L'un des objectifs de l'utilisation des CNTs est de réduire les dégradations dues à la corrosion du support carboné pendant le fonctionnement de la pile. Malgré ces phénomènes de dégradation, les PEMFCs restent des systèmes avec des durées de vie assez importantes, par exemple supérieures à 4000 heures pour des applications automobiles [39]. Les tests de dégradation accélérés sont mis en place pour simuler l'activité du système et évaluer sur une période de temps courte, le comportement qu'auraient les différents composants du système lors d'un fonctionnement normal. Plus précisément, les ASTs consistent à appliquer une contrainte sur un élément précis du système afin de provoquer les mêmes dégradations qui pourraient être observées lors du fonctionnement normal et d'évaluer l'effet de ces dégradations sur les performances globales du système. Il existe une très grande variété de tests de dégradation : empoisonnement du catalyseur ou de la membrane par des contaminants extérieurs [40,41], cycle d'arrêt-démarrage [42], cycle d'humidité relative [43], cycle en potentiel [44,45] ou encore maintien d'un potentiel constant sur une longue durée [46]. Des ASTs peuvent être réalisés afin d'analyser les effets liés à la dégradation du support carboné. L'un des tests pouvant être réalisés consiste à effectuer des cycles en potentiel à très grandes vitesses de balayages dans une gamme de potentiel où l'oxydation du carbone a lieu. Comme expliqué dans le Chapitre I, l'*U. S. Department of Energy* (DoE) est une référence mondiale dans le domaine des recherches sur les PEMFCs [47]. Les ASTs qu'ils mettent en place pour caractériser leurs AMEs sont souvent considérés comme des références. L'un des protocoles de test a été décrit et utilisé par Park *et coll.* pour l'étude de catalyseur [48]. Ce protocole consiste à effectuer un balayage en tension triangulaire entre 1,0 et 1,5 V/RHE à une vitesse de $500 mV.s^{-1}$ à $80\text{ }^{\circ}C$ tandis que l'anode est alimentée en H_2 et la cathode en N_2 avec une humidité relative (RH de l'anglais *Relative Humidity*) de 100 % pour les deux électrodes. Le cycle est alors répété un certain nombre de fois. Le schéma du protocole est résumé dans la Figure IV-11. Les performances de l'AME sont mesurées à intervalle régulier et comparées avec les performances avant l'AST afin d'évaluer la diminution des performances due à la corrosion du support carboné. Comme expliqué dans la Partie I, la corrosion du support carboné favorisera le phénomène d'agglomération des NPs de Pt. Une diminution de l'ECSA et de l'activité pour l'ORR est alors observée. La Figure IV-12 représente l'évolution classique des CVs sous N_2 et des courbes de polarisation pendant les ASTs.

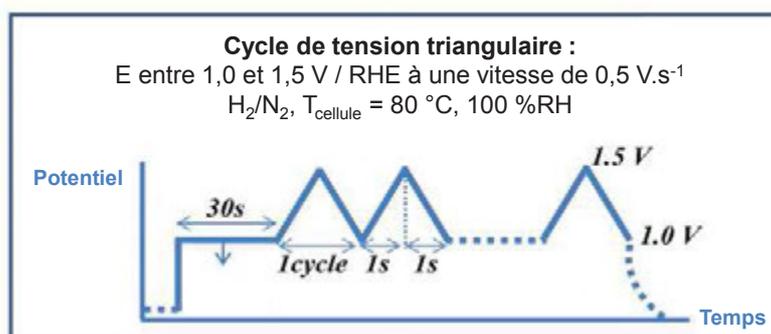


Figure IV-11 – Protocole d'AST pour la dégradation du carbone. Adapté de [48].

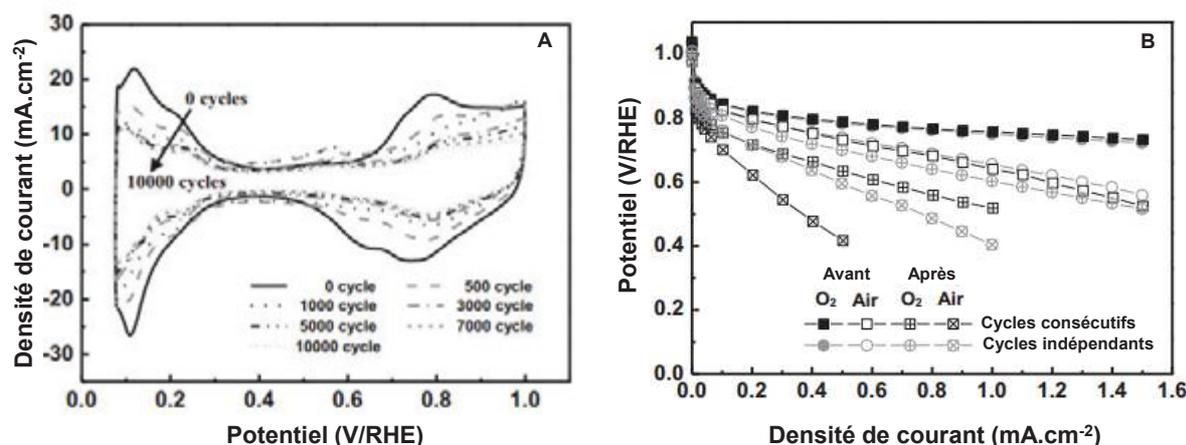


Figure IV-12 – (A) Evolution des CVs en fonctions du nombre de cycles. (B) Evolution des courbes de polarisation avant et après 10 000 cycles (consécutifs ou indépendants). Adapté de [48].

Pour conclure cette introduction, il faut noter que les techniques pour caractériser électrochimiquement les catalyseurs pour PEMFCs sont variées et une liste non exhaustive a été décrite ici. Les différentes techniques décrites vont être utilisées afin de caractériser les catalyseurs dont la préparation a été discutée dans le Chapitre III. Les caractérisations en RRDE vont permettre de vérifier l'activité, la pertinence de la synthèse et donner une première estimation des performances. La mise en forme des catalyseurs dans un AME lors des tests en demi-pile permettra d'obtenir une idée plus précise des performances dans des conditions réelles de fonctionnement et servira à sélectionner les catalyseurs les plus pertinents pour les tests en mono-cellules. En effet, les caractérisations en mono-cellule sont assez lourdes en termes de préparation des échantillons et de fonctionnement, il n'a donc pas été possible de tester l'ensemble des catalyseurs.

IV.2 Caractérisation RRDE

La plupart des catalyseurs dont la préparation a été décrite dans le chapitre précédent ont été caractérisés par RRDE. Les mêmes caractérisations ont été réalisées sur un catalyseur commercial Pt₃Co/CB (NPs d'un diamètre moyen autour de 5 nm, catalyseur contenant 6 % de Co et 46 % de Pt en masse) afin d'estimer les performances obtenues.

IV.2.1 Catalyseurs PtCo/N-CNTs

Afin de préparer les électrodes, les catalyseurs sont d'abord dispersés dans un mélange isopropanol/eau/Nafion®. Pour chacun des catalyseurs, l'encre catalytique est déposée sur l'électrode de façon à obtenir un chargement en Pt de $100 \mu\text{g}_{\text{Pt}}.\text{cm}_{\text{Electrode}}^{-2}$. Les catalyseurs **PtCo/E10A20**, **PtCo/A20E10**, **PtCo/A30**, **PtCo/A20E10-Ox**, **PtCo/A20E10-PSA**, **PtCo/A20E10-HT**, **PtCo/A30-HT** ainsi que la référence **Pt₃Co/CB** ont été caractérisés. Le catalyseur **PtCo/E30** a été éliminé dès les caractérisations structurales du fait de la très mauvaise distribution des nanoparticules (NPs) sur le support. L'ECSA, l'activité et le taux d'H₂O₂ produit ont été déterminés pour chacun des catalyseurs testés en utilisant les méthodes décrites dans l'introduction de ce chapitre. La Figure IV-13 A représente les voltampérogrammes obtenus pour chacun des catalyseurs. La région entre 0,05 et 0,4 V/RHE est caractéristique de la désorption des protons. Pour l'ensemble des catalyseurs, deux pics de désorption des protons à 0,14 V/RHE et 0,24 V/RHE sont observés. Ils correspondent aux pics généralement observés pour les facettes cristallines (100) et (110) du Pt. L'ECSA de chacun des catalyseurs est calculée par Hupd. L'ensemble des valeurs calculées sont récapitulés dans le Tableau IV-1.

L'ensemble des valeurs obtenues pour les catalyseurs **PtCo/N-CNTs** préparés est supérieur à $22,3 \text{ m}^2.\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$, la valeur obtenue pour la référence commerciale **Pt₃Co/CB**. Cela pourrait s'expliquer du fait que le diamètre moyen des NPs est plus important pour cette référence (environ 5 nm de diamètre alors que pour les catalyseurs PtCo/N-CNTs, la taille moyenne des particules est autour de 2 nm). Une augmentation de la taille des NPs conduit généralement à une diminution de l'ECSA [49]. La taille des NPs n'est cependant pas la seule à influencer sur la valeur de l'ECSA, puisque des valeurs allant de $29,9 \text{ m}^2.\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ pour **PtCo/A20E10** jusqu'à $64,7 \text{ m}^2.\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ pour **PtCo/A20E10-PSA** sont obtenues, alors que les NPs des catalyseurs PtCo/N-CNTs ont des tailles similaires. Il est souvent observé un effet notable du support sur la mesure de l'ECSA en RRDE [50,51]. En effet, pour la caractérisation, le catalyseur est déposé sous la forme d'une couche mince contenant le support carboné, la phase active et le Nafion®. Dans cette configuration, le support carboné joue un rôle important à la fois sur l'activité pour l'ORR et dans la mesure de l'ECSA. Il est démontré que la mouillabilité du support joue un rôle important dans l'épaisseur de la double couche, caractéristique de l'interaction entre le catalyseur et l'électrolyte [52]. Dans le cas d'un support très hydrophobe, l'une des explications pourrait venir de la formation d'un fin film gazeux qui pourrait empêcher la formation de cette double couche. Les résultats dépendront à la fois des interactions entre le support et les NPs mais aussi de l'affinité de ce support avec l'électrolyte liquide qui est le vecteur des espèces dissoutes (les protons dans le cas de l'ECSA et des protons et de l'oxygène dans le cas de l'activité) [53]. Les ECSAs les plus grandes sont obtenues pour **PtCo/A30** et **PtCo/A20E10-PSA**, avec respectivement $55,5 \text{ m}^2.\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ et $64,7 \text{ m}^2.\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$. Ce sont les catalyseurs qui présentaient les meilleures distributions de NPs et dont les CNTs contenaient le plus de fonctions oxygénées. L'hypothèse d'une bonne interaction entre le support, le Nafion®, les NPs PtCo et les protons peut être faite, ce qui expliquerait les résultats obtenus.

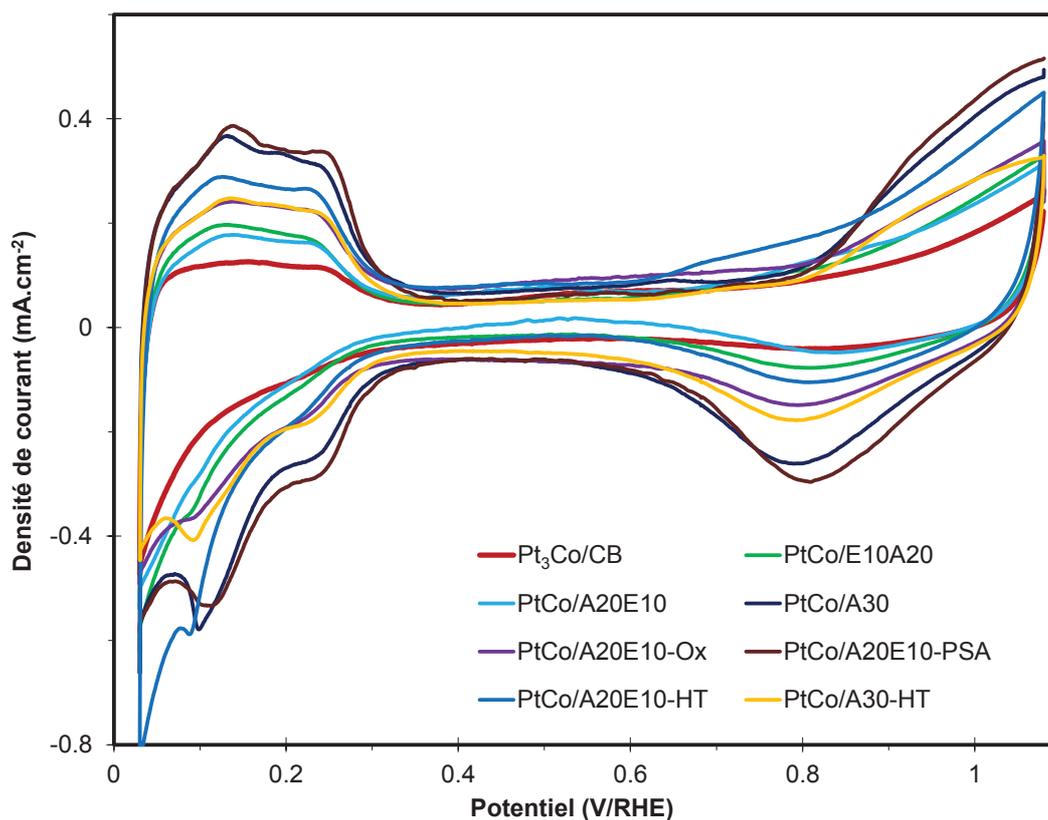


Figure IV-13 – CVs obtenus pour les différents catalyseurs PtCo/N-CNTs et **Pt₃Co/CB** dans une solution de H₂SO₄ à 0,5 M saturée en N₂ à 5 mV.s⁻¹.

La mesure de l'activité a été réalisée en effectuant des CVs dans un électrolyte saturée en O₂. Les activités obtenues pour l'ORR sont répertoriées dans le Tableau IV-1. L'ensemble des CVs est représenté dans la Figure IV-14. Les activités mesurées pour les catalyseurs PtCo/N-CNTs sont supérieures ou égales à la valeur obtenue pour la référence commerciale (12,2 A.g_{Pt}⁻¹). Le dopage à l'azote permet d'augmenter les interactions électroniques entre le support et les NPs. Comme expliqué dans la partie I.3.3.2, la présence d'azote dans un CNTs entraîne des modifications électroniques et permet d'augmenter les énergies de liaison entre les métaux et le support. Or, des études montrent qu'une énergie de liaisons plus importantes entre le support et le métal va modifier l'environnement électronique de la particule et faciliter l'adsorption d'O₂ [54,55]. Cependant, les activités ne sont pas proportionnelles aux surfaces actives mesurées. Si l'ECSA mesurée pour **Pt₃Co/CB** était de loin la plus petite, son activité reste très proche de celles des catalyseurs PtCo/N-CNTs. De même, si l'ECSA la plus importante était obtenue pour **PtCo/A20E10-PSA**, l'activité la plus importante est mesurée pour **PtCo/A30** (20,1 A.g_{Pt}⁻¹). Les valeurs obtenues permettent de mettre en évidence les limitations dues au transport de matière. L'ORR nécessite une bonne diffusion de l'oxygène dissous jusqu'aux sites actifs. Cependant, cette accessibilité de l'O₂ semble difficile du fait de l'utilisation de CNTs pour la préparation de couches actives. Les meilleurs résultats sont obtenus avec les catalyseurs ayant une bonne affinité avec l'électrolyte et permettant une bonne diffusion de l'oxygène dans la couche active. Les résultats montrent souvent que les catalyseurs préparés à partir de support hydrophiles présentent de bonnes performances en RDDE [53].

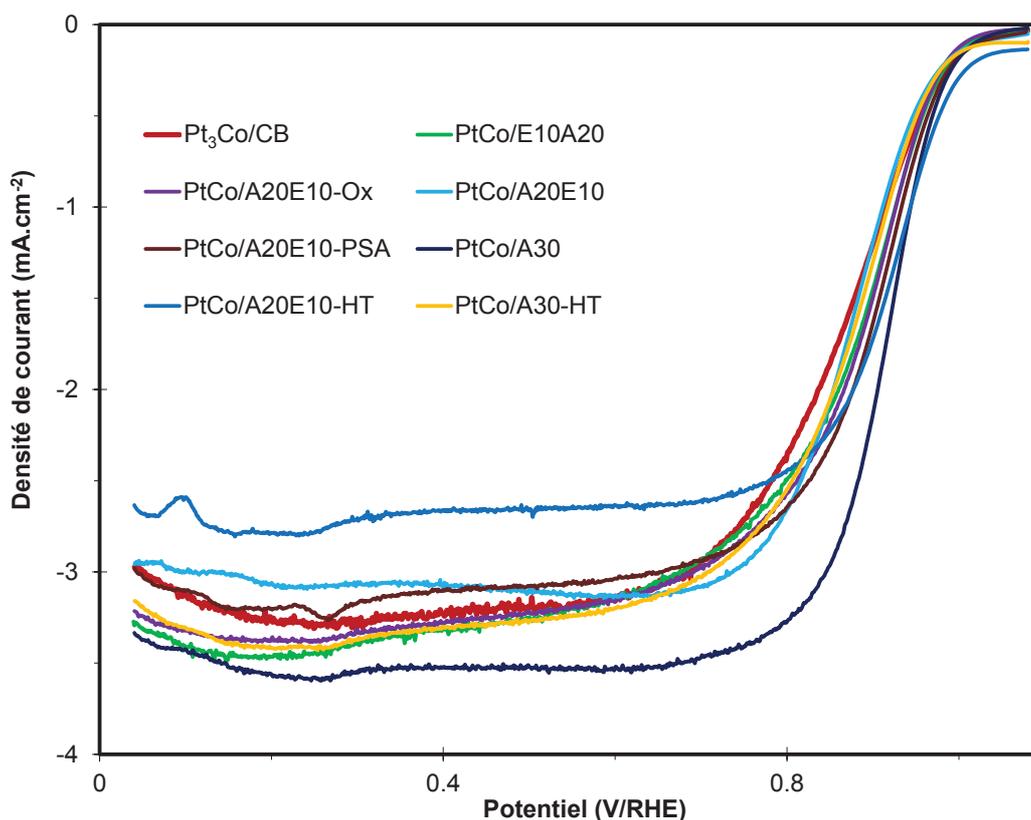


Figure IV-14 – Retour des CVs obtenus pour les différents catalyseurs *PtCo/N-CNTs* et *Pt₃Co/CB* dans une solution de H_2SO_4 à 0,5 M saturée en O_2 à $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ à $900\text{ trs}\cdot\text{min}^{-1}$.

Tableau IV-1 – Récapitulatif des résultats obtenus en RRDE pour les catalyseurs *PtCo/N-CNTs* et la référence *Pt₃Co/CB*.

Echantillon	Chargement en Pt de l'électrode ($\mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-1}$)	ECSA ($\text{m}^2\cdot\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$)	Densité de courant à 0,9 V/RHE ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Densité de courant massique à 0,9 V/RHE ($\text{A}\cdot\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$)
Pt₃Co/CB	100	22,3	1,22	12,2
PtCo/E10A20	100	32,5	1,44	14,4
PtCo/A20E10	99	29,9	1,21	12,2
PtCo/A30	106	55,5	2,12	20,1
PtCo/A20E10-Ox	100	35,2	1,48	14,8
PtCo/A20E10-PSA	99	64,7	1,64	16,6
PtCo/A20E10-HT	100	34,9	1,73	17,5
PtCo/A30-HT	100	34,9	1,29	13,8

IV.2.2 Catalyseurs PtNi/N-CNTs

Les catalyseurs *PtNi/N-CNTs* ont eux aussi été testés en RRDE. Il a été démontré que le type d'alliage utilisé a une influence sur les performances obtenues pour l'ORR [56–58]. Il est donc intéressant d'étudier

ces catalyseurs **PtNi/N-CNTs**. Les mêmes caractérisations que pour les catalyseurs **PtCo/N-CNTs** ont été réalisées.

Des CVs ont été effectués dans un électrolyte saturé en N_2 dans un premier temps (Figure IV-15 A), puis saturé en O_2 dans un second temps (Figure IV-15 B). Les ECSAs et des activités mesurées sont données dans le Tableau IV-2. Les mêmes tendances que pour les catalyseurs **PtCo/N-CNTs** ont été obtenues. Les ECSAs et les activités pour l'ORR mesurées pour les catalyseurs **PtNi/N-CNTs** sont toutes supérieures aux résultats obtenus pour la référence commerciale. Cependant ce ne sont pas les mêmes N-CNTs qui permettent d'obtenir les meilleures performances. Ici, la plus grande ECSA et la meilleure activité sont obtenues pour **PtNi/A20E10-HT** avec $52,0 \text{ m}^2.\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ et $21,2 \text{ A}.\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$. D'un point de vue structural, c'est le catalyseur qui présentait la meilleure distribution des NPs à la surface du support carboné. Les différences de distribution des NPs avaient été justifiées par de meilleures interactions entre les métaux et les N-CNTs [12]. Les caractérisations électrochimiques montrent que les performances des catalyseurs vont également dépendre des interactions entre le support et les NPs, ce qui explique que suivant le métal utilisé dans l'alliage PtM ce ne sont pas les mêmes N-CNTs qui donneront les meilleurs résultats. Des études théoriques montrent effectivement que l'énergie de liaison entre des matériaux carbonés dopés et des métaux de transition vont dépendre à la fois du métal étudié mais aussi du site d'adsorption [59,60]. Pour un métal donné, l'énergie de liaison évoluera selon le nombre d'azote et/ou la présence de vacances (une vacance est un défaut dans la structure carbonée qui entraîne l'absence du carbone voisin de l'azote). Comme expliqué plus haut, des énergies de liaison plus importantes vont favoriser l'adsorption d' O_2 et donc permettre d'obtenir de meilleures activités. Cela expliquerait donc pourquoi les meilleurs catalyseurs ne sont pas obtenus avec les mêmes N-CNTs selon si le métal de transition est du cobalt ou du nickel.

Pour finir, il faut tout de même noter que les ordres de grandeurs des ECSAs et des activités mesurées sont les mêmes pour les catalyseurs **PtCo/N-CNTs** et **PtNi/N-CNTs**. Le traitement du support à haute température a un effet positif sur le support **A20E10** et un effet négatif mais moindre sur le support **A30**.

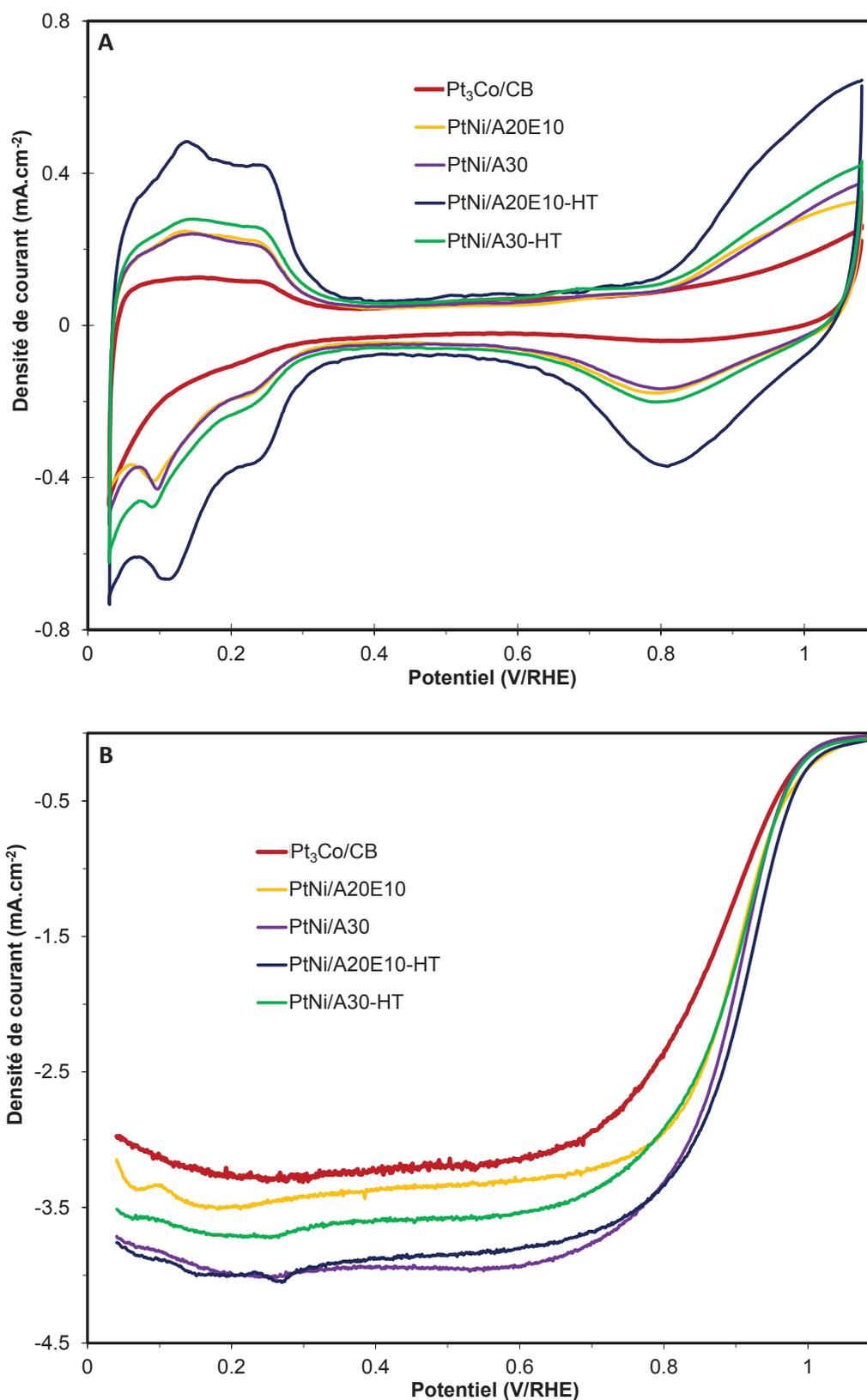


Figure IV-15 – (A) CVs obtenus pour les différents catalyseurs *PtNi/N-CNTs* et *Pt₃Co/CB* dans une solution de H₂SO₄ à 0,5 M saturée en N₂ à 5 mV.s⁻¹. (B) Retour des CVs obtenus pour les différents catalyseurs *PtNi/N-CNTs* et *Pt₃Co/CB* dans une solution de H₂SO₄ à 0,5 M saturée en O₂ à 5 mV.s⁻¹ à 900 trs.min⁻¹.

Tableau IV-2 – Récapitulatif des résultats obtenus en RRDE pour les catalyseurs PtNi/N-CNTs et la référence Pt₃Co/CB.

Echantillon	Chargement en Pt de l'électrode ($\mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-1}$)	ECSA ($\text{m}^2\cdot\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$)	Densité de courant à 0,9 V/RHE ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Densité de courant massique à 0,9 V/RHE ($\text{A}\cdot\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$)
Pt ₃ Co/CB	100	22,3	1,22	12,2
PtNi/A20E10	99	40,3	1,68	16,8
PtNi/A30	106	34,7	1,85	18,8
PtNi/A20E10-HT	99	52,0	2,12	21,2
PtNi/A30-HT	106	46,4	1,66	16,6

IV.2.3 Catalyseurs PtCo/E3T27 et PtNi/E3T27

Pour les catalyseurs PtCo/E3T27 et PtNi/E3T27, les ECSAs ont été mesurées à partir des CVs effectuées sous N₂ (Figure IV-16 A) tandis que l'activité est mesurée à partir des CVs effectuées sous O₂ (Figure IV-16 B). Le Tableau IV-3 récapitule les résultats obtenus. Une fois encore, l'influence du support carboné sur les performances obtenues en RRDE est mise en évidence. Avec 13,0 A.g_{Pt}⁻¹ l'activité mesurée pour PtCo/E3T27 est légèrement supérieure à celle de la référence commerciale. La valeur obtenue pour PtNi/E3T27 est quant à elle nettement inférieure (5,8 A.g_{Pt}⁻¹). Les explications possibles pour le résultat obtenu pour PtNi/E3T27 pourraient être soit une mauvaise interaction entre les NPs PtNi et le support E3T27, ou bien une quantité trop importante de support carboné lors de la mesure. En effet, les mesures sont faites à chargement de Pt équivalent sur l'électrode, cependant les chargements en Pt dans les catalyseurs ne sont pas toujours les mêmes. Il faut rappeler que le chargement en Pt pour PtNi/E3T27 était relativement bas (23,3 % en masse), ce qui a dû conduire à une couche active plus épaisse lors des mesures en RRDE. Cela pourrait expliquer la faible activité de ce catalyseur. Pour conclure, il faut remarquer que les S-CNTs donnent globalement de moins bon résultats que les N-CNTs.

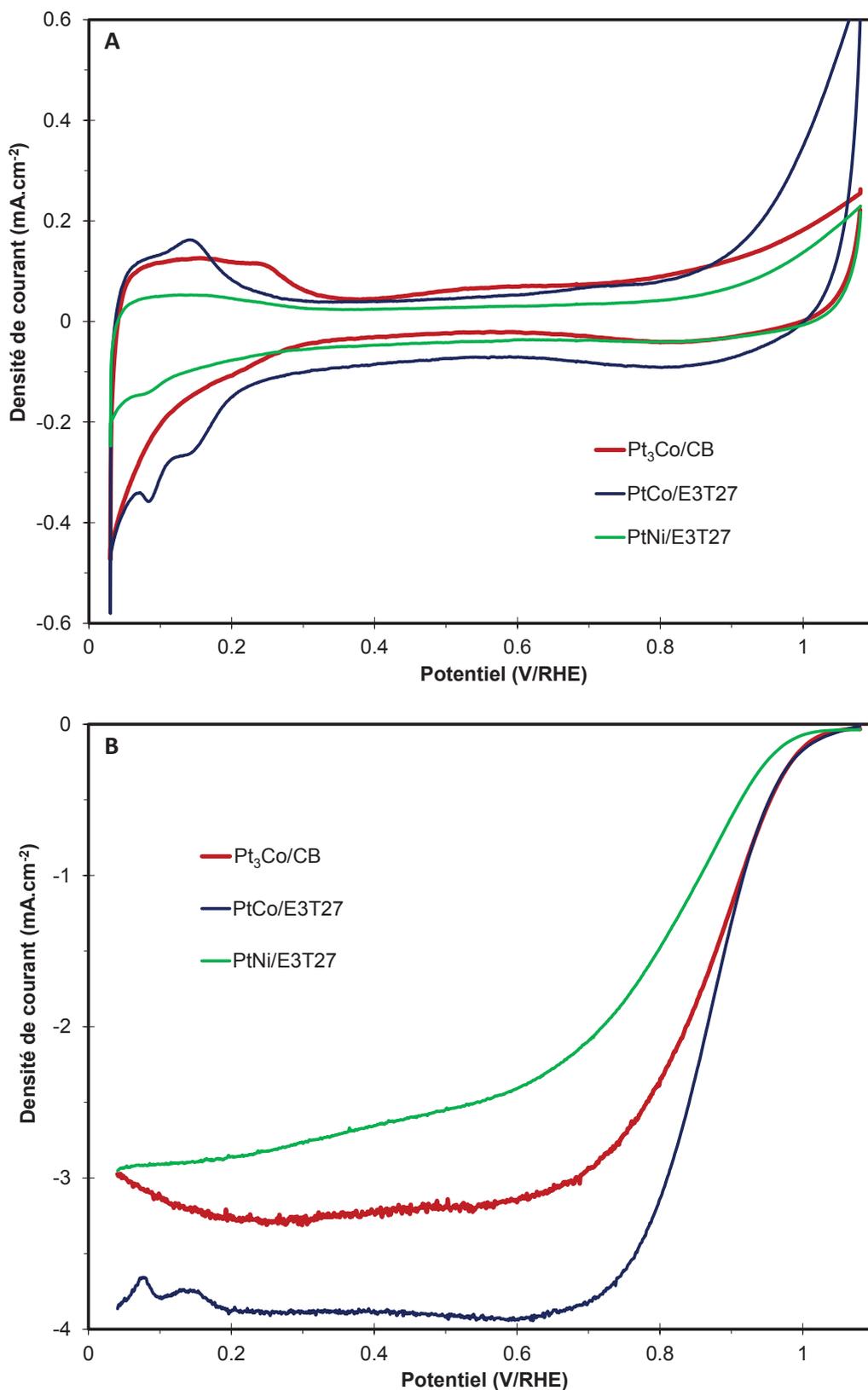


Figure IV-16 – (A) CVs obtenus pour les différents catalyseurs **PtCo/E3T27**, **PtNi/E3T27** et **Pt₃Co/CB** dans une solution de H₂SO₄ à 0,5 M saturée en N₂ à 5 mV.s⁻¹. Retour des CVs obtenus pour les différents catalyseurs **PtCo/E3T27**, **PtNi/E3T27** et **Pt₃Co/CB** dans une solution de H₂SO₄ à 0,5 M saturée en O₂ à 5 mV.s⁻¹ à 900 trs.min⁻¹.

Tableau IV-3 – Récapitulatif des résultats obtenus en RRDE pour les catalyseurs PtCo/E3T27, PtNi/E3T27 et la référence Pt₃Co/CB.

Echantillon	Chargement en Pt de l'électrode ($\mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-1}$)	ECSA ($\text{m}^2\cdot\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$)	Densité de courant à 0,9 V/RHE ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Densité de courant massique à 0,9 V/RHE ($\text{A}\cdot\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$)
Pt ₃ Co/CB	100	22,3	1,22	12,2
PtCo/E3T27	99	23,1	1,30	13,0
PtNi/E3T27	94	5,6	0,58	5,8

IV.2.4 Mesure du taux de peroxyde d'hydrogène produit

L'H₂O₂ étant une source de dégradation des membranes de type PFSA (acide persulfonique) ainsi que de l'ionomère, il est important de s'assurer qu'en dépit des bonnes ECSAs et des bonnes activités mesurées, les catalyseurs préparés ne conduisent pas à la formation d'un taux trop important de H₂O₂ pendant l'ORR. Pour cela des mesures au niveau de l'anneau de l'électrode ont été effectuées en parallèle des mesures au niveau du disque. L'Equation IV-5 E permet ensuite de mesurer la quantité d'H₂O₂ produite. Son évolution a été tracée en fonction du potentiel de l'électrode de travail pour les catalyseurs préparés (Figure IV-17).

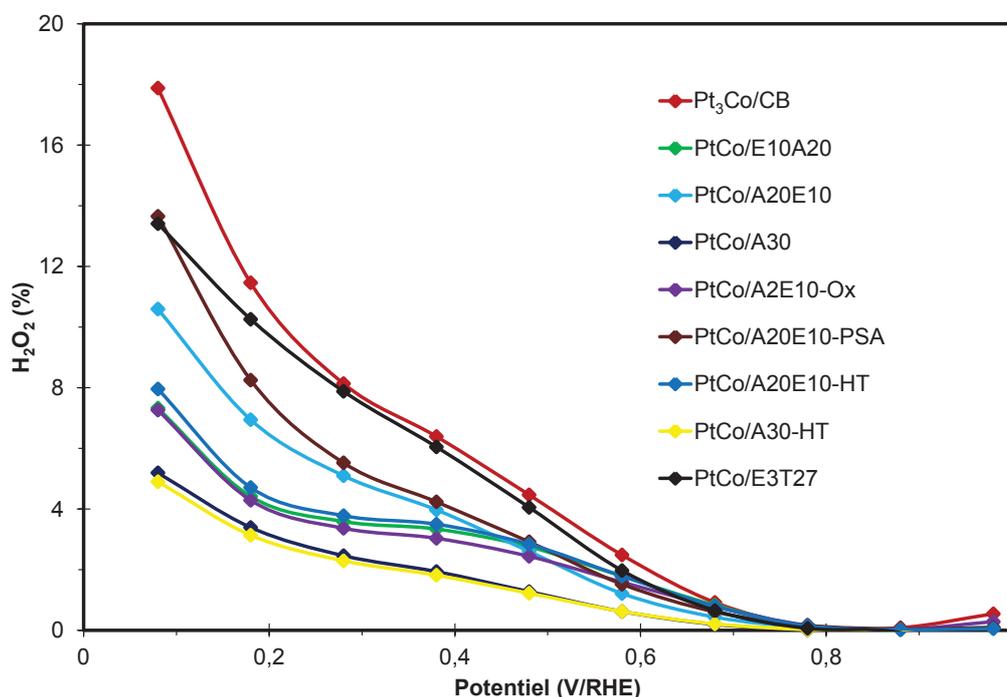


Figure IV-17 – Taux de H₂O₂ produit obtenus en fonction du potentiel pour les catalyseurs PtCo/CNTs et Pt₃Co/CB.

Si une attention particulière a été portée à cette mesure, c'est qu'il est démontré que les supports carbonés peuvent avoir une influence sur la sélectivité en H₂O₂ [61]. Dans la gamme de potentiel où a lieu l'ORR, les pourcentages sont très bas, démontrant que le processus à 4 électrons est largement privilégié. Les supports E3T27 et A20E10-PSA, contenant le plus de soufre, sont ceux qui conduisent à la plus grande

quantité de H_2O_2 pour les catalyseurs **PtCo/CNTs**. Il est souvent observé une augmentation du taux d' H_2O_2 formé lors de pollution par des espèces soufrés [62,63]. En effet, la présence de soufre modifie l'adsorption d' O_2 sur le Pt et favorise le processus à 2 électrons plutôt que celui à 4 électrons [64]. Les catalyseurs **PtCo/A30** et **PtCo/A30-HT** sont les plus intéressants. Il faut tout de même remarquer que l'ensemble des catalyseurs préparés conduisent à des quantités de H_2O_2 moins importante que pour la référence commerciale. Les mêmes tendances sont obtenues pour les catalyseurs **PtNi/CNTs** (Figure IV-18). Les catalyseurs supportés sur N-CNTs permettent d'obtenir des taux de H_2O_2 moins élevés que celui mesuré pour la référence commerciale. **PtNi/E3T27** donne le taux de H_2O_2 le plus important, légèrement au-dessus de la référence. La production d' H_2O_2 étant liée à la manière dont l' O_2 est adsorbé sur le catalyseur, il est cohérent d'observer des différences suivant le type d'alliage utilisé. La production d' H_2O_2 diminuant l'activité du catalyseur, ce résultat pourrait expliquer en partie les faibles performances de **PtNi/E3T27**.

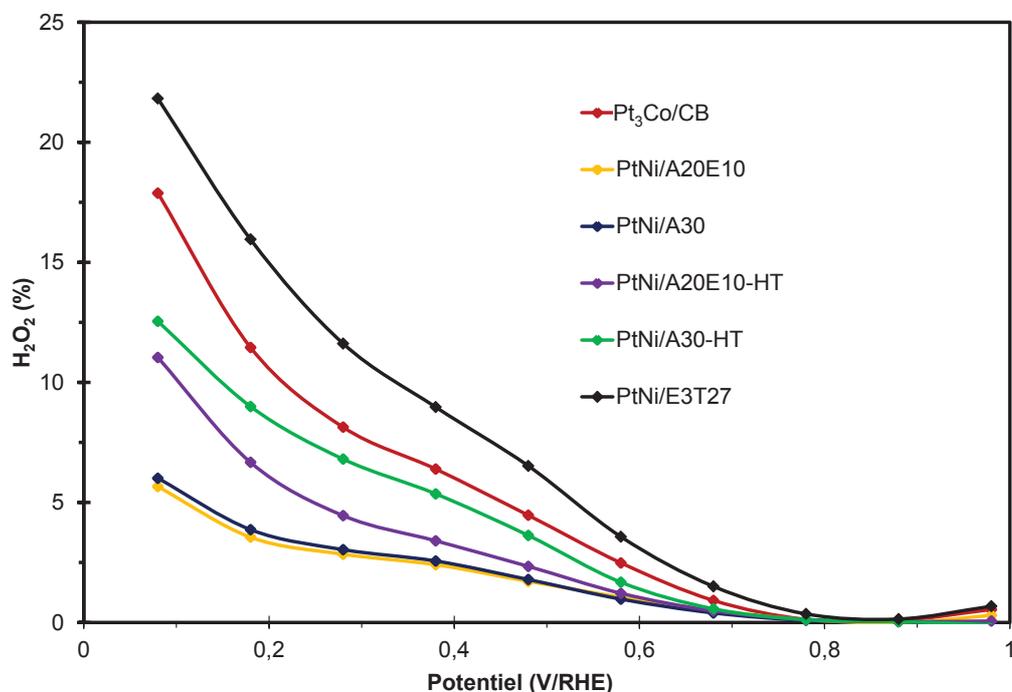


Figure IV-18 – Taux de H_2O_2 produit obtenu en fonction du potentiel pour les catalyseurs **PtNi/CNTs** et **Pt₃Co/CB**.

Pour conclure, les caractérisations électrochimiques effectuées en RRDE sur l'ensemble les catalyseurs **PtCo** et **PtNi** ont été comparées à celles de la référence commerciale **Pt₃Co/CB**. De bonnes performances ont été obtenues pour l'ensemble des catalyseurs supportés sur N-CNTs. Les analyses permettent de mettre en évidence plusieurs effets intéressants. Il a notamment été observé que les supports carbonés présentant les meilleures interactions avec l'électrolyte et les espèces dissoutes donnaient les meilleurs résultats. Dans le cas des catalyseurs **PtCo/N-CNTs**, **A30** et **A20E10-PSA** sont les supports contenant le plus de groupements hydrophiles qui permettent d'obtenir d'excellentes activités. Les tests réalisés sur les catalyseurs **PtNi/N-CNTs** ont montrés que les interactions entre les NPs et le support étaient aussi très importantes dans les résultats obtenues. L'affinité du support carboné avec l'électrolyte,

l'accessibilité des espèces jusqu'aux sites actifs et l'interaction entre les NPs et le support carboné jouent donc un rôle non négligeable dans les performances obtenues.

IV.3 Caractérisation en demi-pile

Comme expliqué plus haut la caractérisation en RRDE permet d'estimer l'ECSA et l'activité des catalyseurs pour l'ORR mais le principe de fonctionnement est assez éloigné du fonctionnement réel d'une PEMFC. Afin d'obtenir une estimation un peu plus précise des performances, les catalyseurs les plus pertinents ont été testés en demi-pile. Pour chacun des catalyseurs choisis, une cathode a été préparée. Pour cela, des encres catalytiques ont été préparées : la quantité nécessaire de catalyseur est dispersée dans un mélange isopropanol/eau (60/40 en volume). Une suspension de Nafion® est alors ajoutée au mélange de sorte que l'extrait sec total de l'encre soit aux alentours de 0,3%. La quantité de Nafion® est choisie pour obtenir un chargement de 25 % en masse dans la GDE. L'encre catalytique est déposée sur la GDL par spray afin d'obtenir une GDE (de l'anglais *Gaz Diffusion Electrode*). Chaque GDE est pressée à chaud avec une membrane Nafion® afin d'obtenir la cathode à tester (Figure IV-19). Le chargement en Pt visé de l'électrode est de $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}_{\text{Electrode}}^{-2}$.



Figure IV-19 – Photographie d'une électrode utilisée en demi-pile.

IV.3.1 Support A30 et E3T27

Les supports carbonés dopés à l'azote [65] ou au soufre [66] sont connus pour présenter une activité propre pour l'ORR (voir partie I.3.1). Des électrodes ont donc été également préparées à partir des matériaux **A30** et **E3T27** afin d'estimer l'activité de ces supports en demi-pile. Des CVs ont ensuite été réalisés sous N_2 (Figure IV-20 A) et sous O_2 (Figure IV-20 B). Les CVs effectués sous N_2 montrent pour les deux matériaux d'importantes différences avec celui obtenues pour des catalyseurs Pt/C. Il y a notamment une importante capacitance de double couche. Pour les deux matériaux des pics correspondant au couple redox quinone/hydroquinone sont observables aux alentours de 0,65 V/RHE. Ces résultats sont souvent observés lors de l'étude de catalyseurs à base de carbone dopés sans Pt [67]. Andreas *et coll.* ont notamment démontré en étudiant une électrode en carbone dans différents électrolytes acides, que la capacitance de double couche était notamment due à la pseudo-capacitance du couple redox quinone/hydroquinone, capable d'adsorber/désorber des protons [68]. Les deux supports **A30** et **E3T27** présentent de très faibles activités spécifiques avec respectivement $0,13 \text{ mA} \cdot \text{cm}_{\text{Electrode}}^{-1}$ et $0,05$

$\text{mA.cm}_{\text{Electrode}}^{-1}$, très loin des performances obtenues avec les catalyseurs au Pt. La contribution de ces supports carbonés à l'activité des catalyseurs PtCo et PtNi préparés sera donc négligée par la suite.

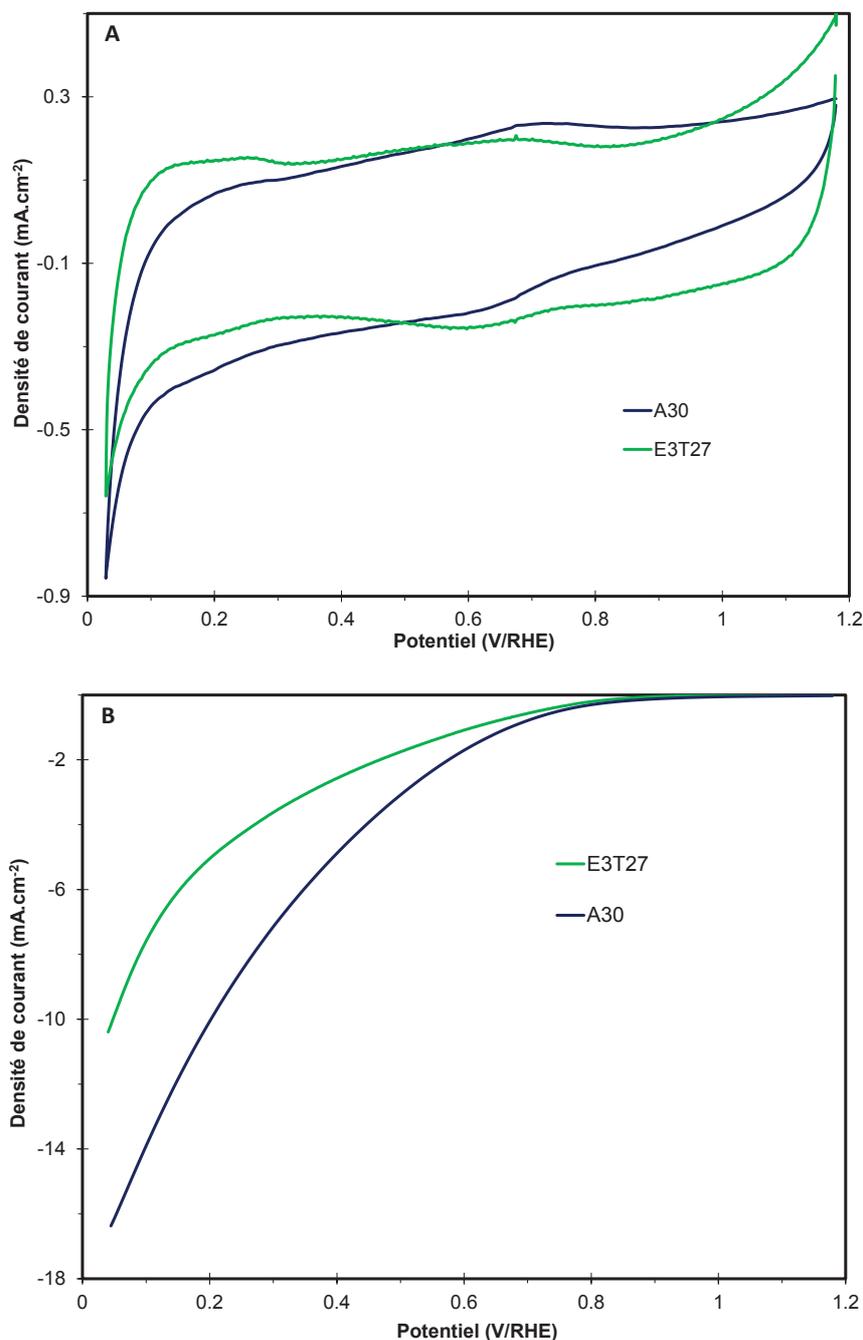


Figure IV-20 – (A) CVs obtenus pour les supports carbonés A30 et E3T27 dans une solution de H_2SO_4 à 0,5 M saturée en N_2 à 5 mV.s^{-1} . (B) Retour des CVs obtenus pour les supports carbonés A30 et E3T27 dans une solution de H_2SO_4 à 0,5 M saturée en O_2 à 5 mV.s^{-1} .

IV.3.2 Catalyseurs PtCo/N-CNTs

Les catalyseurs PtCo/A20E10, PtCo/A30, PtCo/A20E10-PSA, PtCo/A20E10-HT, PtCo/A30-HT et la référence commerciale $\text{Pt}_3\text{Co/CB}$ ont été testés en demi-pile. Les CVs réalisés dans un électrolyte saturé en N_2 ont permis de mesurer l'ECSA (Figure IV-21 A), tandis que les CVs réalisés dans un électrolyte

saturé en O₂ ont permis de mesurer l'activité des catalyseurs (Figure IV-21 B). Le Tableau IV-4 récapitule les résultats obtenus.

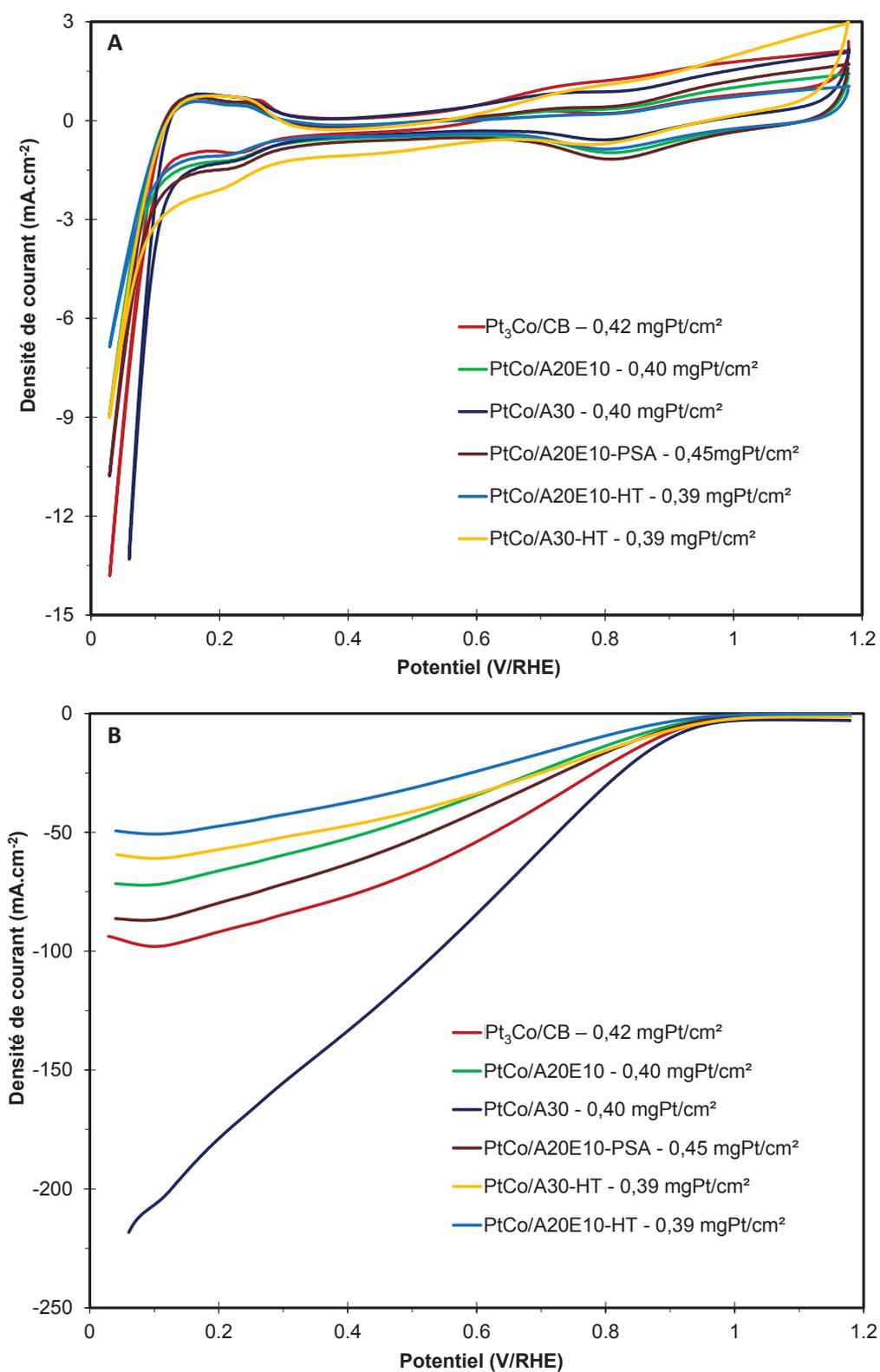


Figure IV-21 – (A) CVs obtenus pour les différents catalyseurs **PtCo/N-CNTs** et **Pt₃Co/CB** dans une solution de H₂SO₄ à 0,5 M saturée en N₂ à 5 mV.s⁻¹. (B) Retour des CVs obtenus pour les différents catalyseurs **PtCo/N-CNTs** et **Pt₃Co/CB** dans une solution de H₂SO₄ à 0,5 M saturée en O₂ à 5 mV.s⁻¹.

Si la forme des CVs sous N₂ reste inchangée, comparée à celles obtenues en RRDE, il faut observer la disparition du palier de diffusion sur les CVs sous O₂ du fait de l'alimentation en gaz par la GDL. L'ECSA obtenue pour **Pt₃Co/CB** en demi-pile reste quasiment inchangé avec la mesure faite en RRDE (21,6 m².g_{Pt}⁻¹), tandis que celles des catalyseurs **PtCo/N-CNTs** diminuent. Les électrodes sont préparées par spray d'une dispersion du catalyseur dans un mélange de solvants polaires. Les dispersions de CBs sont beaucoup plus homogènes que les dispersions de CNTs qui ont tendances à s'agglomérer [69]. Or, ces agglomérats peuvent conduire à des couches actives plus épaisses et moins homogènes. Ces défauts augmentent considérablement la résistance au transport de matière de la couche active et limitent l'accessibilité des protons ou de l'oxygène aux sites actifs. De nombreux modèles démontrent l'importance de la structure des couches et le lien entre la résistance au transport de matière et les performances obtenues [70,71]. Cela explique la diminution des ECSAs. Malgré cette diminution, on note une augmentation de l'activité pour le catalyseur **PtCo/A30** avec 27,8 A.g_{Pt}⁻¹. Il y a aussi une augmentation pour **Pt₃Co/CB** et **PtCo/A30-HT** mais l'activité reste tout de même moins importante que pour **PtCo/A30**. Dans le cas des catalyseurs **PtCo/N-CNTs**, les supports **A20E10-HT** et **A30-HT** donnent de moins bonnes activités que les supports **A20E10** et **A30**. Les interactions entre les supports non traités thermiquement et les NPs PtCo doivent être moins importantes ce qui pourrait expliquer cette tendance. Une mauvaise gestion de l'eau peut expliquer la nette diminution d'activité observée pour **PtCo/A20E20-PSA**. Le nombre important de groupements hydrophiles dans le support **A20E10-PSA** peut provoquer une accumulation d'eau pendant l'ORR qui diminue l'accessibilité de l'O₂ au point triple. Malgré cette diminution, la fonctionnalisation d'**A20E10** permet tout de même une légère augmentation de l'activité. En effet, contrôler le caractère hydrophile/hydrophobe de la couche active est un travail indispensable puisque le manque d'eau conduit à une diminution de la conduction des espèces dissoutes et l'accumulation d'eau conduit elle à l'augmentation de la résistance au transport de matière [72,73]. L'obtention d'une couche active performante oblige à trouver le bon équilibre entre les effets positifs et négatifs de la présence d'eau [74].

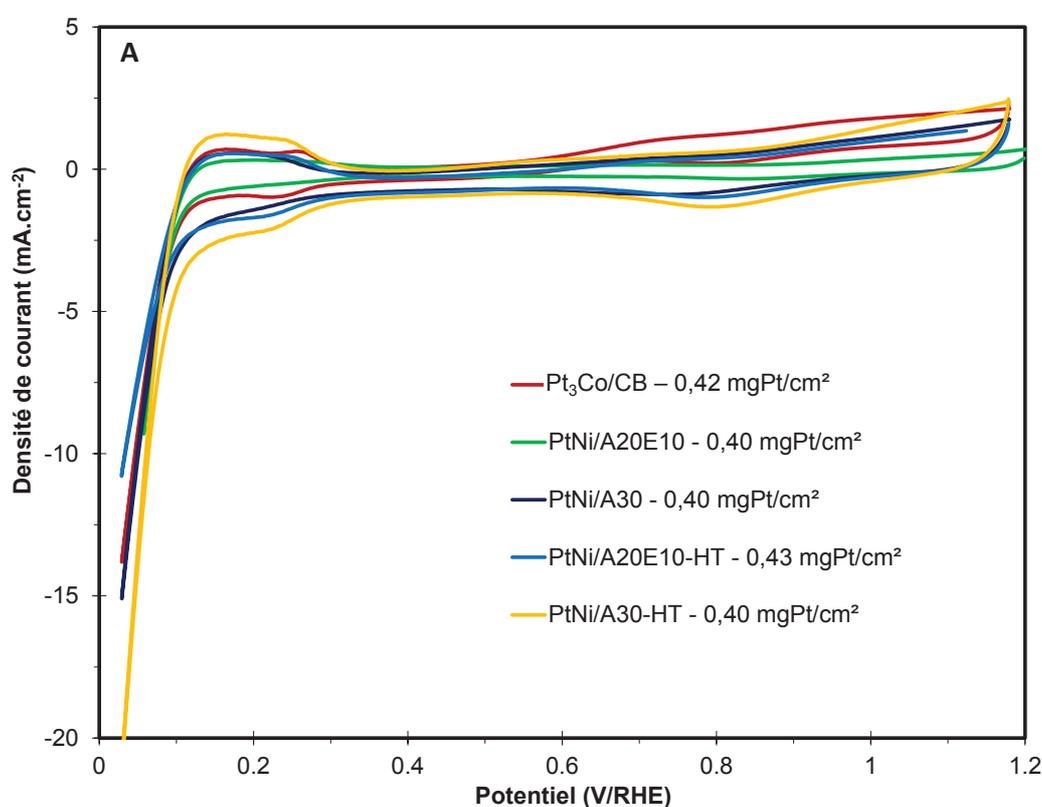
Tableau IV-4 – Récapitulatif des résultats obtenus en demi-pile pour les catalyseurs PtCo/N-CNTs et la référence Pt₃Co/CB.

Echantillon	Chargement en Pt de l'électrode (μg _{Pt} .cm ⁻¹)	ECSA (m ² .g _{Pt} ⁻¹)	Densité de courant à 0,9 V/RHE (mA.cm ⁻²)	Densité de courant massique à 0,9 V/RHE (A.g _{Pt} ⁻¹)
Pt₃Co/CB	420	21,6	8,1	17,3
PtCo/A20E10	400	26,7	5,1	12,7
PtCo/A30	400	37,9	10,2	27,8
PtCo/A20E10-HT	397	23,4	3,4	8,6
PtCo/A30-HT	399	38,9	7,0	17,5
PtCo/A20E10-PSA	450	38,1	6,4	14,2

Pour conclure, les excellentes performances obtenues pour **PtCo/A30** en font un catalyseur très intéressant. Cela explique la sélection de ce catalyseur pour les tests en mono-cellule.

IV.3.3 Catalyseurs PtNi/N-CNTs

Les catalyseurs **PtNi/A20E10**, **PtNi/A30**, **PtNi/A20E10-PSA**, **PtNi/A20E10-HT** et **PtNi/A30-HT** ont été testés en demi-pile. Les Figures IV-22 A et B représentent respectivement les CVs obtenus sous N_2 et O_2 et le Tableau IV-5 récapitule les résultats. Il y a ici un effet très intéressant à noter. Si les supports traités thermiquement menaient à des activités moins importantes dans le cas des catalyseurs **PtCo/N-CNTs**, le résultat inverse est obtenu pour les catalyseurs PtNi/N-CNTs. Les deux ECSAs les plus importantes sont mesurées pour **PtNi/A20E10-HT** et **PtNi/A30-HT** avec respectivement $26,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ et $39,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$. De même pour l'activité, les deux activités les plus importantes sont mesurées pour ces mêmes catalyseurs **PtNi/A20E10-HT** et **PtNi/A30-HT** avec respectivement $14,7 \text{ A} \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ et $26,0 \text{ A} \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$. Encore une fois, cela confirme l'hypothèse d'une meilleure interaction entre les N-CNTs traités thermiquement et les NPs PtNi. A noter que les catalyseurs **PtCo/A30** et **PtNi/A30-HT** ont des activités proches, il est donc difficile de définir l'alliage le plus actif pour l'ORR comme cela a été fait dans autres études. L'effet le plus intéressant mis en évidence est donc l'importance de l'interaction entre le support et l'alliage PtM, si bien que pour deux alliages différents le meilleure support ne sera pas le même. Quoiqu'il en soit, l'excellente activité pour **PtNi/A30-HT**, comparable à celle obtenue pour **PtCo/A30** en fait un catalyseur tout aussi intéressant qui sera lui aussi étudié en mono-cellule de 25 cm^2 .



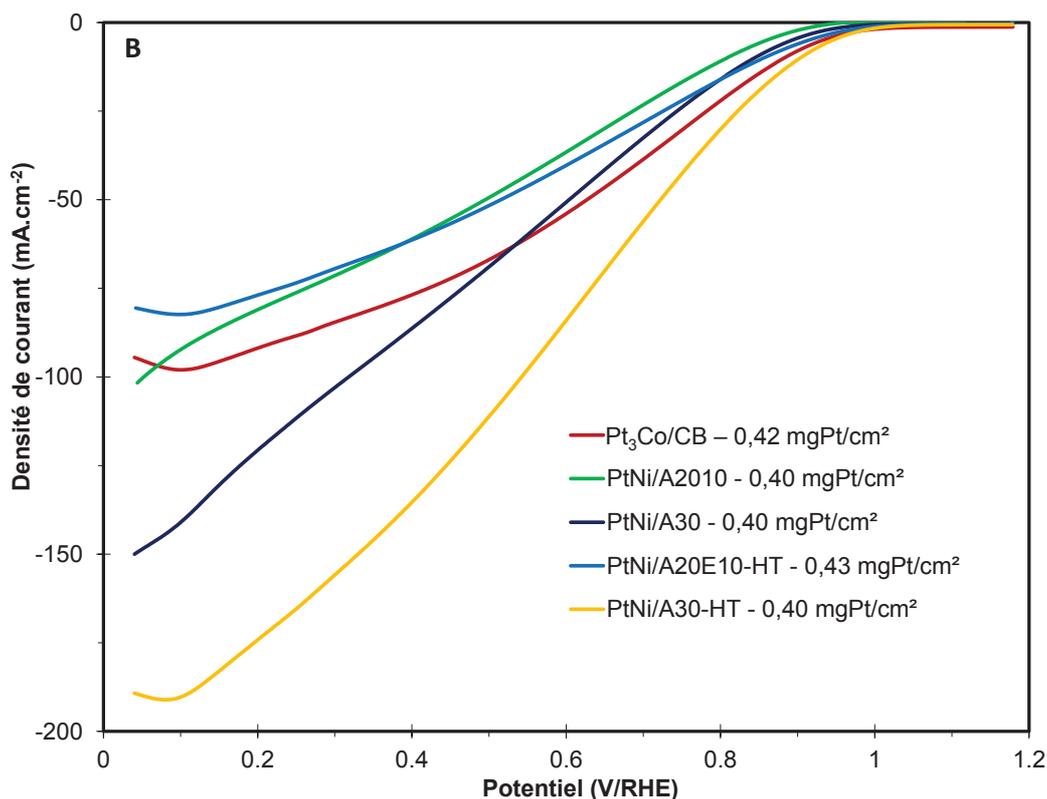


Figure IV-22 – (A) CVs obtenus pour les différents catalyseurs *PtNi/N-CNTs* et *Pt₃Co/CB* dans une solution de H_2SO_4 à 0,5 M saturée en N_2 à $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (B) Retour des CVs obtenus pour les différents catalyseurs *PtNi/N-CNTs* et *Pt₃Co/CB* dans une solution de H_2SO_4 à 0,5 M saturée en O_2 à $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Tableau IV-5 – Récapitulatif des résultats obtenus en demi-pile pour les catalyseurs *PtNi/N-CNTs* et la référence *Pt₃Co/CB*.

Echantillon	Chargement en Pt de l'électrode ($\mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-1}$)	ECSA ($\text{m}^2\cdot\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$)	Densité de courant à 0,9 V/RHE ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Densité de courant massique à 0,9 V/RHE ($\text{A}\cdot\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$)
<i>Pt₃Co/CB</i>	420	21,6	8,1	17,3
<i>PtNi/A20E10</i>	400	17,7	2,2	5,5
<i>PtNi/A30</i>	400	26,2	4,5	11,2
<i>PtNi/A20E10-HT</i>	430	26,0	6,4	14,7
<i>PtNi/A30-HT</i>	400	38,6	10,4	26,0

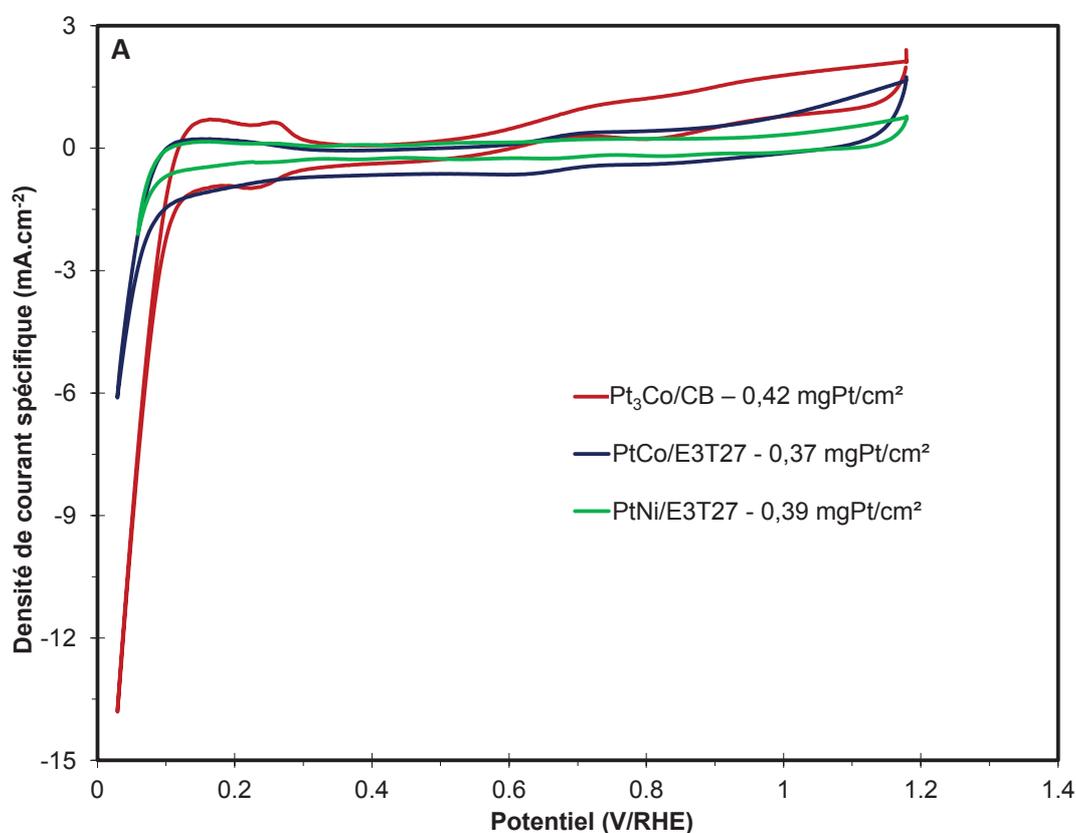
IV.3.4 Catalyseurs *PtCo/E3T27* *PtNi/E3T27*

Les catalyseurs *PtCo/E3T27* et *PtNi/E3T27* ont eux-aussi été testés en demi-pile. Les Figures IV-23 A et B représentent respectivement les CVs obtenues sous N_2 et O_2 et le Tableau IV-6 récapitule les résultats. Les mêmes tendances qu'en RRDE sont retrouvées ici avec des performances nettement moins bonnes pour les catalyseurs supportés sur S-CNTs. L'une des explications pourrait être la même qui expliquait les moins bonnes performances du catalyseur *PtCo/A20E10-PSA*. La présence de groupements soufrés

augmente les propriétés hydrophiles des supports carbonés **A20E10-PSA** et **E3T27** et donc des catalyseurs préparés à partir de ces supports. Lors de l'ORR, l'eau formée pendant la réaction a tendance à plus s'accumuler dans des couches actives hydrophiles. Or, la gestion de l'eau est un phénomène très important à contrôler dans la pile. En effet, l'accumulation d'eau va provoquer une diminution de l'accessibilité de l'O₂ jusqu'aux sites actifs du catalyseur et donc diminuer les performances de l'électrode. Une autre explication pourrait venir de la préparation de l'électrode. L'évaporation des solvants polaires lors du *spray* de l'encre catalytique pourrait être perturbée par l'utilisation de supports trop hydrophiles et pourrait conduire à des couches actives très inhomogènes.

Tableau IV-6 – Récapitulatif des résultats obtenus en demi-pile pour les catalyseurs **PtCo/E3T27** et **PtNi/E3T27** et la référence **Pt₃Co/CB**.

Echantillon	Chargement en Pt de l'électrode ($\mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-1}$)	ECSA ($\text{m}^2\cdot\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$)	Densité de courant spécifique à 0,9 V/RHE ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Densité de courant massique à 0,9 V/RHE ($\text{A}\cdot\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$)
Pt₃Co/CB	420	21,6	8,1	17,3
PtCo/E3T27	364	14,0	3,8	10,4
PtNi/E3T27	391	5,4	0,8	2,0



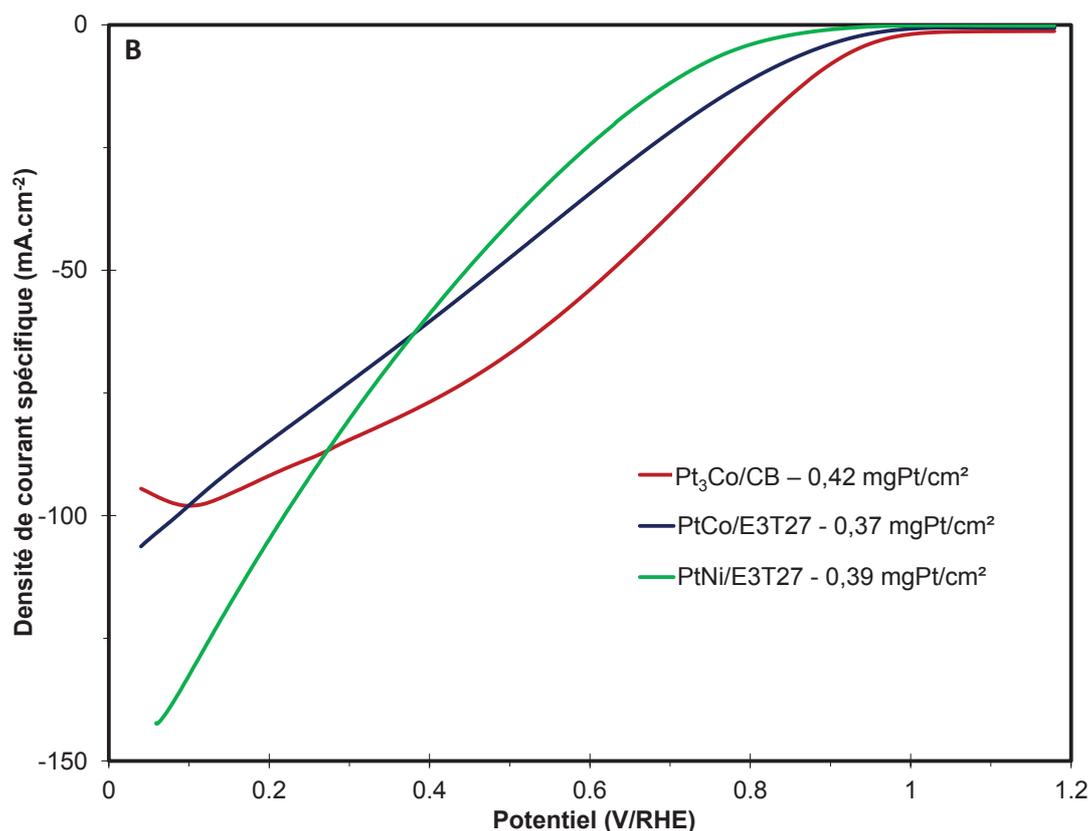
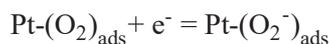


Figure IV-23 – (A) CVs obtenus pour les différents catalyseurs **PtCo/E3T27** et **PtNi/E3T27** dans une solution de H_2SO_4 à 0,5 M saturée en N_2 à $5 mV.s^{-1}$. (B) Retour des CVs obtenus pour les différents catalyseurs **PtCo/E3T27** et **PtNi/E3T27** dans une solution de H_2SO_4 à 0,5 M saturée en O_2 à $5 mV.s^{-1}$.

L'analyse des catalyseurs **PtCo/A20E10-PSA**, **PtCo/E3T27** et **PtNi/E3T27** a montré que la présence des groupements soufrés conduisait, dans les conditions d'étude, à de mauvaises performances comparées à la référence commercial. Ces catalyseurs n'ont donc pas été retenus pour la suite de l'étude qui se consacrera notamment à analyser les effets de la quantité d'azote dans le support, du traitement et du choix de métal de transition sur les performances obtenues.

IV.3.5 Courbes de Tafel des catalyseurs PtCo/N-CNTs et PtNi/N-CNTs

Le tracé des courbes de Tafel va permettre une étude cinétique des catalyseurs analysés en calculant notamment les coefficients de Tafel, caractéristiques de la cinétique de réaction de l'ORR. Cependant l'ORR est un processus complexe dont le mécanisme est toujours en discussion [75]. Il est cependant démontré pour le Pt que l'étape cinétiquement déterminante est l'échange du premier électron après l'adsorption de l'oxygène par un site actif selon l'Equation IV-7 [12].

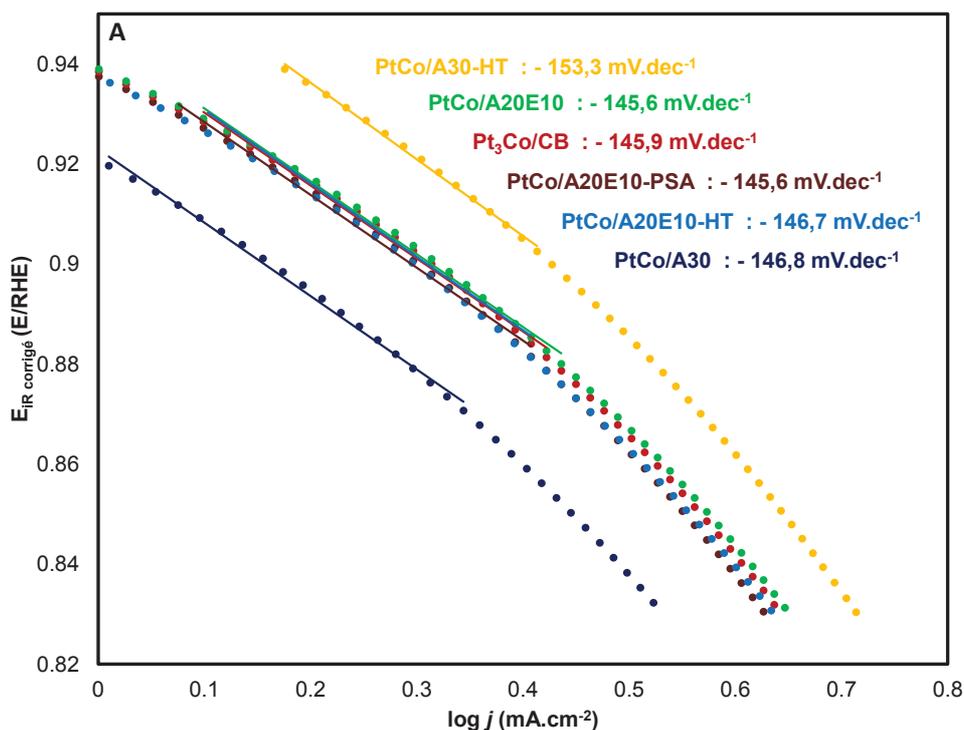


Équation IV-7 – Etape cinétiquement déterminante pour l'ORR sur un catalyseur Pt. Adapté de [12].

Si le coefficient de Tafel caractérise la cinétique de l'ensemble des processus c'est souvent la même valeur qui est obtenu pour l'ensemble des catalyseurs au Pt du fait de cette étape cinétiquement

déterminante. Le coefficient de Tafel pour le Pt pur est de 120 mV.dec^{-1} pour des densités de courant élevées [76]. A noter cependant que cette valeur peut dépendre de la température de travail ou encore de la nature de l'électrolyte [75,77].

Les courbes de Tafel des catalyseurs **PtCo/N-CNTs**, **PtNi/N-CNTs** et **Pt₃Co/CB** ont été tracées à partir des potentiels corrigés des résistances ohmiques de polarisation (résistances calculés à partir des EIS mesurés sous O₂). La Figure IV-24 A représente les courbes de Tafel obtenues en demi-pile pour les catalyseurs **PtCo/N-CNTs**. Les coefficients de Tafel mesurés sont autour de 146 mV.dec^{-1} , soit légèrement supérieurs au coefficient calculé pour du Pt pur. Cela met en évidence que les catalyseurs **PtCo/N-CNTs** et la référence **Pt₃Co/CB** suivent le même genre de cinétique. Des coefficients supérieurs à 120 mV.dec^{-1} peuvent être observés mais ces augmentations ne sont pas forcément liées à des modifications du mécanisme réactionnel mais plutôt dues aux conditions hydrodynamiques non idéales lors de l'étude de la couche active poreuse [78,79]. La Figure IV-24 B représente les courbes de Tafel obtenues en demi-pile pour les catalyseurs **PtNi/N-CNTs**. Cette fois encore les coefficients de Tafel calculés sont supérieurs à 120 mV.dec^{-1} mais cette fois-ci la gamme est beaucoup plus étendue puisque les valeurs s'étendent de 143 mV.dec^{-1} pour **PtNi/A20E10** jusqu'à $175,9 \text{ mV.dec}^{-1}$ pour **PtNi/A30-HT**. En moyenne, les coefficients calculés pour les catalyseurs PtNi sont supérieures à ceux calculés pour les catalyseurs PtCo. En effet, des coefficients différents peuvent être obtenus pour des alliages PtM dépendant du métal de transition [75,80]. Les explications de ces différences sont les mêmes qui expliquent les meilleurs activités pour les alliages PtM comparés au Pt seul : la modification de la distance Pt-Pt dans les alliages ou encore la différence de rugosité de la surface des NPs PtM qui peuvent provoquer des modifications dans le déplacement des électrons.



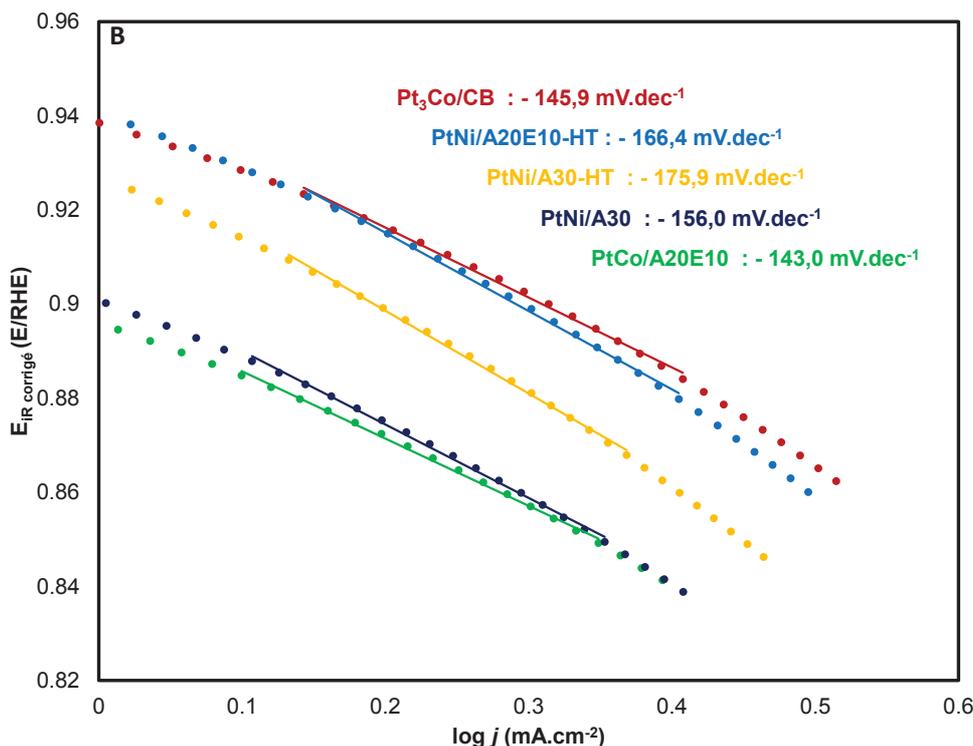


Figure IV-24 – Courbes de Tafel pour les catalyseurs (A) PtCo/-N-CNTs, (B) PtNi/-N-CNTs et la référence commerciale Pt₃Co/CB mesurées dans H₂SO₄ à 0,5 M saturée en O₂ à 5 mV.s⁻¹.

Pour conclure, les valeurs moyennes des coefficients de Tafel plus élevées dans le cas des catalyseurs PtNi/N-CNTs, permettent de penser que les surtensions d'activation seront plus élevées que pour les catalyseurs PtCo/N-CNTs. Etant donné les approximations effectuées pour appliquer la loi de Tafel dans ce cas précis, ces résultats ne peuvent être considérés que comme des tendances.

IV.3.6 Tests de dégradation en demi-pile

Pour finir, les caractérisations en demi-pile des tests de dégradations accélérés ont été réalisés sur les catalyseurs PtCo/A20E10, PtCo/A30, PtCo/A20E10-HT, PtCo/A30-HT, PtNi/A20E10, PtNi/A30, PtNi/A20E10-HT, PtNi/A30-HT ainsi que sur la référence Pt₃Co/CB. Pour cela, un protocole consistant à effectuer un balayage en tension rectangulaire entre 1,0 et 1,5 V/RHE à une vitesse de 500 mV.s⁻¹ pendant 5000 cycles à température ambiante dans H₂SO₄ à 0,5M a été mis en place. L'ECSA et l'activité des électrodes testées sont mesurées par les méthodes classiques avant et après les ASTs afin de comparer les performances. Le balayage rectangulaire est choisi afin d'être plus représentatif des conditions réelles de dégradation et de compenser la basse température du protocole. L'objectif du DoE en termes de dégradation des catalyseurs est d'obtenir une diminution des performances inférieures à 40% après les ASTs. Il s'agit cependant des objectifs pour des tests réalisés en mono-cellule où les phénomènes de dégradations seront encore plus élevés notamment à cause de la température plus importante pendant les tests. Les diagrammes présentés dans la Figure IV-25 permettent d'analyser les effets de l'AST sur l'ECSA et l'activité des catalyseurs PtCo/N-CNTs. Le premier effet notable à observer est la légère augmentation de l'ECSA (+5%) après les tests de dégradation pour la référence commerciale. Ce

phénomène est parfois observé dans le cas de certains alliages PtM. Les ASTs provoquent une dissolution du métal de transition M, creusant les particules. La surface accessible de particules creusées augmente par rapport à la surface initiale. Malgré l'augmentation de l'ECSA pour **Pt₃Co/CB**, l'activité diminue légèrement (-5%). En effet, les ASTs effectués vont provoquer une oxydation du support carboné. Or, l'augmentation de la quantité d'oxygène dans le support provoque une diminution de la conduction électronique. L'effet est plus important pour la mesure d'activité car les densités de courant utilisées et donc le nombre d'électrons échangés sont plus importants lors de l'ORR. Une autre explication pourrait être liée à la modification de la structure cristalline pendant la dégradation. En effet, une dissolution du métal de transition M conduirait à la disparition de ses effets bénéfiques dans l'alliage PtM.

Les ASTs ont un effet beaucoup plus important sur les catalyseurs **PtCo/N-CNTs**. Les diminutions d'ECSA et d'activité pour l'ensemble de ces catalyseurs sont beaucoup plus importantes que celle observée pour la référence commerciale. Pour l'ECSA, les fortes diminutions observées (entre -80% pour **PtCo/A20E10** et **PtCo/A20E10-HT** et -25% pour **PtCo/A30**) peuvent être expliquées du fait des petites tailles des NPs dans ces catalyseurs. En effet, l'ensemble des NPs des catalyseurs **PtCo/N-CNTs** et **PtNi/N-CNTs** ont un diamètre moyen autour de 2 nm. Les NPs de petites tailles ont tendance à s'agglomérer plus facilement lors des ASTs, notamment car la dissolution des petites NPs est plus rapide [81,82]. Xu *et coll.* ont démontré que la diminution de la taille des NPs provoquait une augmentation du rapport du nombre d'atomes sur les arêtes sur le nombre d'atomes sur les facettes cristallines [82]. Or les arêtes peuvent être considérées comme des défauts où les phénomènes de corrosion et de dissolution se font plus facilement. Augmenter la taille des facettes cristallines et donc la taille des NPs permet de diminuer l'influence de ces phénomènes. Le support carboné a aussi une influence sur la diminution de l'ECSA. En effet, les N-CNTs contenant le plus d'azote (**A30** et **A30-HT**) vont limiter les phénomènes de coalescence des NPs. L'augmentation du nombre de groupements chimiques à la surface des N-CNTs permet des interactions plus fortes avec les NPs ce qui va limiter leurs migrations. L'évolution de l'activité après les ASTs permet de mettre en évidence l'effet du traitement thermique et de l'augmentation de la quantité d'azote dans le support sur la résistance à la corrosion. La diminution d'activité se fait selon l'ordre suivant : **PtCo/A30-HT** < **PtCo/A30** < **PtCo/A20E10-HT** < **PtCo/A20E10**. Ainsi, les N-CNTs traités thermiquement conduisent à des diminutions beaucoup moins importantes de l'activité. En limitant l'oxydation du support, le traitement thermique et la présence d'azote permettent de maintenir une meilleure conduction électronique dans la couche active et donc de meilleures performances pour l'ORR [83,84]. Si les effets intéressants de la quantité d'azote et du traitement thermique sur l'activité après les ASTs peuvent être notés, il faut tout de même remarquer qu'aucun des catalyseurs **PtCo/N-CNTs** ne permet d'obtenir des performances comparables à la référence commerciale après les tests de durabilité. Si les mêmes critères que le DoE étaient appliqués pour ces tests, seul le catalyseur **PtCo/A30-HT** remplirait le cahier des charges.

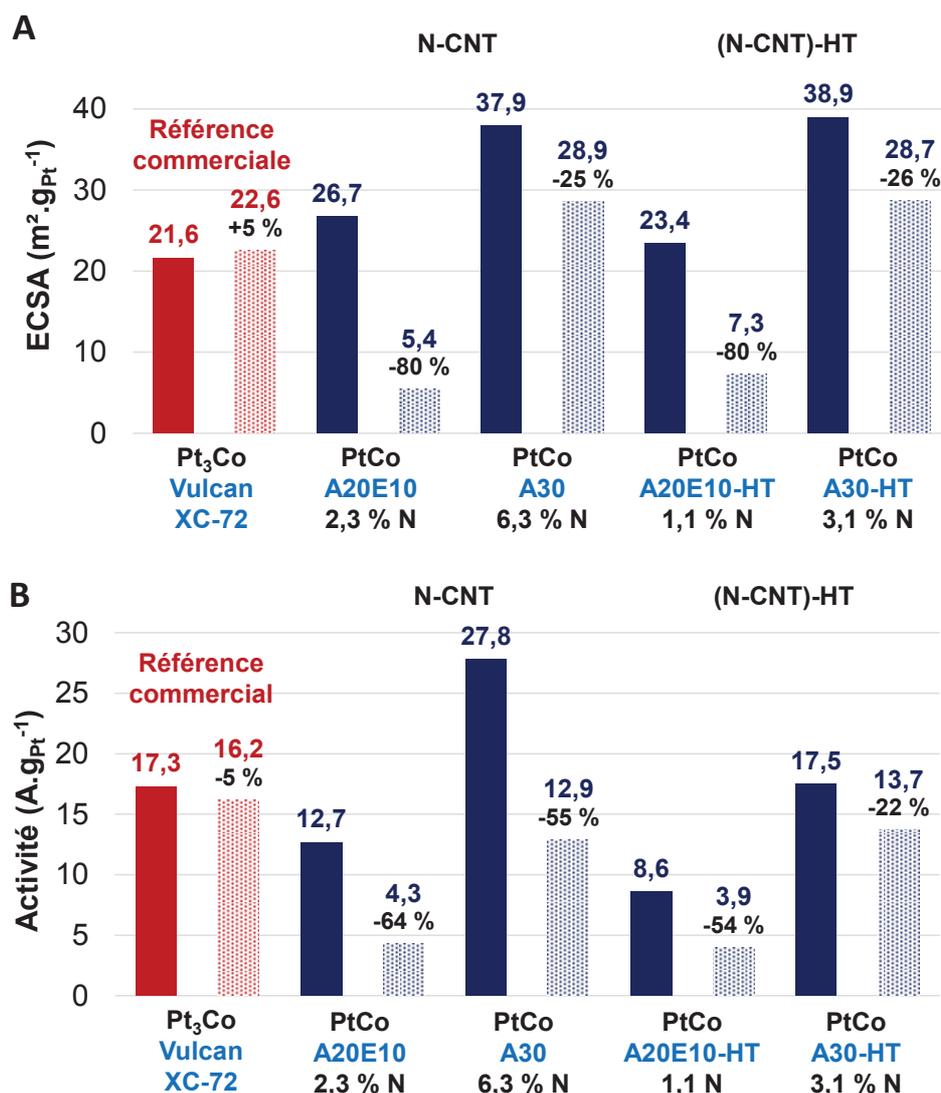


Figure IV-25 – (A) Evolution de l'ECDSA et (B) de l'activité pour l'ORR avant les ASTs (trait plein) et après les ASTs (pointillés) pour les catalyseurs PtCo/N-CNTs et Pt₃Co/CB.

La Figure IV-26 présente l'évolution de l'ECDSA et l'activité des catalyseurs PtNi/N-CNTs après les ASTs. La première chose à noter est que les effets de la quantité d'azote et du traitement thermique se retrouvent ici aussi. La diminution d'activité se fait dans le même ordre que pour les catalyseurs PtCo/N-CNTs : PtNi/A30-HT < PtNi/A30 < PtNi/A20E10-HT < PtNi/A20E10. Augmenter la quantité d'azote dans le support et effectuer un traitement thermique permet de limiter les diminutions d'ECDSA et d'activité. Ces analyses permettent en plus de mettre en évidence l'effet de la phase active sur la durabilité. Que ce soit pour la surface active ou l'activité, les diminutions sont en moyenne beaucoup moins importantes pour les catalyseurs PtNi/N-CNTs que pour les catalyseurs PtCo/N-CNTs. L'effet stabilisant du métal de transition M dans la stabilité d'un alliage Pt a déjà été mis en évidence par différents auteurs [85,86]. Colon-Mercado *et coll.* ont notamment expliqué la meilleure résistance aux phénomènes de coalescence d'un catalyseur Pt₃Ni/C comparé à un catalyseur Pt/C du fait d'un meilleur ancrage des NPs au support carboné en présence de Ni [86]. Les meilleurs résultats après ASTs pourraient donc s'expliquer par un meilleur ancrage des NPs PtNi que les NPs PtCo sur les N-CNTs. Effectivement,

des interactions plus importantes entre le support carboné et les NPs auront un pouvoir stabilisant et limiteront les phénomènes de dégradation du catalyseur. Ici, l'utilisation d'un alliage PtNi permet d'obtenir un résultat très intéressant. La diminution d'activité pour le catalyseur **PtNi/A30-HT** n'est que de 3%, alors que cette diminution atteignait 5% pour la référence. De plus, l'activité initiale était nettement supérieure à celle de la référence et l'écart reste tout aussi important après les ASTs. Tous catalyseurs confondus, **PtNi/A30-HT** est donc le plus stable vis-à-vis de la dégradation et permet d'obtenir la meilleure activité finale avec 25,7 A.g_{Pt}⁻¹. Il faut tout de même noter que la diminution d'activité est inférieure à 40% pour l'ensemble des catalyseurs **PtNi/N-CNTs**. Pour finir, ces tests de dégradations effectués pour vérifier la résistance du support à l'oxydation ont permis de mettre en évidence l'effet de la quantité d'azote, du traitement thermique mais aussi des interactions entre le support et les NPs bimétalliques (et donc du métal de transition) dans la stabilité du catalyseurs.

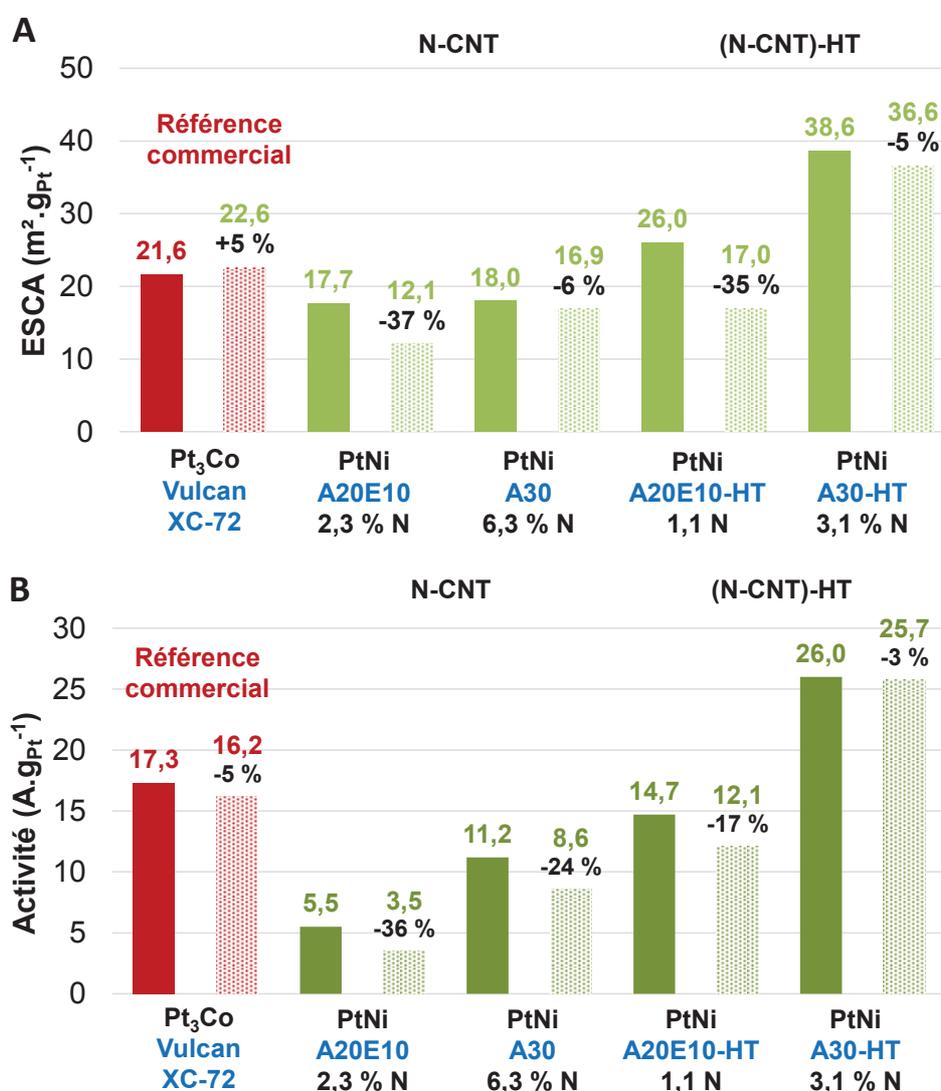


Figure IV-26 – (A) Evolution de l'ECSA et (B) de l'activité pour l'ORR avant les ASTs (trait plein) et après les ASTs (pointillés) pour les catalyseurs **PtCo/N-CNTs** et **Pt₃Co/CB**.

Pour conclure, les caractérisations en demi-pile sont intéressantes car elles permettent de tester les catalyseurs dans des conditions de fonctionnement plus proches des conditions réelles de fonctionnement en pile. Le catalyseur est mis en forme dans une GDE et alimenté en gaz par la GDL. Cela permet d'observer l'importance de la préparation de l'encre catalytique et de son dépôt sur les performances obtenues. Plus précisément, ces caractérisations ont montré que pour la plupart des catalyseurs **PtCo/N-CNTs** ou **PtNi/N-CNTs**, le passage en demi-pile provoquait une diminution globale des performances. La principale explication serait un manque d'homogénéité des couches actives dû à la difficulté à stabiliser les CNTs dans les encres catalytiques. Certains catalyseurs permettent tout de même d'obtenir de bons résultats comparés à la référence commerciale. Les catalyseurs **PtCo/A30** et **PtNi/A30-HT** permettent d'obtenir les meilleures activités avec respectivement $27,8 \text{ A.g}_{\text{Pt}}^{-1}$ et $26,0 \text{ A.g}_{\text{Pt}}^{-1}$. Cette caractérisation met en évidence l'importance des interactions entre le support et les NPs puisque pour une phase active donnée le meilleur support n'est pas le même. Les tests de vieillissements accélérés ont aussi montré l'importance des interactions entre le support et les NPs, puisque l'alliage PtNi résiste mieux aux phénomènes de coalescence et de dissolution que l'alliage PtCo. Au niveau de la corrosion du support, les analyses permettent de conclure que la présence d'azote et le traitement thermique diminue l'oxydation des N-CNTs et limitent les phénomènes de dégradation qu'elle entraîne. Le catalyseur **PtNi/A30-HT** permet de combiner tous ces effets positifs : le catalyseur est à la fois très actif et très résistant aux ASTs en demi-pile. De cette façon les deux catalyseurs **PtCo/A30** et **PtNi/A30-HT** ont été choisis pour les tests en mono-cellule de 25 cm^2 . Les résultats seront décrits dans la partie suivante.

IV.4 Caractérisation en mono-cellule de 25 cm^2

IV.4.1 Conditionnement et tests

IV.4.1.1 Préparation des AMEs

L'ensemble des AMEs ont été préparés avec la même méthode utilisée pour les caractérisations en demi-pile. Le catalyseur à tester est d'abord dispersé dans un mélange isopropanol/eau (60/40 en volume). Une suspension de Nafion® est ajoutée à la dispersion. La quantité ajoutée est calculé pour faire en sorte que le Nafion® représente 20% en masse de l'extrait sec (25% pour la référence commerciale). L'extrait sec de l'ensemble des encres catalytiques est aux alentours de 0,3%. L'encre catalytique, une fois stabilisée, est déposée sur la GDL par spray (*CCB Catalyst Coated Back*). L'AME est préparé à partir de cette GDE, d'une membrane électrolyte Nafion® HP (20 μm d'épaisseur) et d'une anode de référence. L'anode provient du même lot pour l'ensemble des AMEs. Elle est fabriquée à partir d'un catalyseur de référence **Pt/CB** (50% de Pt en masse) déposé sur une GDL. Le chargement en platine de l'anode est $0,2 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}_{\text{Electrode}}^{-2}$. L'ensemble anode/membrane/cathode est pressé à haute température pour obtenir l'AME. L'AME (Figure IV-27) est ensuite monté dans une mono-cellule de 25 cm^2 conçue pour les caractérisations sur les bancs de tests.

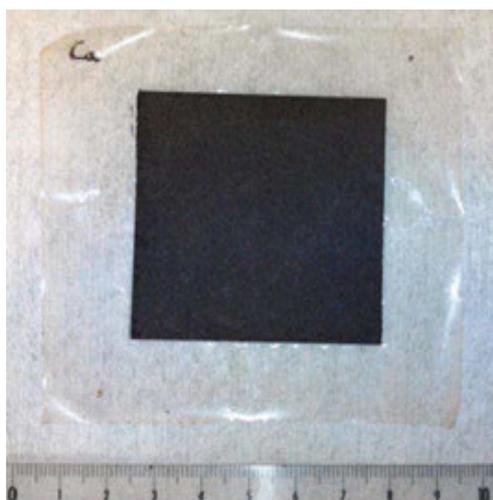


Figure IV-27 – Photographie d'un AME de 25 cm²

IV.4.1.2 Conditions des tests en mono-cellule

Le banc de test est l'équipement qui va permettre la caractérisation des mono-cellules. Il permet notamment de contrôler l'alimentation en gaz de la cellule ou encore sa mise en température et dispose de l'ensemble des analyses de mesures pour analyser les AMEs. L'ensemble des tests ont été réalisées dans les mêmes conditions de fonctionnement. Le choix des gaz, la température, la pression, le coefficient de stœchiométrie, l'humidité relative des gaz et leurs températures sont alors fixés. L'humidité dans les couches actives peut être contrôlée en fixant l'humidité relative des gaz entrant dans la cellule. Pour cela, les gaz traversent des bulleurs contenant de l'eau. La température des bulleurs peut être modifiée pour contrôler l'humidité relative des gaz à l'anode et à la cathode. Fixer le coefficient de stœchiométrie correspond à fixer l'excès de gaz alimentant la cellule pour un courant donné. Typiquement, une stœchiométrie de 1,2 d'un gaz revient à envoyer 20% de gaz en plus que la quantité nécessaire pour le fonctionnement). Le Tableau IV-7 présente les conditions utilisées pour les tests. Pour la caractérisation, les courbes de polarisation (CdPs) sont tracées sous air et sous O₂.

Tableau IV-7 – Conditions de fonctionnement des mono-cellules pour les caractérisations.

Conditions	Anode	Cathode
Température (°C)	80	
Pression absolue (bar)	2,5	
Gaz	H ₂	Air, O ₂ ou N ₂
Humidité relative (%)	50	30
Température des gaz (°C)	90	90
Stœchiométrie	1,2	3 (Air) et 5 (O ₂)

Les valeurs des potentiels obtenues à l'OCV, 200, 600 et 1000 mA.cm⁻² ainsi que la puissance maximale développée pendant le test sont utilisés pour comparés les catalyseurs (les CdPs sont tracées en évitant que le potentiel ne descende en dessous de 0,4 V/RHE). Pour l'ensemble des tests, les deux cathodes de

référence utilisées ont été préparées à partir des catalyseurs **Pt₃Co/CB**. Elles sont respectivement chargées en Pt à 0,42 et 0,30 mg_{Pt}.cm⁻².

IV.4.1.3 Conditionnement de la cellule

Avant de pouvoir effectuer les caractérisations sur l'AME, une étape de conditionnement va permettre de stabiliser l'ensemble du système. Il permet la mise en tension et la mise en température de la cellule. L'un des objectifs du conditionnement est de mettre la membrane dans les meilleures conditions de travail en augmentant son niveau d'hydratation. Le conditionnement se fait sous H₂/Air (anode/cathode), à 100 %RH pour les deux électrodes, 25 kPa absolue et 80 °C. Le contrôle de la cellule se fait sous tension. Un potentiel est fixé pour la cellule et le courant mesuré va évoluer jusqu'à ce qu'il se stabilise. Des paliers successifs de 10 min à 0,7 et 0,6 V/RHE sont appliqués, suivis d'un palier à 0,5 V/RHE pendant 8h. Une CdP de routine est tracée à la fin du conditionnement pour vérifier la bonne stabilisation du système. Le système est ensuite amené dans les conditions de tests décrites dans le Tableau IV-7 et rentabilisé pendant 3h à 0,5 V/RHE.

IV.4.2 Mise en place d'un lavage des catalyseurs

IV.4.2.1 Résultats préliminaires

Deux AMEs chargés à 0,30 mg_{Pt}.cm⁻² ont été préparés avec les catalyseurs **PtCo/A30** et **PtNi/A30-HT** tels qu'ils ont été utilisés en RRDE ou en demi-pile. La Figure IV-28 présente le tracé des courbes de polarisation pour ces deux catalyseurs ainsi que la référence commerciale (au même chargement en Pt). Le Tableau IV-8 présente les différents points de comparaison mesurés sur les CdPs. En mono-cellule, les performances obtenues pour les catalyseurs **PtCo/A30** et **PtNi/A30-HT** sont beaucoup moins bonnes que celles mesurées pour la référence, bien loin des résultats espérés après les tests en demi-pile. Si les OCVs des deux catalyseurs sont assez proches de l'OCV de la référence, une chute nette de l'activité est observable dès 200 mA.cm⁻². Les pertes dues au transport de matière sont importantes même à faible courant. Avec la difficulté d'obtenir des encres catalytiques stables en utilisant des CNTs, une légère diminution était prévisible mais l'écart est tel qu'il amène à se poser des questions sur le catalyseur en lui-même. En effet, dans les deux cas, les dosages et les observations MET ont permis de mettre en évidence la présence d'une quantité importante de métal (Co ou Ni) résiduel en surface de ces catalyseurs. Si ce métal ne semblait pas perturber les résultats en RRDE et demi-pile, il semblerait que sa présence soit plus problématique en mono-cellule. Le métal résiduel présent pourrait notamment perturber la conduction protonique et électronique à la surface des N-CNTs. Si l'effet est principalement observable en pile, c'est que les densités de courant utilisées sont beaucoup plus importantes. La puissance maximale de la référence commerciale est 3,6 fois supérieure à celle développée par **PtCo/A30** et 6,2 fois supérieure à celle de **PtNi/A30-HT**.

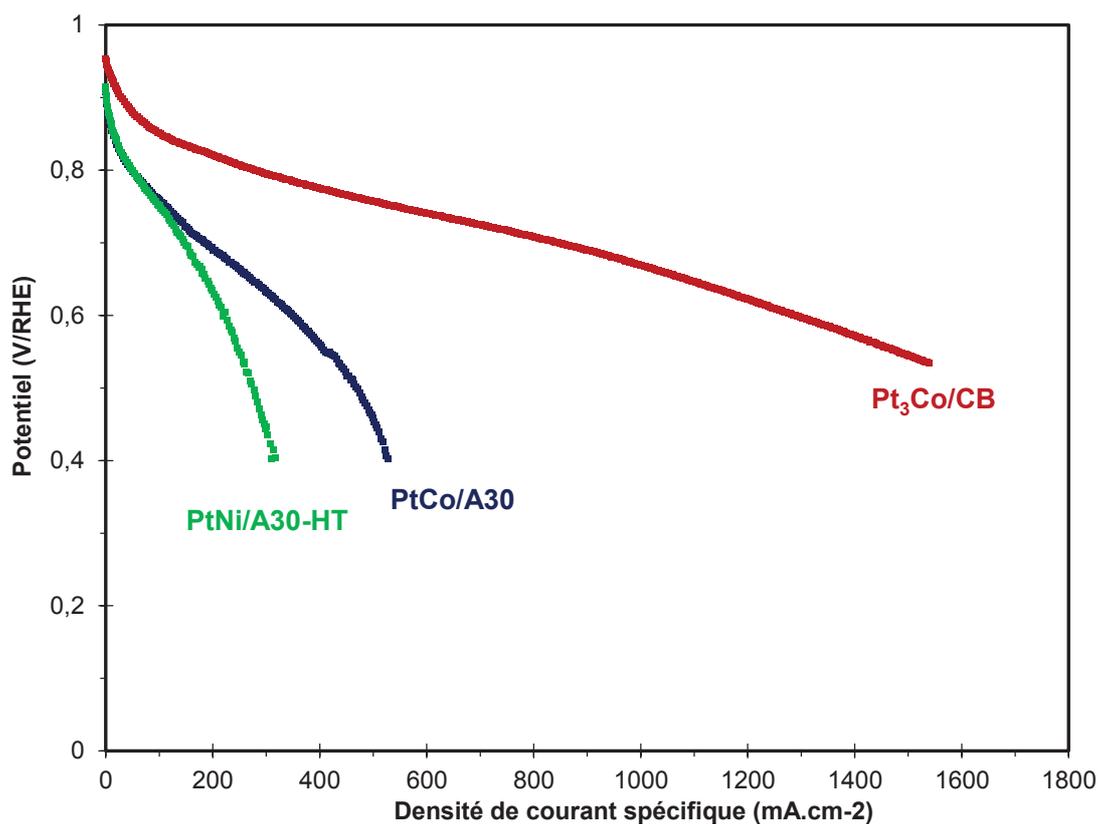


Figure IV-28 – CdPs des catalyseurs *PtCo/A30*, *PtNi/A30-HT* et *Pt₃Co/CB* sous air, 80 °C, 2,5bar, 50 %RH anode, 30 %RH cathode, H₂/air 1,2/3,5.

Tableau IV-8 - Comparaison des performances pour les catalyseurs *PtCo/A30*, *PtNi/A30-HT* et *Pt₃Co/CB* sous air dans les conditions normales de test.

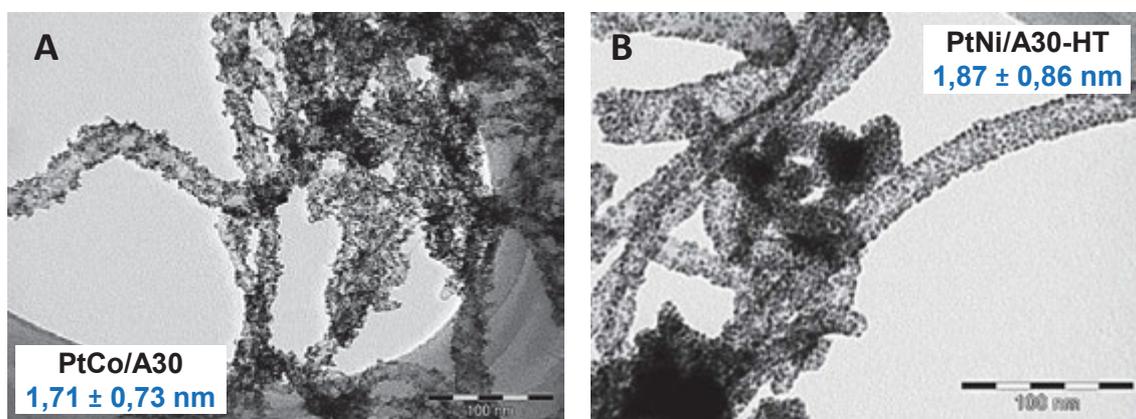
Catalyseur	Chargement cathode (mg _{Pt} .cm ⁻²)	OCV (V/RHE)	Potentiel @ 200 mA.cm ⁻² (V/RHE)	Potentiel @ 600 mA.cm ⁻² (V/RHE)	Potentiel @ 1000 mA.cm ⁻² (V/RHE)	P _{max} (mW.cm ⁻²)
Pt ₃ Co/CB	0,30	0,95	0,81	0,74	0,67	863
PtCo/A30	0,30	0,92	0,66	-	-	235
PtNi/A30-HT	0,30	0,92	0,55	-	-	139

IV.4.2.2 Lavage des catalyseurs à l'EDTA

Etant donnée les faibles performances obtenues, un lavage du catalyseur a dû être mis en place dont l'objectif était d'éliminer le métal résiduel présent sans perturber les NPs. De nombreuses méthodes de lavages à base d'acide fort sont décrites dans la littérature [87]. Cependant, dans le cas d'alliage, elles conduisent souvent à une dissolution du métal de transition modifiant complètement la structure des NPs. L'objectif était donc de mettre au point un lavage qui ne perturberait pas ou peu les NPs. Un lavage à l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) a été choisi, en effet l'EDTA est connu pour être un bon agent chélatant, utilisé pour le lavage de métaux lourds dans l'industrie [88,89].

Le lavage consiste à disperser aux ultrasons le catalyseur à nettoyer dans une solution aqueuse d'EDTA à 0,1 M (l'EDTA est solubilisé dans l'eau en utilisant quelques gouttes d'HCl concentré). La complexation de l'EDTA avec du Co ou du Ni provoque une coloration nette de la solution. La dispersion du catalyseur **PtCo/A30** conduit en quelques secondes à l'apparition d'une vive couleur violette. Après 5 min sous ultrasons le mélange est filtré. Pour le catalyseur **PtNi/A30-HT**, la coloration n'est pas immédiate et une légère teinte bleue apparaît après 3h aux ultrasons. Le mélange est ensuite filtré. Dans les deux cas, le catalyseur est lavé à l'eau distillé jusqu'à retour à pH neutre du filtrat puis placé pendant 24h au four à 80 °C. Les catalyseurs **PtCo/A30E** et **PtNi/A30-HTE** sont ainsi obtenus. Les lavages sont donc différents pour le Co ou le Ni résiduel.

La Figure IV-29 présente les micrographies MET des échantillons **PtCo/A30** et **PtNi/A30-HT** avant et après lavage à l'EDTA. Dans les deux cas, le lavage semble perturber la structure du catalyseur. Dans le cas **PtCo/A30E** l'effet semble léger et les NPs restent bien distribuées sur le support. Pour **PtNi/A30-HTE**, la distribution est beaucoup moins bonne après le lavage et de nombreux agrégats sont observables. Il y a dans les deux cas une augmentation du diamètre moyen des NPs (40% d'augmentation dans le cas **PtCo/A30E** et 47% dans le cas de **PtNi/A30-HTE**). L'augmentation est plus importante pour **PtNi/A30-HTE**. Le dosage ICP de l'échantillon **PtCo/A30E** montre une évolution des concentrations des deux métaux (Tableau IV-9) cohérente avec le départ du cobalt (45,5 % de Pt et 3,8 % de Co en masse après lavage). Le rapport atomique des deux métaux à la fin du lavage est de 78/28, très proche du rapport atomique de l'alliage Pt₃Co. Le dosage ICP de l'échantillon **PtNi/A30-HTE** montre une diminution équivalente des proportions de Ni et de Pt (32,6 % de Pt et 6,3 % de Ni en masse après lavage). Pour ce catalyseur le lavage EDTA ne semble pas du tout pertinent car en plus du lavage du Ni résiduel, il conduit à l'agglomération et au décrochage des NPs. Cependant, ce résultat est totalement cohérent avec les deux protocoles de lavage utilisés. Il semble cohérent qu'une immersion trop longue du catalyseur PtNi/A30-HT provoque une déformation de sa structure. Ces premières observations montrent que l'utilisation d'EDTA semble adapté dans le cas du Co mais beaucoup moins dans le cas du Ni.



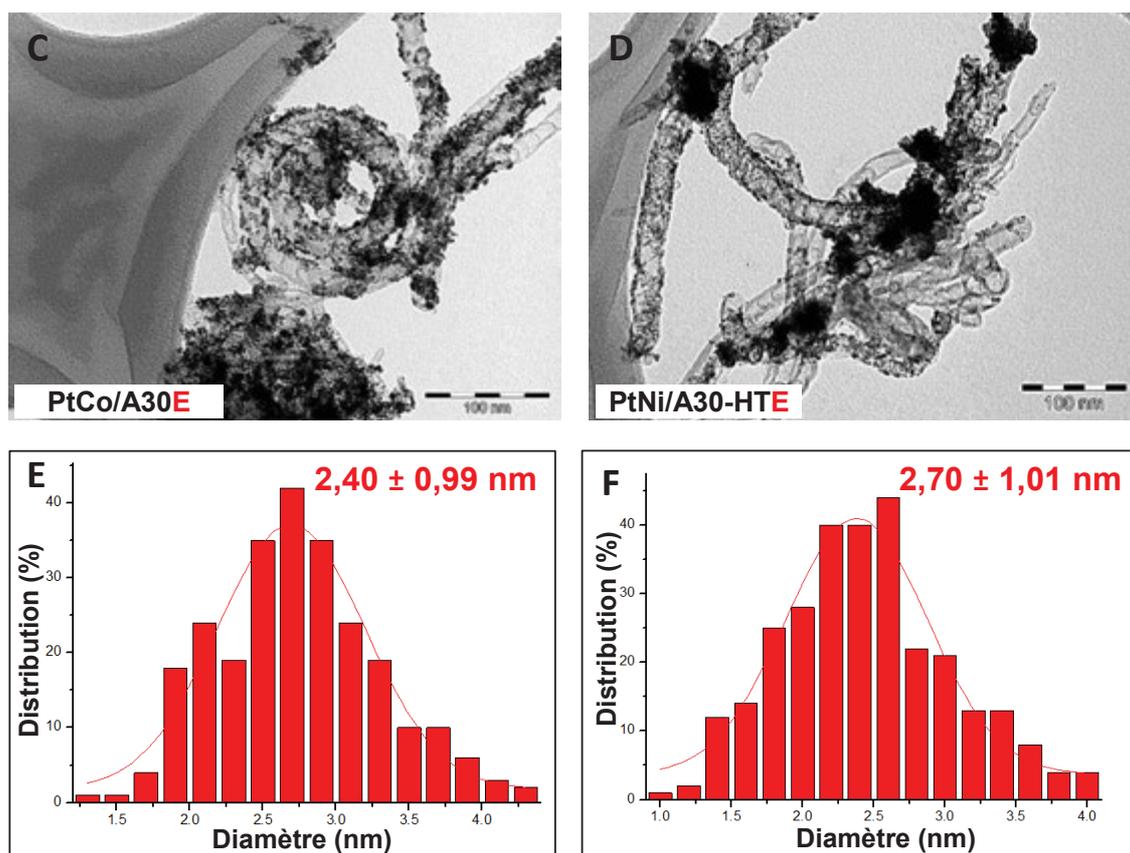


Figure IV-29– Micrographies MET des catalyseurs (A) PtCo/A30, (B) PtNi/A30-HT, (C) PtCo/A30E et (D) PtNi/A30-HT et les histogrammes de tailles des diamètres des échantillons (E) PtNi/A30-HT et (F) PtNi/A30-HT.

Tableau IV-9 – Dosage ICP des catalyseurs PtCo/A30 et PtNi/A30-HT.

Echantillon	EDTA	Diamètre – TEM (nm)	Co (ou Ni) (%wt.) – ICP	Pt (%wt.) – ICP
PtCo/A30	Avant	1,71 ± 0,73	15,4	41,5
PtCo/A30E	Après	2,40 ± 0,99	3,8	45,5
PtNi/A30-HT	Avant	1,87 ± 0,86	18,3	42,3
PtNi/A30-HTE	Après	2,70 ± 1,1	6,3	32,6

Les analyses structurales complémentaires ont été réalisées afin de contrôler l'évolution des NPs après le lavage EDTA. Des analyses XPS ont notamment été réalisées sur le catalyseur PtCo/A30E. Le Tableau IV-10 permet de comparer les proportions des différentes espèces obtenues par déconvolution de la région du spectre XPS correspondante à Pt 4f et Co 2p. Le platine est toujours majoritairement sous sa forme Pt(0) mais la proportion d'espèces oxydées est légèrement plus importante ce qui est cohérent avec le lavage avec une solution acide d'EDTA. Pour le cobalt, une augmentation de la proportion de l'espèce métallique Co(0) supposerait que le Co résiduel retiré pendant le lavage se trouvait sous forme oxydé. L'analyse XPS indique un ratio Pt/Co de 82/18, proche des compositions des alliages Pt₃Co et Pt₄Co.

Tableau IV-10 – Contributions des différentes espèces obtenues par déconvolution du spectre XPS de l'échantillon PtCo/A30E.

PtCo/A30	Lavage EDTA	Espèce	Energie de liaison (eV)		Ratio (%)
			Pt 4f _{7/2}	Pt 4f _{5/2}	
Pt	Avant	Pt(0)	71,1	74,3	64,3
		PtO	72,1	75,2	12,8
		Pt(OH) ₂	73,1	76,4	22,9
	Après	Pt(0)	71,1	74,3	57,8
		PtO	72,1	75,2	15,8
		Pt(OH) ₂	73,1	76,4	26,4
			Co 2p _{3/2}	Co 2p _{1/2}	
Co	Avant	Co(0)	778,0	792,0	3,9
		CoO	779,8	795,0	60,4
		Co(OH) ₂	781,4	796,9	35,7
	Après	Co(0)	778,5	792,5	16,2
		CoO	780,0	794,5	48,9
		Co(OH) ₂	781,8	796,4	34,9

L'analyse METHR de l'échantillon ne permet pas de mettre en évidence des modifications de la structure cristalline des NPs après le lavage à l'EDTA (Figure IV-30). Les distances atomiques inter-planaires sont identiques (0,22 nm) et cohérentes avec un alliage Pt₃Co. Des surbrillances sont tout de même observables sur les N-CNTs sur l'image STEM-HAADF de l'échantillon PtCo/A30E qui pourraient être attribuées à la présence atomes de Co comme pour l'échantillon PtCo/A30, mais en quantité nettement moindre.

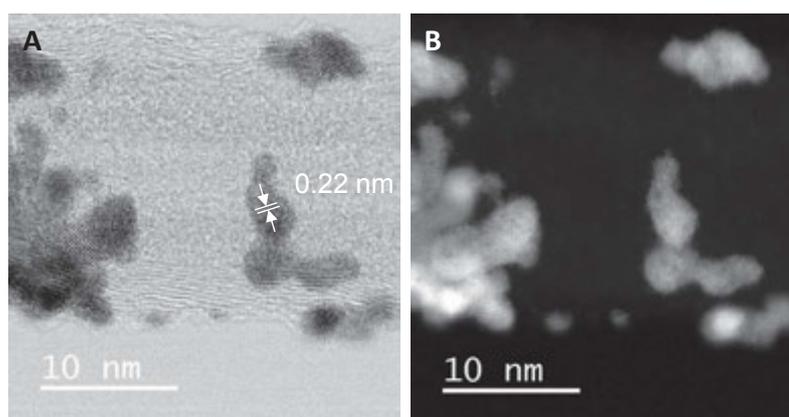


Figure IV-30 – Micrographie (A) METHR et (B) STEM-HAADF de l'échantillon PtCo/A30E.

Afin de comparer la composition des catalyseurs avant et après lavage à l'EDTA, des analyses STEM-HAADF EDX ont été effectuées sur des larges zones du catalyseur avant et après lavage. Les résultats, présentés dans la Figure IV-31, sont cohérents avec ceux obtenus en ICP. Le lavage diminue de façon importante la quantité de Co dans l'échantillon et les proportions finales se rapprochent de la composition de l'alliage Pt₃Co.

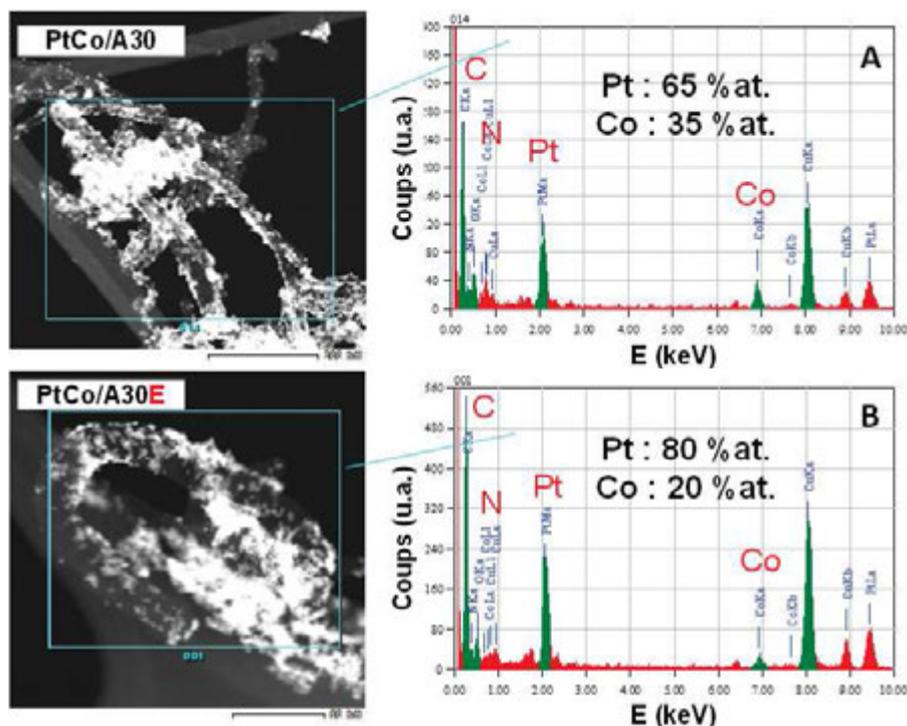


Figure IV-31 – Analyses EDX effectuées en STEM-HAADF pour les échantillons (A) **PtCo/A30** et (B) **PtCo/A30E**.

Pour finir, des analyses WAXS ont été réalisées sur les deux échantillons. Le diffractogramme de **PtCo/A30** et **PtCo/A30E** montrent d'importantes similitudes étant donné qu'il n'y a pas de modifications de la phase cristallines (Figure IV-32 A).

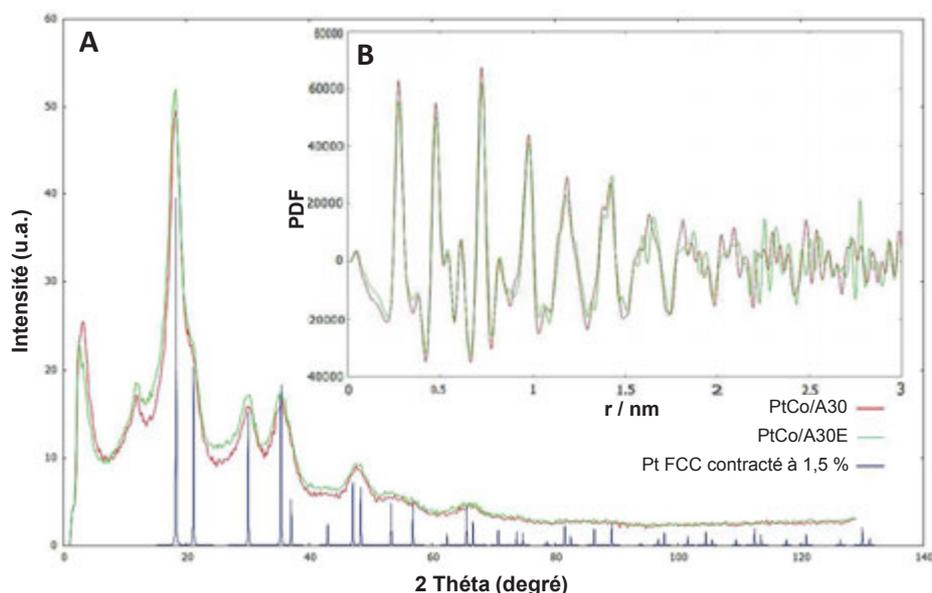


Figure IV-32 – (A) Diffractogrammes obtenus par WAXS pour les catalyseurs **PtCo/A30**, **PtCo/A30E** et une simulation d'un spectre pour un Pt FCC contracté de 1,5 % (bleu). (B) Fonctions PDF des catalyseurs **PtCo/A30** et **PtCo/A30E** obtenues par analyse WAXS.

Ils se rapprochent d'un Pt FCC contracté de 1,5 % cohérent avec l'étude d'alliage du Pt avec un métal dont le rayon atomique est moins important. De plus, l'analyse quantitative montre un rapport Pt/Co plus important après lavage. L'étude des fonctions de distributions de paires (PDF) indiquent que les NPs sont

métalliques et bien cristallisées, avec un diamètre moyen de 2,6 nm pour **PtCo/A30E** légèrement supérieur (la longueur de cohérence était de 2,3 nm pour **PtCo/A30**).

L'ensemble des analyses structurales effectuées sur **PtCo/A30E** indiquent une augmentation du ratio Pt/Co après lavage, preuve du départ du Co résiduel. Les ratios obtenus selon les différentes analyses oscillent légèrement si bien qu'il est difficile d'affirmer s'il s'agit d'un alliage Pt₃Co ou Pt₄Co. Le catalyseur après lavage présente tout de même une structure cristalline similaire. Ces analyses permettent de valider le lavage d'un point de vue structural, il est maintenant intéressant de voir son effet en électrochimie.

IV.4.2.3 Tests électrochimique après lavage

Les deux catalyseurs **PtCo/A30E** et **PtNi/A30-HTE** ont été testés en mono-cellule. Le catalyseur **PtCo/A30-HTE** (37,1 % de Pt et 3,6 % de Co en masse) a été ajouté à la sélection (même protocole de lavage que **PtCo/A30**) afin d'observer l'effet du support carboné sur la dégradation des deux catalyseurs ayant la même phase active. Le lavage permet une augmentation notable des performances. Les deux catalyseurs **PtCo/A30E** et **PtNi/A30-HTE** atteignent maintenant 1000 mA.cm⁻² avec respectivement 0,56 et 0,46 V/RHE pour des puissances maximales développées de 574 et 494 mW.cm⁻² (Tableau IV-11). Cependant, étant donné la forme irrégulière de la CdP obtenue pour **PtCo/A30E**, il est probable qu'une mauvaise diffusion des protons ou de l'oxygène perturbe l'activité de la couche active (Figure IV-33). La différence devient importante entre les deux CdPs dans la zone où les phénomènes de résistance au transport de matière deviennent prépondérants. Les pertes sont moins importantes pour **PtCo/A30E** et l'utilisation d'un support traité semble les augmenter. En effet, les performances de **PtCo/A30-HTE** sont bien en dessous de celles de **PtCo/A30E**. L'utilisation d'un support carboné traité thermiquement diminue l'activité des catalyseurs pour l'alliage PtCo. La mise en forme des catalyseurs préparés à partir de support traités thermiquement est plus difficile à cause d'une plus grande hydrophobicité du support qui provoque une moins bonne stabilité des encres. A cela doit s'ajouter les moins bonnes interactions entre **A30-HT** et l'alliage PtCo, mises en évidence par la diminution des performances. **PtCo/A30** permet d'obtenir les meilleures performances, l'objectif est maintenant de se rapprocher de celles de la référence commerciale. Pour finir, il peut être noté que la tendance obtenue lors du tracé des courbes de Tafel en demi-pile est retrouvé ici, avec une surtension d'activation plus importante pour **PtNi/A30-HTE** que pour **PtCo/A30E**.

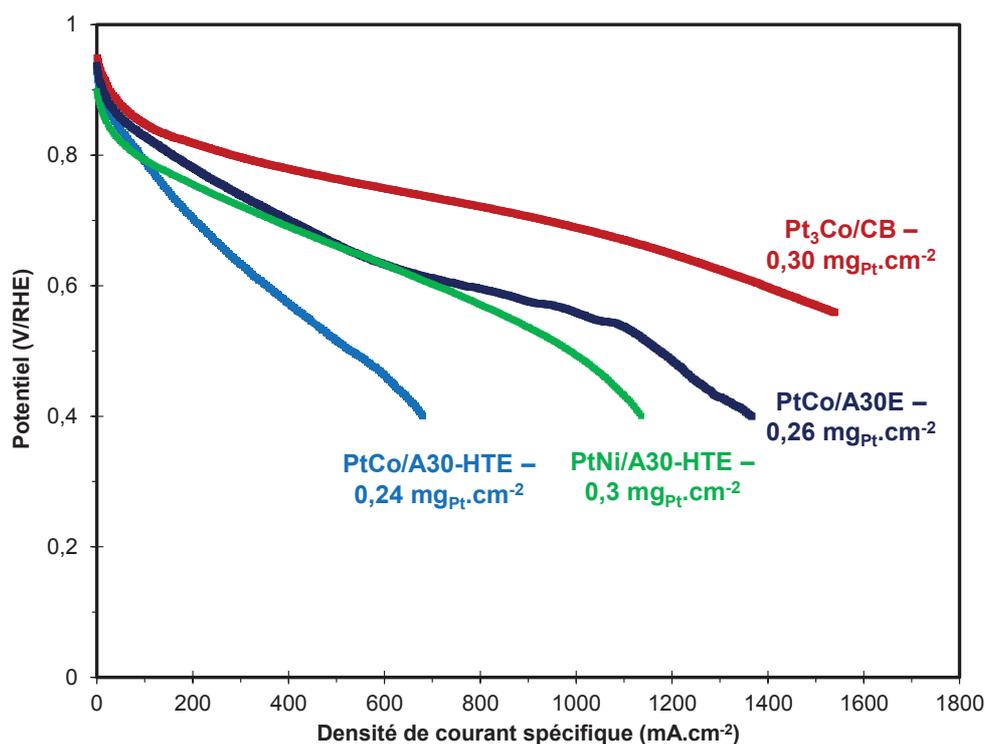


Figure IV-33– CdPs des catalyseurs $PtCo/A30E$, $PtCo/A30-HTE$, $PtNi/A30-HTE$ et Pt_3Co/CB sous air, 80 °C, 2,5 bar, 50 %RH anode, 30 %RH cathode, H_2/air 1,2/3,5.

Tableau IV-9 – Comparaison des performances pour les catalyseurs $PtCo/A30E$, $PtCo/A30-HTE$, $PtNi/A30-HTE$ et Pt_3Co/CB sous air dans les conditions normales de test.

Catalyseur	Chargement cathode ($mg_{Pt}.cm^{-2}$)	OCV (V / RHE)	Potentiel @ 200 $mA.cm^{-2}$ (V/RHE)	Potentiel @ 600 $mA.cm^{-2}$ (V/RHE)	Potentiel @ 1000 $mA.cm^{-2}$ (V/RHE)	P_{max} ($mW.cm^{-2}$)
Pt_3Co/CB	0,30	0,95	0,81	0,74	0,67	863
$PtCo/A30E$	0,26	0,94	0,77	0,63	0,56	574
$PtCo/A30-HTE$	0,24	0,93	0,70	0,63	-	278
$PtNi/A30-HTE$	0,30	0,90	0,75	0,46	0,49	494

IV.4.3 Influence du chargement de l'électrode

IV.4.3.1 Courbes de polarisation

Le catalyseur $PtCo/A30E$ a été utilisé pour étudier l'évolution des variations de l'activité des AMEs en fonction du chargement en catalyseur de la couche active cathodique. Pour cela, 4 AMEs préparés à partir de ce catalyseur chargé à 0,37, 0,26, 0,18 et 0,12 $mg_{Pt}.cm^{-2}$ ont été utilisés. Pour la référence Pt_3Co/CB , deux AMEs chargés à 0,42 et 0,30 $mg_{Pt}.cm^{-2}$ ont été utilisés. Les essais ont été effectués dans les mêmes conditions opératoires sous air et sous O_2 . Travailler sous O_2 permet de s'affranchir partiellement des problèmes de diffusion en augmentant la quantité d' O_2 disponible pour les sites actifs du catalyseur. La Figure IV-34 A présente les résultats sous air. L'écart entre les CdPs de $PtCo/A30$ et de la référence reste

important quel que soit le chargement. Cet effet pourrait être lié à deux phénomènes : l'accumulation d'eau dans la couche active et son inhomogénéité. Si l'utilisation de N-CNTs a l'avantage de permettre une bonne distribution des NPs, l'hydrophobicité du support va favoriser l'accumulation d'eau dans la couche active, diminuant la diffusion des espèces notamment l'O₂. De plus, la forte tendance à l'agglomération des CNTs rend les encres peu stables et complique le dépôt du catalyseur rendant les couches actives inhomogènes. Ces inhomogénéités sont autant de défauts qui viendront perturber les phénomènes de diffusion dans la couche active. La forme de la couche active a une influence importante dans les performances et l'optimisation de celle-ci constitue une étape indispensables pour la réduction des quantités de Pt nécessaires au fonctionnement des PEMFC [90,91].

Pour **PtCo/A30E**, les CdPs obtenues sous air peuvent être divisés en deux parties. Entre 0 et 400 mA.cm⁻², les phénomènes d'activation sont prépondérants. L'augmentation de la quantité de catalyseur dans la couche active permet d'obtenir des potentiels plus élevés (Tableau IV-12). L'augmentation de la quantité de catalyseur permet d'augmenter la quantité de sites actifs et donc la cinétique de la réaction. De plus l'accumulation d'eau est encore faible dans cette gamme de courant, les sites actifs sont donc très accessibles. Entre 400 et 1500 mA.cm⁻², les phénomènes de diffusion deviennent prépondérants car les N-CNTs favorisent l'accumulation d'eau. Cette fois-ci la diminution de la quantité de catalyseur permet d'obtenir des potentiels plus élevés. En effet, diminuer la quantité de catalyseur va diminuer l'épaisseur des couches actives et faciliter la diffusion de l'ensemble des espèces. Ces résultats permettent donc de mettre en évidence l'influence du chargement de la couche active et donc de son épaisseur. L'épaisseur trop importante d'une couche active semble favoriser sa saturation en eau. Il faut remarquer un effet très intéressant : la puissance maximale développée par la cellule est inversement proportionnelle au chargement de la cathode pour **PtCo/A30E**. Les meilleures performances sont obtenues pour la cathode chargée à 0,12 mg_{Pt}.cm⁻², c'est l'AME où la chute de potentiel due aux problèmes de diffusion commence le plus tard. Les AMEs peuvent être comparés en étudiant la quantité de Pt nécessaire par unité de puissance. Pour l'AME chargée à 0,12 mg_{Pt}.cm⁻² une valeur de 0,19 g_{Pt}.kW⁻¹ est mesurée. Ce résultat est d'autant plus intéressant que pour l'AME de référence à 0,30 mg_{Pt}.cm⁻², elle est de 0,28 g_{Pt}.kW⁻¹. A noter que ces quantités de Pt par unité de puissance sont calculées en ne considérant que le chargement de la cathode. La quantité de Pt augmente si l'on considère tout l'AME. L'objectif du DoE pour les catalyseurs de PEMFC est d'obtenir des performances de 0,125 g_{Pt}.kW⁻¹ (pour l'ensemble de l'AME) à l'horizon 2020 [92]. De plus pour l'ensemble des AMEs, les densités maximales de puissances sont obtenues aux alentours de 0,5 V/RHE.

La Figure IV-34 B présente les CdPs obtenues sous O₂ (les sauts de potentiel entre 600 et 800 mA.cm⁻² ont été attribués à des changements de gamme d'un des appareils de mesure pendant le test). Travailler sous O₂ permet effectivement de diminuer les pertes dû à la diffusion des espèces. Il y a une augmentation des performances pour la référence et **PtCo/A30E**. L'écart entre les CdPs se resserre quel que soit le chargement, si bien qu'à 1000 mA.cm⁻² il n'y a que quelques dizaines de millivolts qui séparent les

différentes CdPs. Les puissances maximales développées par les meilleurs AMEs sont notamment très proches avec respectivement 1118 mW.cm^{-2} pour $\text{Pt}_3\text{Co/CB}$ chargé à $0,30 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ et 1044 mW.cm^{-2} pour PtCo/A30E chargé à $0,12 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$. Les quantités de Pt pour obtenir une puissance de 1 kW sont alors respectivement de $0,26 \text{ g}_{\text{Pt}}.\text{kW}^{-1}$ et $0,11 \text{ g}_{\text{Pt}}.\text{kW}^{-1}$. Sous O_2 , la diminution du chargement permet aussi d'améliorer les performances.

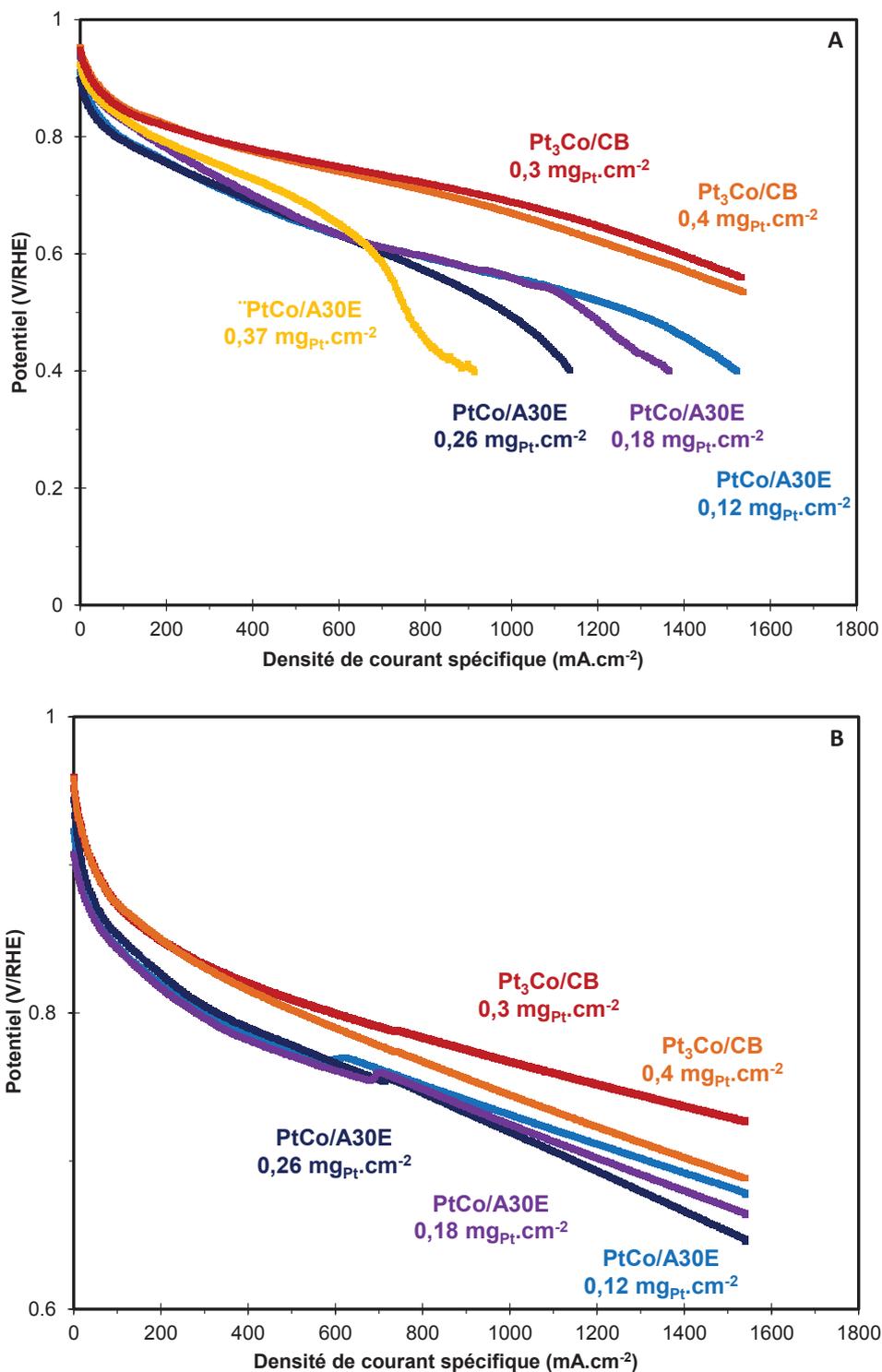


Figure IV-33 - CdPs des catalyseurs PtCo/A30E et $\text{Pt}_3\text{Co/CB}$ à différents chargements $80 \text{ }^\circ\text{C}$, $2,5 \text{ bar}$, 50 \%RH anode, 30 \%RH cathode, (A) sous H_2/air 1,2/3,5 et (B) sous H_2/O_2 1,2/5.

Tableau IV-10 - Comparaison des performances pour les catalyseurs $PtCo/A30E$ Pt_3Co/CB à différents chargements sous air et sous O_2 dans les conditions normales de test.

Gaz	Catalyseur	Chargement cathode ($mg_{Pt}\cdot cm^{-2}$)	OCV (V/RHE)	Potentiel @ 200 mA. cm^{-2} (V/RHE)	Potentiel @ 600 mA. cm^{-2} (V/RHE)	Potentiel @ 1000 mA. cm^{-2} (V/RHE)	P_{max} ($mW\cdot cm^{-2}$)		
Air	Pt_3Co/CB	0,42	0,95	0,81	0,74	0,67	822		
		0,30	0,95	0,81	0,74	0,67	863		
	$PtCo/A30E$	0,37	0,93	0,79	0,65	-	410		
		0,26	0,94	0,78	0,63	0,49	574		
		0,18	0,90	0,76	0,65	0,56	627		
		0,12	0,90	0,75	0,65	0,56	646		
		O_2	Pt_3Co/CB	0,42	0,96	0,85	0,80	0,76	1057
				0,30	0,96	0,85	0,79	0,75	1118
$PtCo/A30E$	0,37		0,94	-	-	-	-		
	0,26		0,93	0,83	0,77	0,71	996		
	0,18		0,91	0,81	0,76	0,72	1023		
	0,12		0,91	0,81	0,77	0,73	1044		

IV.4.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse MEB va permettre de caractériser les AMEs. En effet, comme expliqué plus haut, l'AME est un empilement de différentes couches de matériaux de quelques micromètres d'épaisseurs pour chacune d'elles. Pour l'analyse, l'AME est enrobé dans une résine époxy puis poli afin d'obtenir une coupe plane. La microscopie permet d'observer l'aspect de ces coupes et de vérifier notamment l'homogénéité des couches actives. Afin d'étudier l'influence du chargement, des AMEs ont été préparés avec le même protocole afin d'obtenir des chargements au niveau de la cathode similaires aux AMEs testés dans la sous-partie précédente. La Figure IV-35 réunit les micrographies MEB des coupes d'AMEs analysés. Sur la Figure IV-35 A correspondant à l'AME de référence Pt_3Co/CB chargé à $0,3 mg_{Pt}\cdot cm^{-2}$ a été annotée la composition des différentes couches observables sur l'image. Pour l'ensemble des cathodes préparées par spray, l'épaisseur moyenne de la couche active est très homogène. De plus ces couches actives sont très fines. Pour la référence commerciale, l'épaisseur est en moyenne $2,8 \mu m$ alors qu'en général les épaisseurs pour les mêmes chargements sont entre 8 et $10 \mu m$. Cela vérifie donc que la technique de dépôt et la composition de l'encre influencent très largement la forme de la couche active. Les couches actives cathodiques préparées à partir du catalyseur $PtCo/A30E$ sont toutes plus épaisses, même avec un chargement en Pt et donc en catalyseur 3 fois moins importants. Cela est cohérent avec les observations habituellement faites lors de l'utilisation de CNTs : ils ont tendance à s'agglomérer et à former des agrégats difficiles à disperser. Pour finir, des zones d'irrégularités sont identifiables dans les couches actives préparées à partir du catalyseur $PtCo/A30E$ (cercles rouges). Ces inhomogénéités sont très certainement dues à l'utilisation de N-CNTs, étant donné qu'elles ne sont pas du tout observable sur la

couche active de la référence. La présence de défauts dans la couche active va augmenter la résistance au transport de matière et est responsable des problèmes de diffusion observés.

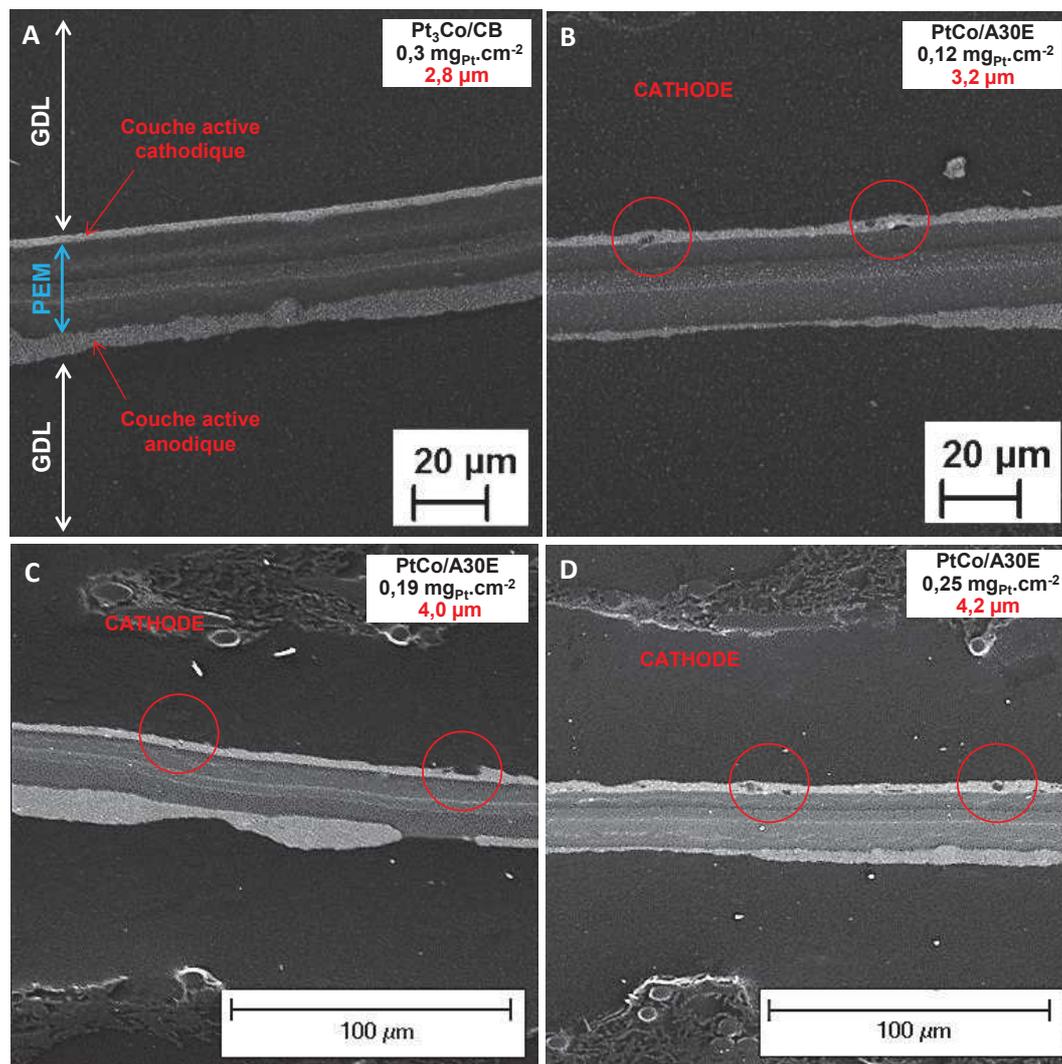


Figure IV-34 – Micrographies MEB de coupes d'AMES préparés avec Pt_3Co/CB à $0,3 \text{ mg}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$ et $PtCo/A30E$ à $0,12$, $0,19$ et $0,25 \text{ mg}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$.

IV.4.3.3 Spectrométrie d'impédance

Des EIS ont été tracés sous H_2/air (1,2/3,5), $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 25 kPa , $50\% \text{ RH}$ anode, $30\% \text{ RH}$ cathode à $250 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour $PtCo/A30E$ et Pt_3Co/CB à différents chargements après le tracé des CdPs. La Figure IV-36 représente les diagrammes de Nyquist obtenus. Ils permettent de calculer deux valeurs de résistances pour les différents AMEs. La première intersection avec l'axe des abscisses va correspondre à la résistance ohmique globale du système [93]. L'ensemble des essais ayant été fait dans la même mono-cellule et dans les mêmes conditions, cette résistance va caractériser la membrane mais surtout la connexion entre la membrane et le catalyseur. C'est pour cela que les valeurs calculées pour un même catalyseur sont identiques. Ces résistances sont de $3,2 \text{ m}\Omega$ pour la référence et $4,6 \text{ m}\Omega$ pour $PtCo/A30E$. L'augmentation pour le catalyseur $PtCo/A30E$ est liée à l'inhomogénéité des couches actives préparées à partir des N-CNTs qui perturbe la conduction électronique. Le demi-arc de cercle caractérise la résistance au transfert

de charges à la cathode [91,94]. Cette résistance est caractéristique de la cinétique de l'ORR. Les diagrammes montrent une augmentation de la résistance quand on diminue le chargement. A $250 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, ce sont les phénomènes liés à l'activation du catalyseur qui sont dominants. L'activité est plus importante pour la couche active la plus chargée à faible courant, ce qui est cohérent avec une résistance au transfert de charges moins importantes.

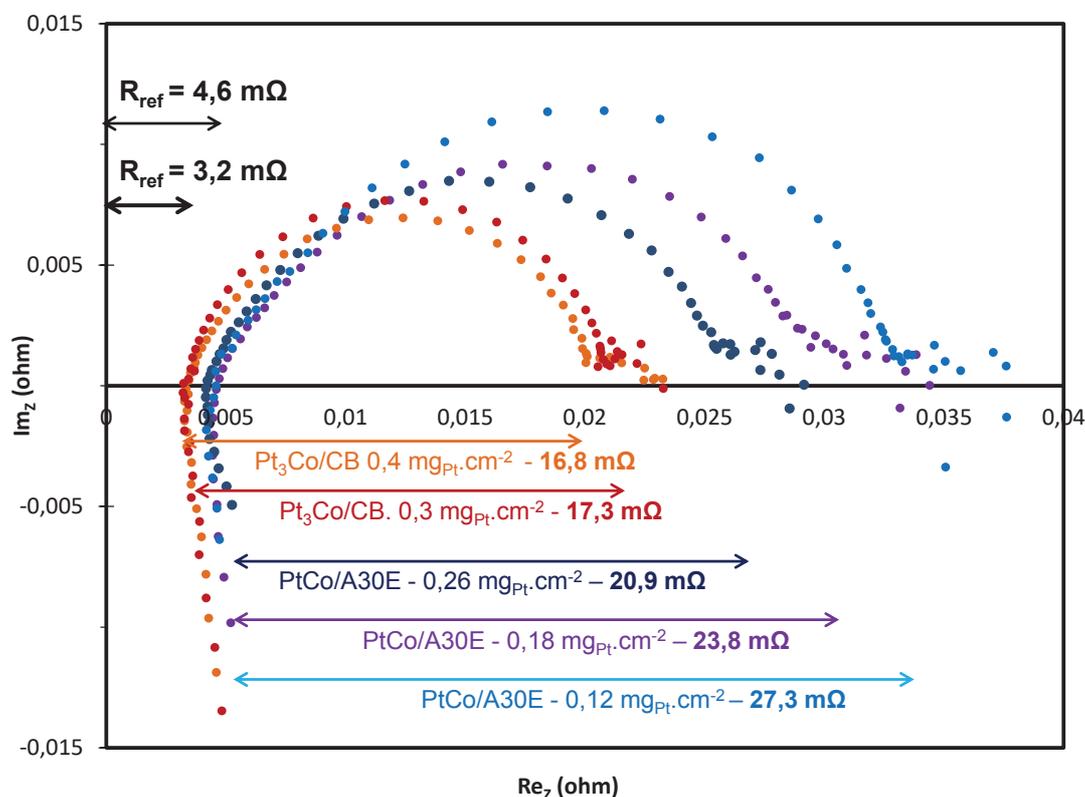


Figure IV-35 – Diagramme de Nyquist des catalyseurs PtCo/A30E et $\text{Pt}_3\text{Co/CB}$ à différents chargements (80°C , 2,5 bar, 50% RH anode, 30% RH cathode sous H_2/air 1,2/3,5 à $250 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

IV.4.3.4 Voltampérométries cycliques

Des balayages entre 0,1 et 0,8 V/RHE ont été effectués à 80°C , 25 kPa, 100 %RH avec une anode sous H_2 et la cathode alimenté en O_2 . La Figure IV-37 présente les CVs obtenues pour les catalyseurs PtCo/A30E à 0,26, 0,18 et $0,12 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $\text{Pt}_3\text{Co/CB}$ à $0,3 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$. La mesure de l'ECSA est dans le meilleur des cas incohérente avec les bonnes performances pour l'ORR et dans le pire des cas impossible à calculer. L'ensemble des AMEs testés pendant ces travaux donnent ce genre de courbes. Aucun problème n'ayant été détecté dans l'appareillage, l'hypothèse la plus probable serait une quantité trop importante d'eau pendant la mesure. En effet, les CVs sont effectuées après avoir tracé les différentes CdPs. L'accumulation d'eau à cause de l'ORR à laquelle s'ajoute les conditions très humides utilisées pour le tracé des CVs laissent à penser que la quantité d'eau est trop importante pour la mesure. Cela explique pourquoi aucune valeur d'ECSA n'est donnée dans cette partie concernant les tests en monocellule.

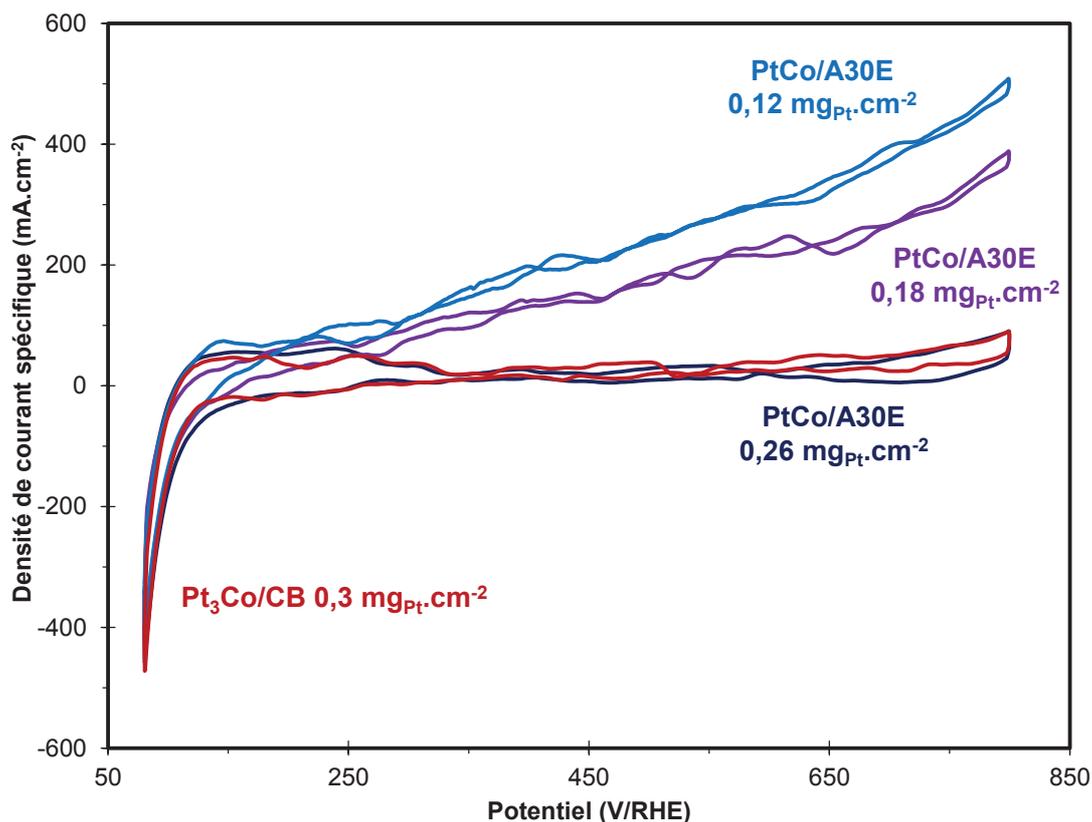


Figure IV-36 – CVs des catalyseurs **PtCo/A30E** à différents chargement et **Pt₃Co/CB** à 0,3 mg_{Pt}.cm⁻² 80 °C, 2,5 bar, 100 %RH anode/ cathode sous H₂/N₂.

IV.4.4 Composition de la couche active

Si les caractérisations en faisant varier le chargement de catalyseur dans la couche active cathodique permettent d'obtenir d'excellents résultats, il faut tout de même remarquer que l'accumulation d'eau notamment pour les forts courants contribue à une chute importante des performances. L'utilisation de N-CNTs hydrophiles empêche l'évacuation de l'eau par la GDL ce qui provoque une augmentation de la résistance de transfert de matière. L'objectif des essais décrits dans cette partie est d'améliorer les performances en limitant les problèmes de diffusion en ajoutant dans la couche active des adjuvants pour la rendre moins hydrophile. L'exercice est compliqué car une quantité insuffisante d'eau ou l'obtention d'une couche active trop épaisse conduiraient à l'effet contraire et à une dégradation des performances. Des nouveaux AMEs ont ainsi été préparés à partir du catalyseur **PtCo/A30E**, de sorte que le chargement en Pt soit de l'ordre de 0,2 mg_{Pt}.cm⁻² et que la proportion d'ionomère dans la couche active soit toujours proche de 20% en masse. Trois nouveaux AMEs ont été préparé :

- **PtCo/A30E-CNT** : Cet AME a été préparé en ajoutant 5% en masse de CNTs non dopés dans la couche active. Pour cela les CNTs NC7000™ de Nanocyl® ont été choisis car ils sont de bons conducteurs électriques.
- **PtCo/A30E-PTFE** : Cette fois-ci, 5% en masse de PTFE (polytétrafluoroéthylène) ont été ajoutés à la couche active. Il s'agit d'une méthode connue pour augmenter l'hydrophobicité des couches actives et empêcher l'accumulation de l'eau [74].

- **PtCo/A30E-FLGo** : Cet AME a été préparé en ajoutant 5% de feuillets graphène légèrement oxydé (FLGo). L'échantillon FLGo a été préparé au laboratoire par c-CVD sur un catalyseur CoFe_2O_4 . L'échantillon a ensuite été purifié et légèrement oxydé par immersion dans un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ (50/50 en volume) à 70°C pendant 3h.

La Figure IV-38 présente les CdPs obtenues sous air pour les AMEs **PtCo/A30E** ($0,26 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ et $0,18 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$), **PtCo/A30E-CNT**, **PtCo/A30E-PTFE** et **PtCo/A30E-FLGo**. Le Tableau IV-13 regroupe les différents points de comparaisons pour ces catalyseurs. Les résultats restent très éloignés des performances de la référence commerciale. L'ajout de 5% de CNT et 5% de PTFE contribue à une forte diminution de l'activité de catalyseur. L'hypothèse la plus probable est que l'hydrophobicité des couches actives ainsi préparées est devenue trop importante et la quantité d'eau n'est plus assez importante pour le transfert des espèces dissoutes. Pour **PtCo/A30E-CNT**, une autre explication pourrait être que la densité des CNTs NC7000 étant assez faible, l'ajout de cet adjuvant a conduit à une nette augmentation de l'épaisseur de la couche active. Il a déjà été démontré que l'épaisseur de la couche active pouvait augmenter les problèmes liés à la diffusion. Par contre, l'ajout de FLGo semble avoir un effet positif avec une légère augmentation de la puissance maximale développée ($640 \text{ mW}.\text{cm}^{-2}$). Le catalyseur doit certainement s'intercaler entre les feuillets du graphène. Cette structure doit favoriser l'alimentation en réactifs des sites actifs. Il sera intéressant de voir si les feuillets de graphène jouent un rôle pendant les ASTs.

Tableau IV-11 – Comparaison des performances pour les catalyseurs PtCo/A30E ($0,26 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ et $0,18 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$), PtCo/A30E-CNT, PtCo/A30E-PTFE, PtCo/A30E-FLGo sous air dans les conditions normales de test.

Catalyseur	Chargement cathode ($\text{mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$)	OCV (V/RHE)	Potentiel @ $200 \text{ mA}.\text{cm}^{-2}$ (V/RHE)	Potentiel @ $600 \text{ mA}.\text{cm}^{-2}$ (V/RHE)	Potentiel @ $1000 \text{ mA}.\text{cm}^{-2}$ (V/RHE)	P_{max} ($\text{mW}.\text{cm}^{-2}$)
Pt₃Co/CB	0,30	0,95	0,81	0,74	0,67	863
PtCo/A30E	0,26	0,93	0,78	0,63	0,56	574
PtCo/A30E	0,18	0,91	0,76	0,65	0,56	627
PtCo/A30-CNT	0,26	0,89	0,74	-	-	242
PtCo/A30-PTFE	0,25	0,89	0,76	0,60	0,50	512
PtNi/A30-FLGo	0,21	0,94	0,76	0,67	0,56	640

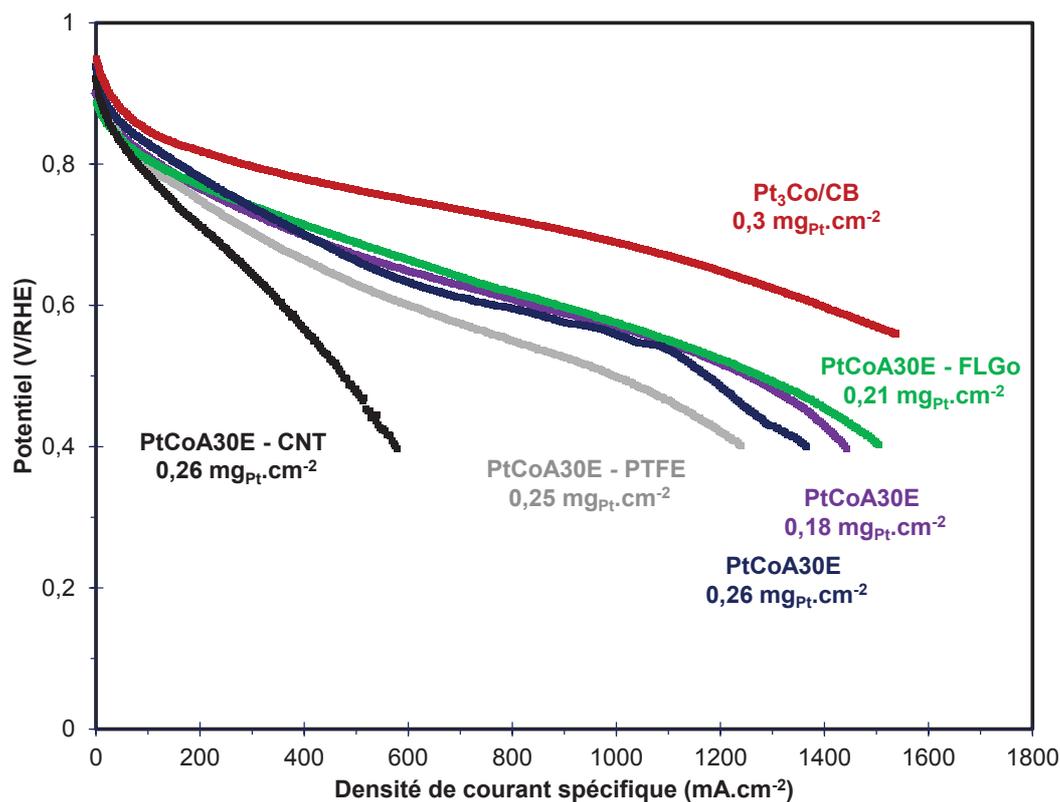


Figure IV-37 – CdPs des catalyseurs **PtCo/A30E** ($0,26 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ et $0,18 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$), **PtCo/A30E-CNT**, **PtCo/A30E-PTFE** et **PtCo/A30E-FLGo**, $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $2,5 \text{ bar}$, 50 \%RH anode, 30 \%RH cathode sous H_2/air 1,2/3,5.

IV.4.5 Tests de dégradations accélérées

L'activité en pile des AMEs présentée dans les parties précédentes est très intéressante. Il ne faut cependant pas oublier que l'objectif de l'utilisation de N-CNTs comme support était d'améliorer la durabilité des catalyseurs notamment vis-à-vis des phénomènes d'oxydation du carbone. Afin de tester la résistance à ce phénomène des différents catalyseurs un protocole d'AST similaire à celui utilisé en demi-pile a été mis en place. Sous H_2/N_2 , $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 25 kPa , $100\% \text{ RH}$ (anode/cathode), un balayage en tension triangulaire entre $1,01$ et $1,5 \text{ V/RHE}$ à une vitesse de $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$. 1000 cycles sont effectués sur chaque AME. Des CdPs sont tracées (sous air, conditions normales) après 10 , 100 , 200 , 500 et 1000 cycles et comparées à la CdP avant l'AST. La Figure IV-39 présente les CdPs obtenues suivant les différents cycles pour l'AME **Pt₃Co/CB** chargé à $0,30 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$. L'ensemble des résultats obtenus ont la même forme. Après 10 cycles, la CdP se superpose à celle avant dégradation ou est légèrement au-dessus. Les premiers cycles ne semblent pas dégrader le catalyseur. Au contraire, ils vont même provoquer le départ des impuretés et des espèces oxydés à la surface du Pt ce qui peut augmenter l'activité dans certains cas. Pour les autres CdPs, la dégradation est observable avec une nette et rapide diminution des performances jusqu'à 1000 cycles. Afin de comparer les catalyseurs, la densité de courant correspondante à un potentiel de $0,6 \text{ V/RHE}$ a été choisie comme référence. Suivre cette référence selon le nombre de cycle permettra d'avoir un aperçu de la diminution des performances.

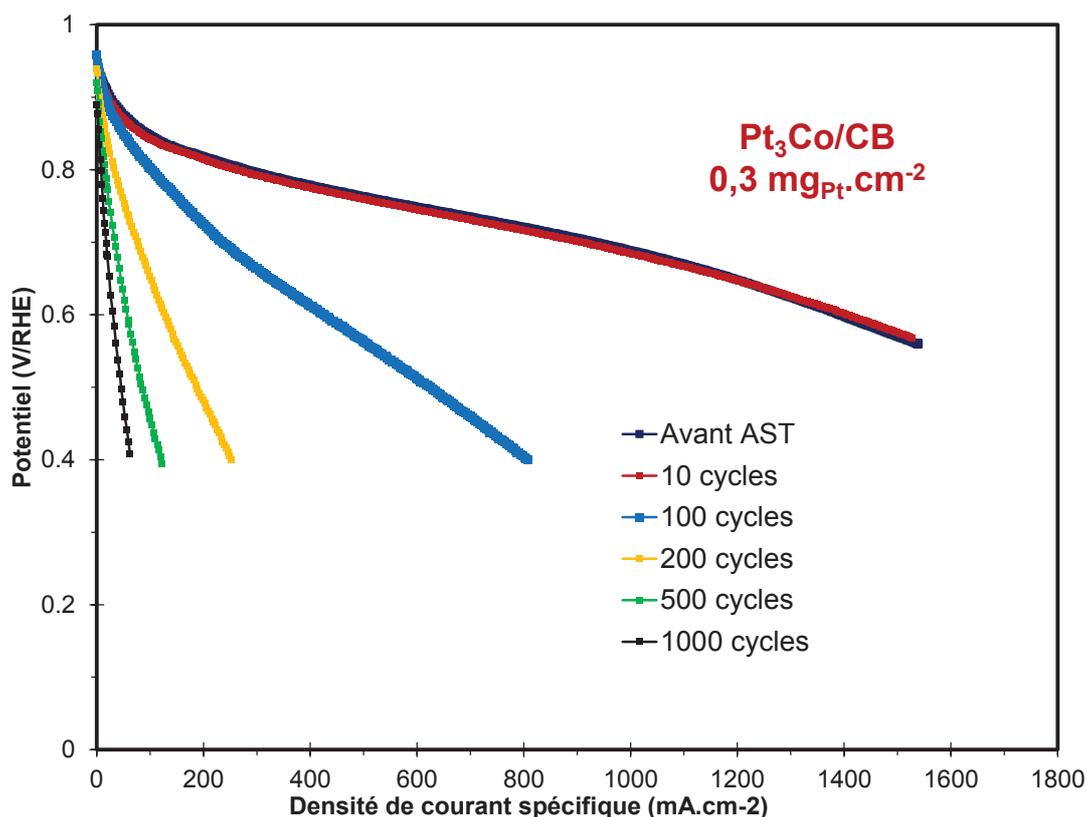


Figure IV-38 – CdPs des catalyseurs Pt_3Co/CB au cours de la dégradation, 80 °C, 2,5 bar, 50 %RH anode, 30 %RH cathode, (A) sous H_2/air 1,2/3,5.

La Figure IV-40 présente l'évolution du courant à 0,6 V/RHE pendant la dégradation des différents catalyseurs. La première chose à noter est que la dégradation se fait très rapidement si bien que la diminution d'activité est supérieure à 60 % pour l'ensemble des catalyseurs testés après 100 cycles. L'activité initiale de la référence commerciale est nettement supérieure aux autres catalyseurs. Cependant la dégradation se fait beaucoup plus rapidement qu'avec les catalyseurs supportés sur N-CNTs. A la fin du test, l'activité de cet AME est même nettement inférieure (-98%) à celle mesurée pour $PtCo/A30E$ à $0,26 mg_{Pt} \cdot cm^{-2}$ (-82%) ou $0,18 mg_{Pt} \cdot cm^{-2}$ (-84%). L'effet du chargement en Pt de la couche active est aussi observable avec des ASTs. La diminution d'activité semble se faire moins rapidement quand la couche active est plus chargée. Cependant, les activités après 1000 cycles pour $PtCo/A30E$ à $0,26 mg_{Pt} \cdot cm^{-2}$ et à $0,18 mg_{Pt} \cdot cm^{-2}$ sont quasiment les mêmes. Les ASTs ne permettent cependant pas de mettre en évidence l'effet du traitement thermique pour le support. La plus forte diminution observée pour $PtNi/A30HTE$ est probablement dû à l'agglomération de la phase active pendant le lavage à l'EDTA. Pour finir, l'ajout de graphène a aussi un effet négatif pendant les ASTs puisqu'à chargement de Pt équivalent la diminution d'activité est 13% plus importante. L'objectif du graphène est de structurer la couche active, le catalyseur à base N-CNTs venant s'intercaler entre les feuillets. Si l'oxydation se fait préférentiellement sur le graphène c'est toute la structure qui sera déstabilisée, provoquant l'apparition de défauts dans la couche active. Les inhomogénéités provoquées favorisent les phénomènes d'oxydation dans la couche active et peuvent expliquer cette importante diminution.

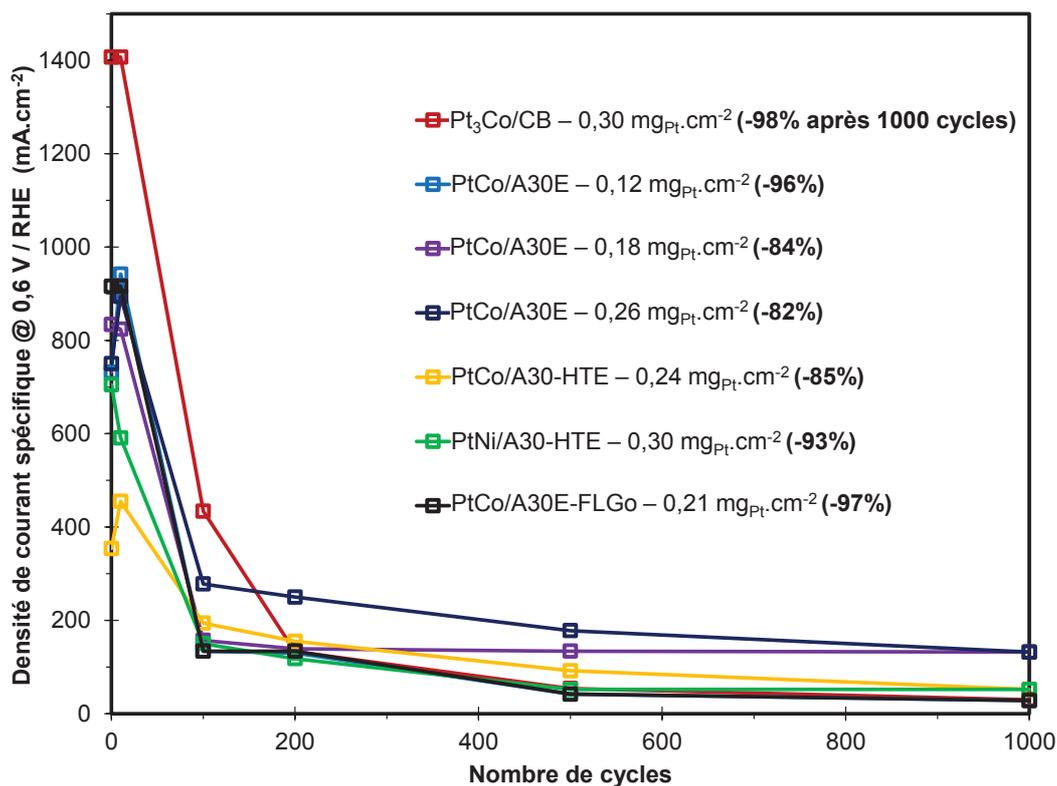


Figure IV-39 – Evolution du courant à 0,6 V/RHE au cours de la dégradation pour les catalyseurs PtCo/A30E (0,26 mg_{Pt}.cm⁻², 0,18 mg_{Pt}.cm⁻² et 0,12 mg_{Pt}.cm⁻²), PtCo/A30-HTE, PtNi/A30-HTE, PtCo/A30E-FLGo et Pt₃Co/CB.

Une coupe de l'AME contenant PtCo/A30E chargé à 0,26 mg_{Pt}.cm⁻² a été observée par MEB après les tests de dégradations (Figure IV-41). Les effets de la dégradation sont très nettement identifiables. Sur la Figure IV-41 A (indiqué par la flèche rouge) un espace apparaît entre la couche active cathodique et la GDL. Cette séparation est observable sur la quasi-totalité des images effectuées après les ASTs. La dégradation de la couche active cathodique semble provoquer un décolllement entre le catalyseur et la GDL. Ce phénomène est beaucoup moins observé du côté anodique et pourrait donc être lié à l'utilisation du *spray* pour déposer la couche active cathodique. Le contact entre la couche active et la GDL ne serait pas suffisamment bon et les phénomènes de gonflement/contraction de la membrane et/ou la dégradation de la GDL (constituée de matériaux carbonés) entraineraient ce décolllement. Dans ces conditions, la couche active ne pourrait plus être alimentée convenablement en gaz d'où la très nette chute des performances. La Figure IV-41 B montre que les ASTs provoquent aussi une forte agglomération du catalyseur et l'apparition d'un nombre très important de cavités. Les agglomérats provoquent aussi des déformations et des craquements du côté de la cathode. Au final, la couche active cathodique se retrouve très déformée et inhomogène après les ASTs et explique pourquoi la diminution d'activité est si importante.

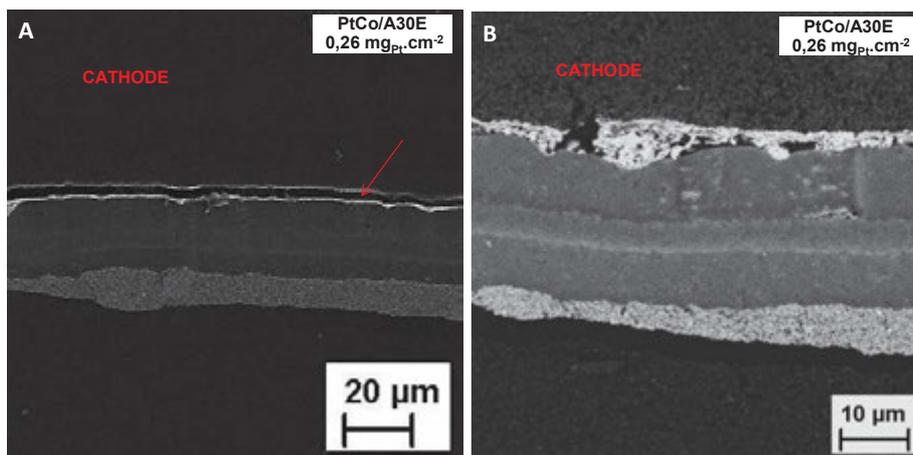


Figure IV-40 – Micrographie MEB de coupe de l'AME **PtCo/A30E** chargé à $0,26 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$.

IV.4.6 Comparaison de **PtCo/A30E** et **PtCo/A30-SupE**

La montée en échelle de la synthèse du catalyseur **PtCo/A30** a permis d'obtenir un catalyseur avec des NPs d'un diamètre moyen plus important avec une dispersion légèrement moins bonne (III-4). Un lavage à l'EDTA en utilisant le même protocole a été réalisé sur ce catalyseur **PtCo/A30-Sup**. Le dosage ICP du catalyseur **PtCo/A30-SupE** ainsi obtenu indique la présence de 43,4 % de Pt et 3,2 % de Co en masse. Un AME chargé à $0,21 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ à la cathode a été préparé à partir de ce catalyseur et a été testé en monocellule de façon à le comparer avec **PtCo/A30E** et la référence commerciale. La Figure IV-42 présente les CDPs obtenues sous air et sous O_2 et le Tableau IV-14 récapitule les différents points de comparaison.

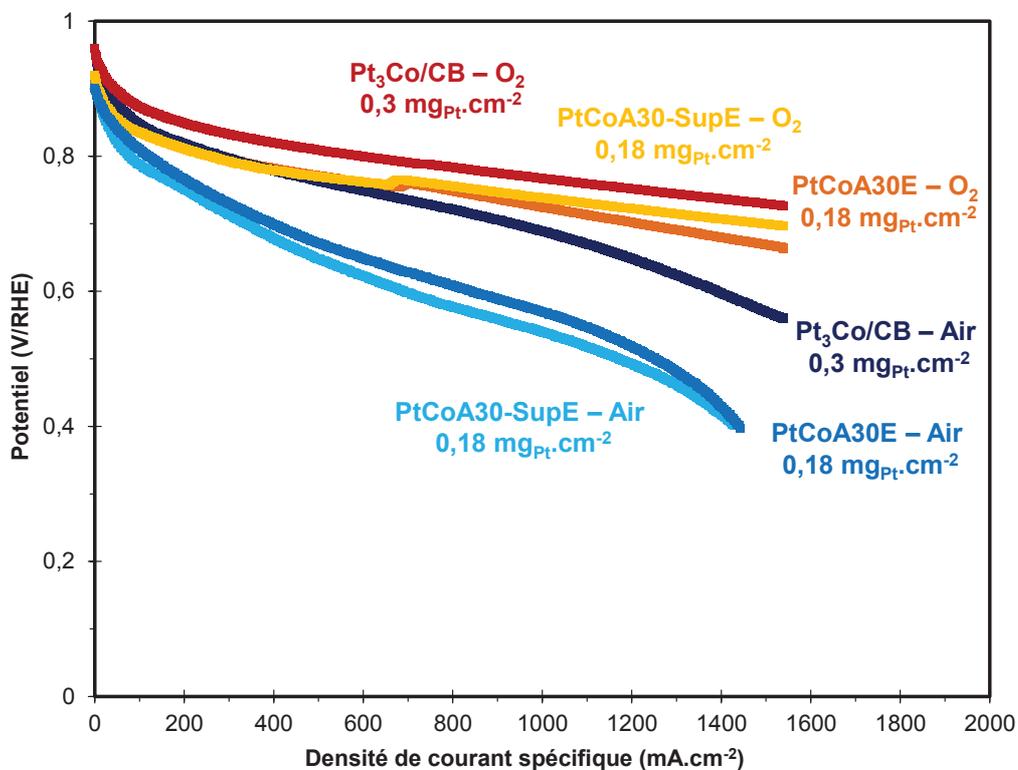


Figure IV-41 – CDPs des catalyseurs **PtCo/A30E**, **PtCo/A30-SupE** et **Pt₃Co/CB** à $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 25 kPa , 50 \%RH anode, 30 \%RH cathode sous H_2/air 1,2/3,5 et sous H_2/O_2 1,2/5.

Sous air, les performances sont légèrement moins bonnes que pour le catalyseur préparé par la méthode classique. Cela est cohérent avec la moins bonne dispersion des NPs observée dans **PtCo/A30-SupE**. Sous O₂ aussi les résultats sont très proches mais cette fois, la CdP de **PtCo/A30-SupE** est légèrement au-dessus. Travailler sous O₂ permettant de s'affranchir partiellement des problèmes de diffusion. Cela montre que l'augmentation du diamètre moyen des NPs augmente l'activité du catalyseur. Ce résultat est cohérent avec les données présentes dans la littérature. L'analyse de l'activité des catalyseurs en fonction du diamètre moyen des NPs révèle un optimum de taille (voir partie I.). Pour finir, les résultats sous O₂ permettent de conclure que la plus faible activité de **PtCo/A30-SupE** comparée à **PtCo/A30E** serait liée à des problèmes de diffusion.

Tableau IV-12 – Comparaison des performances pour les catalyseurs **PtCo/A30E**, **PtCo/A30-SupE** et **Pt₃Co/CB** à différents chargements sous air et sous O₂ dans les conditions normales de test.

Gaz	Catalyseur	Chargement cathode (mg _{Pt} .cm ⁻²)	OCV (V/RHE)	Potentiel @ 200 mA.cm ⁻² (V/RHE)	Potentiel @ 600 mA.cm ⁻² (V/RHE)	Potentiel @ 1000 mA.cm ⁻² (V/RHE)	P _{max} (mW.cm ⁻²)
Air	Pt₃Co/CB	0,30	0,95	0,81	0,74	0,67	863
	PtCo/A30E	0,18	0,90	0,76	0,65	0,56	627
	PtCo/A30-SupE	0,21	0,92	0,76	0,62	0,54	600
O ₂	Pt₃Co/CB	0,30	0,96	0,85	0,79	0,75	1118
	PtCo/A30E	0,18	0,91	0,81	0,76	0,72	1023
	PtCo/A30-SupE	0,21	0,92	0,81	0,77	0,73	1073

Pour finir le même protocole d'AST a été appliqué au catalyseur **PtCo/A30SupE**. La Figure IV-43 représente l'évolution de la densité de courant correspondante à un potentiel de 0,6 V/RHE. Les performances après les tests de dégradation pour **PtCo/A30E** et **PtCo/A30-SupE** sont identiques avec une diminution de la densité de courant à 0,6 V/RHE de 84 %.

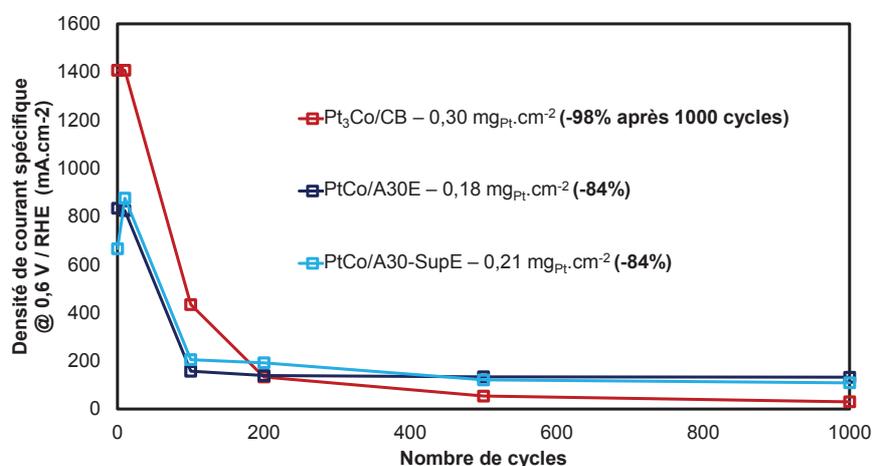


Figure IV-42 – Evolution du courant à 0,6 V/RHE au cours de la dégradation pour les catalyseurs **PtCo/A30E**, **PtCo/A30-SupE** et **Pt₃Co/CB**.

Le diamètre moyen des NPs pour **PtCo/A30-SupE** ne semble pas atténuer les phénomènes de coalescence.

Pour conclure, ces caractérisations en mono-cellule ont obligé à mettre en place un lavage à l'EDTA sans lequel les espèces résiduelles viennent diminuer fortement les performances des catalyseurs. Si le lavage a été efficace pour le catalyseur **PtCo/A30**, il ne semble pas pertinent pour **PtNi/A30-HT** au vue des analyses structurales et des caractérisations électrochimiques après lavage. Pour l'alliage PtCo, la même tendance qu'en demi-pile est retrouvée : le support non traité thermiquement permet d'obtenir de meilleures performances. L'influence du chargement en catalyseur de l'AME a aussi été démontrée. A faible courant, les phénomènes liés à la cinétique de l'ORR nécessitent une grande quantité de catalyseur. Cependant, les phénomènes de diffusion deviennent rapidement prépondérants si bien que c'est la couche active la moins chargée qui a permis de se rapprocher le plus des performances de référence commercial sous air et sous O₂. L'AME **PtCo/A30E** à 0,12 mg_{Pt}.cm⁻² permet d'obtenir d'excellentes performances, la quantité de Pt nécessaire par unité de puissance est de 0,19 g_{Pt}.kW⁻¹ sous air et 0,11 g_{Pt}.kW⁻¹ sous O₂. Du fait de l'utilisation de N-CNTs, l'accumulation d'eau semble importante dans la couche active. Des premiers essais sur l'utilisation d'adjuvants afin de rendre la couche active plus hydrophobe ont eu des effets plus ou moins bons sur les performances développées. Cela met en évidence que la gestion de l'eau dans la couche active cathodique est un point clé pour l'optimisation des performances. Pour finir, les tests de vieillissements accélérés ont montré l'intérêt d'utiliser des N-CNTs pour obtenir des catalyseurs plus résistants. L'augmentation du chargement de la couche active est aussi un moyen de ralentir les phénomènes de dégradation. Enfin, il est important de préciser que le protocole de montée en échelle pour la synthèse du catalyseur ne provoque pas de chute nette des performances pour le catalyseur synthétisé. De plus ce catalyseur possède une résistance aux ASTs similaire. Il est intéressant de noter qu'une synthèse permettant la préparation de plusieurs grammes de catalyseurs donnant de très bons résultats en tests en pile a été réalisée.

IV.5 Conclusion

Les objectifs de ces caractérisations électrochimiques étaient de s'assurer de l'activité des catalyseurs préparés pour l'ORR, d'étudier l'influence des principaux traitements ou encore du choix du métal sur les performances et de vérifier l'intérêt d'utiliser les CNTs dopés comme support de catalyseurs pour les PEMFCs. L'ensemble des catalyseurs préparés ont présentés de bonnes ECSA et activités en RRDE comparé à une référence commerciale **Pt₃Co/CB**. L'utilisation du catalyseur en RDE est si éloigné du fonctionnement en pile qu'il est difficile dès la première étape de conclure sur la pertinence des choix et des synthèses. Avec les catalyseurs supportés sur N-CNTs des taux moins importants de H₂O₂ sont mesurés à l'anneau comparé à la référence. L'utilisation de N-CNTs comme support carboné permet de diminuer la quantité H₂O₂ mesurée à l'anneau pendant les tests RRDE. Les tests en demi-pile ont d'abord montré que la mise en forme de la couche active jouait un rôle essentiel sur les performances et que l'utilisation de CNTs, même dopés, rendaient difficile l'obtention d'encre catalytiques stables et pouvait

provoquer l'apparition d'inhomogénéités dans les couche actives. En termes d'ECSA ou d'activité, les caractérisations en demi-pile ont mis en évidence des résultats très originaux puisque pour une phase active donnée, le meilleur support diffère. En effet, **PtCo/A30** et **PtNi/A30-HT** permettent d'obtenir les meilleures activités. Cela met en évidence l'importance des interactions entre la phase active et le support sur les performances mesurées. Les analyses ont ensuite montrées que la présence de soufre dans le support diminuait nettement les performances en demi-pile. Les groupements soufrés doivent rendre les catalyseurs trop hydrophiles, ce qui provoque une accumulation de l'eau dans la couche active et diminue l'accessibilité de l'oxygène aux sites actifs. Les premiers tests de dégradation accélérés ont été réalisés en demi-pile. L'augmentation de la quantité d'azote et le traitement thermique rendent les catalyseurs plus résistants. De même, l'alliage PtNi semble globalement mieux résister aux ASTs. Pour finir les caractérisations en mono-cellule de 25 cm² ont mis en évidence la nécessité de mettre en place un lavage à l'EDTA pour retirer les espèces métalliques résiduelles qui diminuaient fortement les performances. Le lavage semble très efficace pour le catalyseur **PtCo/A30** mais conduit à la détérioration du catalyseur **PtNi/A30-HT** d'un point de vue structural. Après le lavage, l'objectif était de s'approcher, voire de dépasser les performances de la référence commerciale. Une diminution du chargement de l'électrode de 0,37 mg_{Pt}.cm⁻² à 0,12 mg_{Pt}.cm⁻² a permis de diminuer les problèmes liés à la diffusion et d'augmenter la puissance maximale développée par la mono-cellule. Cette diminution du chargement permet même d'obtenir de meilleurs résultats que la référence en termes de densité de puissance spécifique. Travailler sur la composition des couches actives semble être un moyen efficace de contrôler les phénomènes limitant dans la pile, à condition de trouver les optimums pour chaque phénomène. Pour finir, les ASTs en mono-cellule ont montré l'intérêt d'utiliser des N-CNTs pour diminuer les phénomènes de dégradation liés à l'oxydation du support. Les ASTs montrent effectivement une meilleure résistance pour les catalyseurs **PtCo/A30E** que pour la référence commerciale **Pt₃Co/CB**. La page suivante récapitule les principaux différents résultats obtenus lors de cette étude.

RRDE	Echantillon	Chargement en Pt de l'électrode ($\mu\text{g}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$)	ECSA ($\text{m}^2.\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$)	Activité spécifique à 0,9 V / RHE ($\text{mA}.\text{cm}^{-2}$)	Activité massique à 0,9 V / RHE ($\text{A}.\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$)	% H_2O_2 à 0,65 V/RHE	<ul style="list-style-type: none"> L'ensemble des catalyseurs présentent d'excellentes ECSA et activité comparées à la référence commerciale Les N-CNTs non traités thermiquement donnent de meilleurs résultats avec le Co tandis que les N-CNTs traités thermiquement donnent de meilleurs résultats avec le Ni. Les N-CNTs permettent une moins grande production de H_2O_2.
	Pt ₃ Co/CB	100	22,3	1,22	12,2	0,78	
	PtCo/A30	106	55,5	2,12	20,1	0,21	
	PtNi/A30-HT	106	46,4	1,66	16,6	0,58	
Demi-pile	Echantillon	Chargement en Pt de l'électrode ($\mu\text{g}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$)	ECSA ($\text{m}^2.\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$)	Activité spécifique à 0,9 V / RHE ($\text{mA}.\text{cm}^{-2}$)	Activité massique à 0,9 V / RHE ($\text{A}.\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$)	Coefficient de Tafel ($\text{mV}.\text{dec}^{-1}$)	<ul style="list-style-type: none"> Les catalyseurs PtCo/A30 et PtNi/A30-HT donnent les meilleurs résultats en demi-pile, nettement supérieurs à la référence. Augmenter la quantité d'azote dans les N-CNTs et les traiter permet d'obtenir des catalyseurs plus résistants aux ASTs. Les catalyseurs PtNi/N-CNTs sont plus résistants que les catalyseurs PtCo/A30. Une explication serait une meilleure interaction de la phase active PtNi avec les N-CNTs. Le catalyseur PtNi/A30-HT permet d'obtenir une excellente activité pour l'ORR avant et après les ASTs, très nettement supérieure à Pt₃Co/CB dans les deux cas.
	Pt ₃ Co/CB	420	21,6	8,1	17,3	-146	
	AST		22,6 (+5 %)		16,2 (-5 %)	-	
	PtCo/A30	400	37,9	10,2	27,8	-147	
	AST		28,9 (-25 %)		12,9 (-55 %)	-	
	PtNi/A30-HT	400	38,6	10,4	26,0	-175	
AST		36,6 (-5 %)		25,7 (-5 %)	-		
Mono-cellule sous air	Catalyseur	Chargement cathode ($\text{mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$)	OCV (V/RHE)	Potentiel à 200 mA.cm ⁻² (V/RHE)	Potentiel à 1000 mA.cm ⁻¹ (V/RHE)	P _{max} ($\text{mW}.\text{cm}^{-2}$)	<ul style="list-style-type: none"> Mise en place du lavage EDTA (adapté pour PtCo/A30, à améliorer pour PtNi/A30-HT). Les PtCoA/30E et PtNi/A30E-HT sont moins performants que Pt₃Co/CB. La diminution du chargement en Pt pour PtCo/A30E permet d'augmenter l'activité de l'AME de nettement diminuer la quantité de Pt nécessaire par unité de puissance La préparation de l'électrode et la forme de la couche active est paramètre déterminant Le catalyseur PtCo/A30E est plus résistant aux ASTs que Pt₃Co/CB.
	Pt ₃ Co/CB	0,30	0,95	0,81	0,67	863	
	PtCo/A30E	0,26	0,94	0,78	0,49	574	
		0,12	0,90	0,75	0,56	646	
	PtCo/A30-SupE	0,21	0,92	0,76	0,54	600	
	PtNi/A30-HTE	0,30	0,90	0,75	0,49	494	

IV.6 Références

- [1] W. T. Hong, M. Risch, K. A. Stoerzinger, A. Grimaud, J. Suntivich, Y. Shao-Horn, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *0*, 1404–1427.
- [2] H. Schulenburg, J. Durst, E. Müller, A. Wokaun, G. G. Scherer, *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *642*, 52–60.
- [3] T.-H. Yang, Y.-G. Yoon, G.-G. Park, W.-Y. Lee, C.-S. Kim, *J. Power Sources* **2004**, *127*, 230–233.
- [4] S.-J. Shin, J.-K. Lee, H.-Y. Ha, S. -a. Hong, H.-S. Chun, I.-H. Oh, *J. Power Sources* **2002**, *106*, 146–152.
- [5] D. C. Huang, P. J. Yu, F. J. Liu, S. L. Huang, K. L. Hsueh, Y. C. Chen, C. H. Wu, W. C. Chang, F. H. Tsau, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2011**, *6*, 2551–2565.
- [6] T. T. Ngo, T. L. Yu, H. L. Lin, *J. Power Sources* **2013**, *225*, 293–303.
- [7] F. Gloaguen, F. Andolfatto, R. Durand, P. Ozil, *J. Appl. Electrochem.* **1994**, *24*, 863–869.
- [8] T. Binninger, E. Fabbri, R. Kotz, T. J. Schmidt, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *161*, H121–H128.
- [9] C. Coutanceau, M. J. Croissant, T. Napporn, C. Lamy, *Electrochim. Acta* **2000**, *46*, 579–588.
- [10] K. J. J. Mayrhofer, D. Strmcnik, B. B. Blizanac, V. Stamenkovic, M. Arenz, N. M. Markovic, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 3181–3188.
- [11] C. Grolleau, C. Coutanceau, F. Pierre, J. M. Léger, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 7157–7165.
- [12] U. a Paulus, a Wokaun, G. G. Scherer, P. S. Institut, C.-V. Psi, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4181–4191.
- [13] T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, G. D. Stäb, P. M. Urban, D. M. Kolb, R. J. Behm, *J. Electrochem. soc.* **1998**, *145*, 2354–2358.
- [14] A. Lasia, *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *562*, 23–31.
- [15] F. G. Will, *J. Electrochem. Soc.* **1965**, *112*, 451.
- [16] C. Wang, L. Ma, L. Liao, S. Bai, R. Long, M. Zuo, Y. Xiong, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2580.
- [17] U. A. Paulus, T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *495*, 134–145.
- [18] H. T. Chung, J. H. Won, P. Zelenay, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1922.
- [19] V. Stamenković, T. J. Schmidt, P. N. Ross, N. M. Marković, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11970–11979.
- [20] M. Chiyata, K. Kakinuma, M. Wakisaka, M. Uchida, S. Deki, M. Watanabe, H. Uchida, *Catalysts* **2015**, *5*, 966–980.
- [21] W. J. Khudhayer, N. N. Kariuki, X. Wang, D. J. Myers, A. U. Shaikh, T. Karabacak, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, B1029.
- [22] F. Hasché, M. Oezaslan, P. Strasser, T. P. Fellingner, *J. Energy Chem.* **2016**, *25*, 251–257.

- [23] P. Fugier, S. Passot, C. Anglade, L. Guétaz, N. Guillet, E. De Vito, S. Mailley, A. A. Franco, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, B943.
- [24] a. Holewinski, S. Linic, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, H864–H870.
- [25] P. M. Gomadam, J. W. Weidner, *Int. J. Energy Res.* **2005**, *29*, 1133–1151.
- [26] M. M. Saleh, T. Okajima, M. Hayase, F. Kitamura, T. Ohsaka, *J. Power Sources* **2007**, *164*, 503–509.
- [27] F. P. Ting, J. C. Lin, C. M. Lai, S. Der Chyou, K. L. Hsueh, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7*, 7165–7178.
- [28] R. K. Singh, R. Devivaraprasad, T. Kar, A. Chakraborty, M. Neergat, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, 489–498.
- [29] G. Kim, K. Eom, M. Kim, S. J. Yoo, J. H. Jang, H. J. Kim, E. Cho, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 27581–27585.
- [30] X. Ren, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, L12–L15.
- [31] W. Wang, S. Chen, J. Li, W. Wang, *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *40*, 4649–4658.
- [32] M. S. Wilson, S. Gottesfeld, *J. Appl. Electrochem.* **1992**, *22*, 1–7.
- [33] E. Gülzow, M. Schulze, N. Wagner, T. Kaz, R. Reissner, G. Steinhilber, A. Schneider, *J. Power Sources* **2000**, *86*, 352–362.
- [34] J. Wu, X. Z. Yuan, H. Wang, M. Blanco, J. J. Martin, J. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 1735–1746.
- [35] S. Park, Y. Shao, R. Kou, V. V. Viswanathan, S. a. Towne, P. C. Rieke, J. Liu, Y. Lin, Y. Wang, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, B297.
- [36] W. Zhang, J. Chen, G. F. Swiegers, Z.-F. Ma, G. G. Wallace, *Nanoscale* **2010**, *2*, 282–286.
- [37] **n.d.**, 2017.
- [38] X. Huang, Z. Zhang, J. Jiang, *2006 IEEE Int. Symp. Ind. Electron.* **2006**, *2*, 1613–1618.
- [39] S. D. Knights, K. M. Colbow, J. St-Pierre, D. P. Wilkinson, *J. Power Sources* **2004**, *127*, 127–134.
- [40] V. A. Sethuraman, J. W. Weidner, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 5683–5694.
- [41] F. Uribe, P. Contact, E. Brosha, F. Garzon, M. Mikkola, B. Pivovar, T. Rockward, J. Valerio, M. Wilson, *DoE 2005 Progress Report*, **2005**.
- [42] S. Y. Lee, E. Cho, J. H. Lee, H. J. Kim, T. H. Lim, I. H. Oh, J. Won, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, B194–B200.
- [43] Y. Huang, D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2007**, *45*, 1390–1398.
- [44] R. L. Borup, J. R. Davey, F. H. Garzon, D. L. Wood, M. A. Inbody, *J. Power Sources* **2006**, *163*, 76–81.
- [45] K. Yasuda, A. Taniguchi, T. Akita, T. Ioroi, Z. Siroma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 746–752.

- [46] A. Pandey, Z. Yang, M. Gummalla, V. V. Atrazhev, N. Y. Kuzminykh, S. Burlatsky, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, F972–F979.
- [47] R. L. Perry, *DoE 2012 Annual Progress Report*, **2011**.
- [48] Y. C. Park, K. Kakinuma, M. Uchida, H. Uchida, M. Watanabe, *Electrochim. Acta* **2014**, *123*, 84–92.
- [49] J. C. Meier, C. Galeano, I. Katsounaros, J. Witte, H. J. Bongard, A. A. Topalov, C. Baldizzone, S. Mezzavilla, F. Schüth, K. J. J. Mayrhofer, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2014**, *5*, 44–67.
- [50] A. Kongkanand, K. Vinodgopal, S. Kuwabata, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B Lett.* **2006**, *110*, 16185–16188.
- [51] F. Alcaide, G. Álvarez, O. Miguel, M. J. Lázaro, R. Moliner, A. López-Cudero, J. Solla-Gullón, E. Herrero, A. Aldaz, *Electrochem. commun.* **2009**, *11*, 1081–1084.
- [52] D. B. Zhou, H. Vander Poorten, *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 1819–1826.
- [53] S.-J. Park, B.-J. Kim, S.-Y. Lee, *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *405*, 150–6.
- [54] J. K. Norskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C. H. Christensen, *Nat Chem* **2009**, *1*, 37–46.
- [55] B.-H. Kim, K.-R. Lee, Y.-C. Chung, M. Park, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 22687–22692.
- [56] V. E. Guterman, T. a. Lastovina, S. V. Belenov, N. Y. Tabachkova, V. G. Vlasenko, I. I. Khodos, E. N. Balakshina, *J. Solid State Electrochem.* **2013**, *18*, 1307–1317.
- [57] E. Flores-Rojas, J. G. Cabañas-Moreno, J. F. Pérez-Robles, O. Solorza-Feria, *Mater. Chem. Phys.* **2016**, *183*, 101–109.
- [58] V. V. Pryadchenko, V. V. Srabionyan, A. A. Kurzin, N. V. Bulat, D. B. Shemet, L. A. Avakyan, S. V. Belenov, V. A. Volochaev, I. Zizak, V. E. Guterman, et al., *Appl. Catal. A Gen.* **2016**, *525*, 226–236.
- [59] S. Kattel, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 21110–21117.
- [60] M. Yang, L. Wang, M. Li, T. Hou, Y. Li, *AIP Adv.* **2015**, *5*, 67136.
- [61] F. A. Viva, M. M. Bruno, E. A. Franceschini, Y. R. J. Thomas, G. Ramos Sanchez, O. Solorza-Feria, H. R. Corti, *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 8821–8826.
- [62] Y. Garsany, O. A. Baturina, K. E. Swider-Lyons, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, B670.
- [63] R. Xu, F. Xu, M. Pan, S. Mu, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 764.
- [64] Y. Garsany, O. a. Baturina, K. E. Swider-Lyons, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, B848.
- [65] J. Shui, M. Wang, F. Du, L. Dai, *Sci. Adv.* **2015**, *1*, e1400129.
- [66] Z. Yang, Z. Yao, G. Li, G. Fang, H. Nie, Z. Liu, X. Zhou, X. Chen, S. Huang, *ACS Nano* **2012**, *6*, 205–211.
- [67] D. Gueon, J. H. Moon, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 20083–20089.
- [68] H. A. Andreas, B. E. Conway, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 6510–6520.
- [69] O. V. Kharissova, B. I. Kharisov, E. Gerardo, D. C. Ortiz, *RSC Adv.* **2013**, 24812–24852.

- [70] L. . Jordan, a. . Shukla, T. Behrsing, N. . Avery, B. . Muddle, M. Forsyth, *J. Power Sources* **2000**, *86*, 250–254.
- [71] N. P. Siegel, M. W. Ellis, D. J. Nelson, M. R. Von Spakovsky, *J. Power Sources* **2003**, *115*, 81–89.
- [72] D. Spornjak, A. K. Prasad, S. G. Advani, *J. Power Sources* **2007**, *170*, 334–344.
- [73] S. Litster, G. McLean, *J. Power Sources* **2004**, *130*, 61–76.
- [74] L. Giorgi, E. Antolini, A. Pozio, E. Passalacqua, *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 3675–3680.
- [75] T. Shinagawa, A. T. Garcia-Esparza, K. Takanabe, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 13801.
- [76] M. D. Maciá, J. M. Campiña, E. Herrero, J. M. Feliu, *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *564*, 141–150.
- [77] A. E.- Mejía, J. M. H. López, *Int. J. Electrochem. Sci* **2012**, *7*, 8940–8957.
- [78] H. Erikson, G. Jürmann, A. Sarapuu, R. J. Potter, K. Tammeveski, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 7483–7489.
- [79] M. Bron, *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *624*, 64–68.
- [80] T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe, **1999**, *146*, 3750–3756.
- [81] M. Gummalla, S. Ball, D. Condit, S. Rasouli, K. Yu, P. Ferreira, D. Myers, Z. Yang, *Catalysts* **2015**, *5*, 926–948.
- [82] Z. Xu, H. Zhang, H. Zhong, Q. Lu, Y. Wang, D. Su, *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *111–112*, 264–270.
- [83] X. Wang, W. Li, Z. Chen, M. Waje, Y. Yan, *J. Power Sources* **2006**, *158*, 154–159.
- [84] D. Von Deak, E. J. Biddinger, U. S. Ozkan, *J. Appl. Electrochem.* **2011**, *41*, 757–763.
- [85] Z. Wei, H. Guo, Z. Tang, *J. Power Sources* **1996**, *62*, 233–236.
- [86] H. R. Colón-Mercado, H. Kim, B. N. Popov, *Electrochem. commun.* **2004**, *6*, 795–799.
- [87] P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *1*, 2770–2778.
- [88] J. C. Chao, A. Hong, R. W. Okey, R. W. Peters, *Conf. Hazard. Waste Res.* **1998**, 142–155.
- [89] S. Y. Christou, H. Birgersson, A. M. Efstathiou, *Appl. Catal. B Environ.* **2007**, *71*, 185–198.
- [90] Z. Q. Tian, S. H. Lim, C. K. Poh, Z. Tang, Z. Xia, Z. Luo, P. K. Shen, D. Chua, Y. P. Feng, Z. Shen, et al., *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 1205–1214.
- [91] M. Srinivasarao, D. Bhattacharyya, R. Rengaswamy, S. Narasimhan, *Chem. Eng. Res. Des.* **2011**, *89*, 10–22.
- [92] DoE, *Fuel Cell Technologies Office Multiyear Research, Development and Demonstration Plan*, **2016**.
- [93] J. Zhao, A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, B208.
- [94] D. Malevich, E. Halliop, B. a. Peppley, J. G. Pharoah, K. Karan, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, B216.

CHAPITRE V

Partie expérimentale

V PARTIE EXPERIMENTALE

V.1 Réactifs et matériaux

V.1.1 Gaz

Les gaz utilisés pour la synthèse des CNTs sont commercialisés par Air liquide. Ils sont utilisés sans purification. Pour la synthèse des CNTs les gaz utilisés sont :

Hydrogen Alphagaz 2 (99,9999% H₂, contenant maximum 0,5 ppm de H₂O, 0,1 ppm de O₂, 0,1 ppm de CO, 0,1 ppm de CO₂, 0,1 ppm d'hydrocarbures et 0,1 ppm de N₂). Ethylène N35 (99,95% C₂H₄, contenant maximum 5 ppm de H₂O, 10 ppm de O₂, 5 ppm de CO, 0,1 ppm de CO₂, 430 ppm d'hydrocarbures, 40 ppm de N₂ et 10 ppm de H₂). Argon Alphagaz 2 (99,9999% Ar, contenant maximum 0,5 ppm de H₂O, 0,1 ppm de O₂, 0,1 ppm de CO, 0,1 ppm de CO₂, 0,1 ppm d'hydrocarbures et 0,1 ppm de N₂ et 10 ppm de H₂).

V.1.2 Sels et précurseurs

Pour la synthèse des catalyseurs les précurseurs métalliques utilisés sont : CoCl₂.6H₂O (98+%), NiCl₂.6H₂O (99%), CuCl₂.2H₂O (99,99%) et K₂PtCl₄ (99,8%) fournis par STREM CHEMICALS et H₂PtCl₆.6H₂O (99,9%) fourni par Sigma Aldrich. Le liquide ionique 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (99,9%) provient de chez Solvionic.

V.1.3 Caractérisation électrochimique

Une dispersion de Nafion® de type D2020 dans l'alcool et les membranes Nafion® de type HP ont été fournies par Dupont Fluoroproduct. La couche de diffusion des gaz (GDL) est un modèle 24BC de la société SGL group. Les catalyseurs de référence sont Pt/Vulcan-XC/72 et Pt₃Co/Vulcan-XC/72 dont les références sont respectivement TEC10V50E et TEC36V52 fournis par Tanaka Kikinzoku Kogyo.

V.1.4 Divers

Les synthèses et purifications ont nécessité l'utilisation d'un certain nombre de produits : éthanol absolu (supérieur à 99,8% GC), NaBH₄ (supérieur à 98%), acétonitrile (ACS reagent, supérieur à 99,5%), thiophène (supérieur à 99%), EDTA (99,5%), HCl (37%), HNO₃ (65%) et H₂SO₄ (95-97%) fournis par Sigma Aldrich.

V.2 Synthèse

Toutes les synthèses ont été réalisées sous atmosphère inerte dans une boîte à gants MBraun et/ou en utilisant des techniques Schlenck. Les solvants sont désaérés par bullage d'argon.

V.2.1 Synthèses des nanotubes de carbone

L'ensemble des nanotubes de carbone préparés au cours de ces travaux ont été synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur catalytique (c-CVD). Deux types de réacteurs sont utilisés : ce sont des colonnes de fluidisation en quartz d'un diamètre de 2,5 cm dans le premier cas et d'un diamètre de 5,5

cm dans le second. Dans les deux cas, la colonne possède en son centre une plaque distributrice de gaz en quartz ou fritté où est placé le catalyseur au début de la réaction. La chauffe du réacteur se fait par un four externe qui permet d'atteindre la température de synthèse. L'alimentation du réacteur pour les différents gaz se fait à l'aide de débitmètres massiques. La Figure V-1 présente le schéma du four réacteur. Les deux premières étapes sont toujours les mêmes : la mise en température jusqu'à la température de synthèse se fait sous un flux d'argon et la réduction du catalyseur se fait sous un mélange Ar/H₂ dans des proportions 1,5/1 pendant 30 minutes. L'étape de croissance des CNTs diffèrent selon le type de matériau préparé. Le tableau V-1 récapitule les différentes conditions de synthèse. L'évacuation des gaz en sortie de réacteur se fait à travers un piège afin de récupérer les particules fines qui pourraient être entraînées vers l'extérieur. Les gaz sont eux envoyés vers un évent. A la fin de la réaction, le four est arrêté et le réacteur est refroidi jusqu'à température ambiante sous flux d'argon. Les CNTs ainsi obtenus peuvent être récupéré avant d'être purifiés.

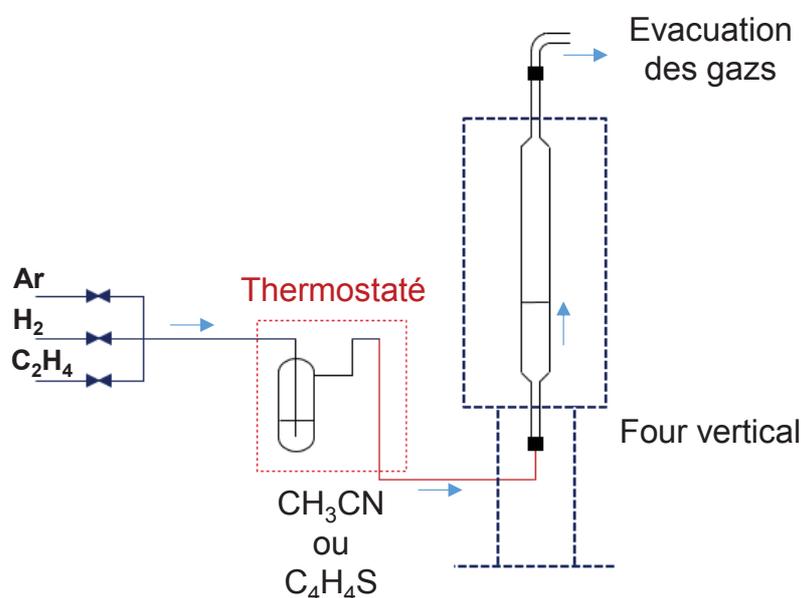


Figure V-1 – Schéma du four/réacteur pour la synthèse des CNTs dopés ou non.

Tableau V-1 – Conditions de l'étape de croissance pour les échantillons E30, E10A20, A20E10, A30 et E3T27.

Echantillon	Etape 1				Etape 2			
	Gaz 1/Gaz 2	Ratio	Bulleur	Temps (min)	Gaz 1/Gaz 2	Ratio	Bulleur	Temps (min)
E30	C ₂ H ₄ /H ₂	1,5/1	-	30	-	-	-	-
E10A20	C ₂ H ₄ /H ₂	1,5/1	-	10	Ar/H ₂	1,5/1	Acétonitrile	20
A20E10	Ar/H ₂	1,5/1	Acétonitrile	20	C ₂ H ₄ /H ₂	1,5/1	-	10
A30	Ar/H ₂	1,5/1	Acétonitrile	30	-	-	-	-
E3T27	C ₂ H ₄ /H ₂	1,5/1	-	3	Ar/H ₂	1/1,5	Tiophène	30

V.2.2 Purification des nanotubes de carbone

Après la synthèse des CNTs, l'étape de purification consiste à éliminer le catalyseur métallique afin d'obtenir les matériaux les plus purs possibles. La quantité de poudre à purifier est mise en suspension dans du H₂SO₄ concentré (96%) dilué dans de l'eau (50% v/v). Le mélange est chauffé à reflux à une température de 140 °C pendant au moins 3h sous agitation magnétique. Le mélange est ensuite filtré à chaud sur un fritté puis rincé à l'eau distillée jusqu'à élimination de l'acide et obtention d'une solution de pH neutre. Le matériau ainsi traité est séché à l'étuve pendant 24h à une température de 100 °C

V.2.3 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone à l'acide nitrique

L'échantillon **A20E10** a été traité à l'acide nitrique afin de fonctionnaliser le matériau. La quantité d'**A20E10** à fonctionnaliser est immergée dans une solution d'HNO₃ (65%). Le mélange réactionnel est chauffé à reflux à une température de 140 °C pendant 3h. Le mélange est ensuite filtré sur un fritté puis rincé à l'eau distillée jusqu'à élimination de l'acide et obtention d'une solution de pH environ égale à 6. Le matériau ainsi traité est séché à l'étuve pendant 24h à une température de 100 °C. L'échantillon **A20E10-Ox** est ainsi obtenu.

V.2.4 Greffage des fonctions acides sulfoniques

Le greffage des fonctions PSA sur l'échantillon **A20E10** se fait par réduction spontanée d'ions diazonim générés *in situ*. 0,5g d'**A20E10** à fonctionnaliser est dispersé dans une solution à 0,5 M d'HCl contenant 1,4 mmol d'acide 4-aminophenylsulfonique. Après 30 min sous agitation, 2,4 mmol de nitrite de sodium dissous dans 50 mL d'eau est ajouté goutte à goutte au mélange réactionnel. Le mélange est laissé sous agitation pendant 24h. Le mélange est ensuite filtré sur un fritté puis rincé à l'eau distillée jusqu'à élimination de l'acide et obtention d'une solution de pH neutre. Le matériau ainsi traité est séché à l'étuve pendant 24h à une température de 95 °C. L'échantillon **A20E10-PSA** est ainsi obtenu.

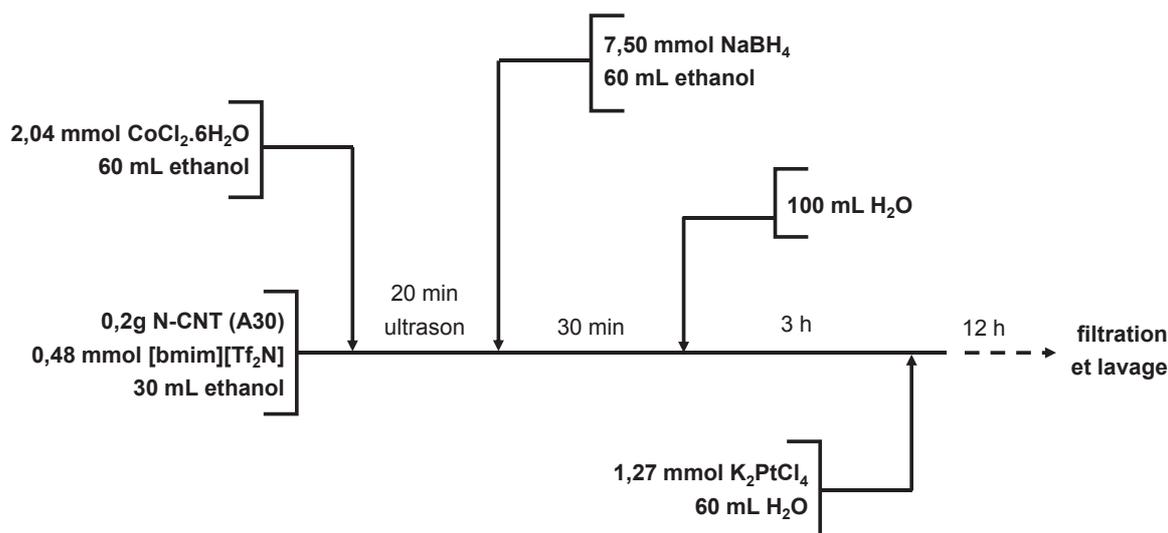
V.2.5 Traitements thermiques

Les traitements thermiques sont réalisés dans un four vertical. La quantité d'échantillon à traiter est placée dans un creusé puis placée dans une étuve à 100 °C pour éliminer l'eau qui aurait pu s'adsorber sur les CNTs. Le creuset est ensuite placé dans un four horizontal. La mise en température et l'ensemble du traitement à 1000 °C pendant 2 h se fait sous Ar. A la fin du traitement, le four est arrêté et l'échantillon revient à température ambiante sous argon. Les échantillons **A20E10-HT** et **A30-HT** sont ainsi obtenus.

V.2.6 Synthèse de catalyseurs bimétalliques supportés sur nanotubes de carbone

L'ensemble des synthèses de catalyseurs a été réalisé sous atmosphère inerte en travaillant dans des tubes de Schlenks sous Ar. Les produits sensibles à l'air ou préalablement dégazés sont conservés dans une boîte à gants Mbraun. Les CNTs sont dispersés dans une solution d'éthanol contenant le précurseur métallique MCl₂.xH₂O (avec M = Co, Ni ou Cu) ainsi que le dispersant qui permettra la bonne distribution des NPs. Le tube de Schlenck est ensuite placé dans un bain à ultrason pendant 20 min et le reste de la synthèse se fera sous agitation vigoureuse. Une solution de NaBH₄ dans l'éthanol est ensuite préparée et

ajoutée au mélange réactionnel. Après 30 min de réaction, l'excès de NaBH_4 est détruit par ajout d'eau distillée et agitation pendant 3h. Une solution de K_2PtCl_4 dans l'eau distillée est finalement ajoutée au mélange réactionnel pour que le dépôt de Pt se fasse par échange galvanique. Le mélange est alors laissé sous agitation pendant la nuit. Le catalyseur est ensuite récupéré par filtration sur une membrane (membrane Track-Etch PC MB 47mm 0,2 μm de Whatman) et lavé avec un mélange eau distillée/éthanol (50 % v/v). Il est ensuite placé à l'étude à 80°C pendant 24h. La Figure V-2 présente l'exemple du protocole utilisé pour la synthèse **PtCo/A30**.



*Figure V-2 – Schéma du protocole de synthèse de **PtCo/A30** avec les quantités de matière.*

Pour la montée en échelle, le milieu réactionnel est concentré par deux tandis que les équivalents molaire sont conservés.

V.3 Caractérisation des matériaux

V.3.1 Microscopie électronique

Les analyses en microscopie ont été réalisées sur différents appareils du centre de micro-caractérisation Raimond Castaing, UMS 3623 à Toulouse. La plupart des clichés ont été réalisés sur un microscope JEOL JEM 1011 à une tension accélératrice de 100 kV et une résolution de 4,5 Å. Les échantillons observés ont été préalablement déposés sur des grilles en cuivre recouvert par un film de carbone amorphe. Les échantillons sont d'abord dispersés dans l'éthanol absolu à l'aide d'ultrason. Une goutte de ce mélange est ensuite déposée sur la grille à trous en cuivre (PELCO® Graphene TEM Support fourni par TED PELLA INC.). Le JEM-ARM200F Cold FEG est un microscope électronique à transmission à émission de champ corrigé sonde et couplé à un spectromètre EDX. Il a permis d'obtenir des clichés METHR (Microscopie électronique à Transmission haute résolution) et STEM-HAADF des catalyseurs. Ces analyses ont été réalisées avec l'aide de Mr. Vincent COLLIÈRE. La taille moyenne des NPs a été calculée par mesure manuelle sur des images agrandies sur une moyenne d'au moins 300 NPs. Les analyses METHR sur les S-CNTs ont été réalisées à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de

Strasbourg. Les coupes transversales d'AMEs ont été observées sur un microscope MEB FEB LEO 1530 avec canon à effet de champ avec une tension d'accélération de 5 kV et une distance de travail de 3 mm.

V.3.2 Analyse élémentaire

Les analyses CHN ont été réalisées au service d'analyse chimique du Laboratoire de Chimie de Coordination par Mr. Alain Moreau. Les analyses CHNS ont été réalisées au service d'analyse chimique de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles de Gif-sur-Yvette.

V.3.3 Analyse thermo-gravimétrique (ATG)

Les analyses ATGs ont été réalisées au service d'analyses thermiques du Laboratoire de Chimie de Coordination par Mme Stéphanie SEYRAC. Ces analyses ont été réalisées sur une Thermobalance Perkin Elmer Diamond TG/TDA. La quantité à analyser est déposée dans un creuset en platine. Il est ensuite placé dans une enceinte thermo-régulée et étanche permettant un balayage gazeux. La masse du creuset est enregistrée tandis que la température de la chambre est amené de 30 °C à 1000 °C avec une rampe de 10 °C/min. La thermo-balance permet donc d'analyser la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température. Cette analyse permet de déterminer la température de décomposition des CNTs ainsi que la masse résiduelle de catalyseurs n'ayant pas été éliminé pendant l'étape de purification.

V.3.4 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Ces analyses ont été réalisées au service XPS du CIRIMAT de Toulouse par M. Jérôme ESVAN. Elles ont été réalisées sur un spectromètre XPS K-alpha ThermoScientific qui fonctionne avec une source monochromatique Mg K (1253.6 eV). Les échantillons sont disposés sur du scotch double face collé à un porte échantillon en aluminium. Les spectres obtenus ont été analysés afin de déterminer les différents pics observables.

V.3.5 Spectroscopie Raman

Les analyses Raman ont été réalisées par le service de spectroscopie Raman du Laboratoire de Chimie de Coordination par Mme Corinne ROUTABOUL. Elles ont été réalisées avec un spectromètre SmartsSPM-1000 AIST-NT avec une longueur d'onde excitatrice de 633 nm. Pour cela, quelques grains du produit à analyser sont placés sur le porte-échantillon (une lamelle en verre).

V.3.6 Diffraction des rayons X

Les analyses DRX ont été réalisées par le service de diffraction des rayons X du Laboratoire de Chimie de Coordination par Mme Sonia MALLET-LADEIRA. Les analyses ont été réalisées sur un diffractomètre Panalytical MPD Pro équipé d'une anthe cathode au cuivre avec radiation K ayant une longueur d'onde de 0,15418 nm. La poudre à analyser est placée sous forme d'une fine couche uniforme sur une plaque en verre qui est placé sur un porte échantillon.

V.3.7 Analyses WAXS

Les analyses WAXS ont été réalisées au CEMES par Pierre LECANTE sur un diffractomètre utilisé pour le tracé des fonctions de distribution de paires (PDF) avec une source de graphite monochromatique (molybdène à 0,07169 nm). Les échantillons sont scellés dans des capillaires en verre Lindemann. Pour tous les échantillons, les analyses sont faites avec une gamme d'angles élargie (129 degrés pour 2Théta) avec un temps de mesure de 150 s pour chacun des 457 points. Des corrections classiques sont appliquées en utilisant une transformée inverse de Fourier.

V.3.8 Mesure de surface spécifique

Les mesures de surfaces spécifiques ont été réalisées sur un analyseur de porosité à gaz autosorb iQ Gas sorption system de Quantachrom Instruments. Une quantité connue de matériau (environ 200 mg) sont d'abord dégazés à 200 °C (10 °C/min) pendant 2h. Les isothermes d'adsorption sous N₂ sont tracées à la température de -196 °C. La surface spécifique est calculée selon le modèle de Brunauer-Emmet-Teller (BET), tandis que la taille de pores et le volume poreux sont calculés par la méthode de Barret-Joyner-Halenda (BJH), basée sur la branche de désorption de l'isotherme.

V.4 Caractérisation électrochimique

V.4.1 Caractérisation en électrode tournante disque-anneau

Cette technique de caractérisation électrochimique utilise un système à 3 électrodes dont l'électrode de travail a la possibilité d'être mis en rotation afin d'entraîner l'agitation de l'électrolyte et d'améliorer la diffusion des produits dissous. Dans le cas de notre étude, on parle d'électrode disque-anneau car l'électrode de travail est divisée en deux parties : un anneau entouré d'un disque. C'est une électrode Pine® dont le disque est un carbone vitreux dont la surface est de 0,2475 cm². Le disque est en platine et d'une surface de 0,1866 cm² et un taux de collection pour H₂O₂ de 37%. La Figure V-3 présente une vue de dessous de l'électrode tournante utilisée. L'électrode de travail est chimiquement inerte mais les substances présentes dans l'électrolyte vont réagir sur le catalyseur déposé à sa surface.

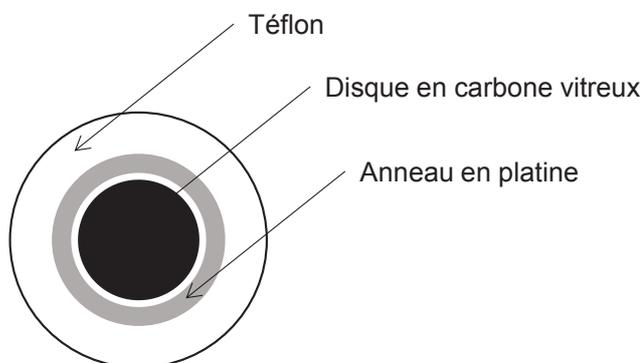


Figure V-3 – Représentation d'une vue de dessus de l'électrode tournante disque-anneau.

La contre-électrode (CE) permet de fermer le circuit électrique. Dans le cas de notre étude, lorsque la réduction de l'oxygène se fait à l'électrode de travail, une réaction d'oxydation se fait au niveau de la

contre-électrode. Afin que la réaction d'oxydation ne soit pas limitante lorsqu'on étudie la réduction à la cathode, elle est constituée d'une tige mais surtout d'une grille en platine qui permet d'offrir la surface la plus grande possible. Le courant est mesuré entre la contre électrode et l'électrode de travail. L'électrode de référence (RE) possède un potentiel fixe qui va permettre de caractériser la différence de potentiel avec les autres électrodes du système. La RE utilisée est une électrode au sulfate mercurieux (MSE). Elle utilise le couple $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ dans du K_2SO_4 saturé. Le potentiel de l'électrode MSE est de $-0,687\text{ V}$ par rapport à l'électrode réversible à hydrogène (RHE – dont le potentiel est fixé à 0). Un potentiostat Bio-Logic® VMP-2 permet de contrôler le système, d'imposer les différences de potentiel et de mesurer le courant. L'électrolyte permet le transport des réactifs entre les électrodes et doit permettre une bonne conduction protonique. Il s'agit d'une solution aqueuse de H_2SO_4 à $0,5\text{ M}$. Suivant la mesure effectuée, le gaz N_2 ou O_2 est dissous dans l'électrolyte par bullage pendant 30 min et est maintenu pendant la mesure.

Le catalyseur à analyser est déposé à la surface du disque en carbone vitreux. Le catalyseur est dispersé dans un mélange eau/isopropanol (80/20 v/v). A ce mélange est ajoutée une dispersion de Nafion® 2020 qui permettra l'obtention de points triples. On appelle ce mélange encre catalytique. Une micropipette est utilisée pour déposer la quantité d'encre catalytique à la surface du carbone vitreux préalablement lavé, poli et placé à l'étuve à 95 °C . L'excès de solvant est ensuite séché par rotation de l'électrode à 100 trs.min^{-1} . Une fois séchée, le catalyseur et le Nafion® forme une couche mince très faiblement chargée en Pt permettant d'étudier les capacités du catalyseur. Il est important d'éviter le contact entre cette couche active et l'anneau en Pt, ce qui pourrait perturber les résultats. La surface électro-active du catalyseur est ensuite mesurée par Hupd (de l'anglais *hydrogen under potential deposition*) sous N_2 et l'activité est mesurée sous O_2 . La Figure V-4 est un schéma du système à 3 électrodes.

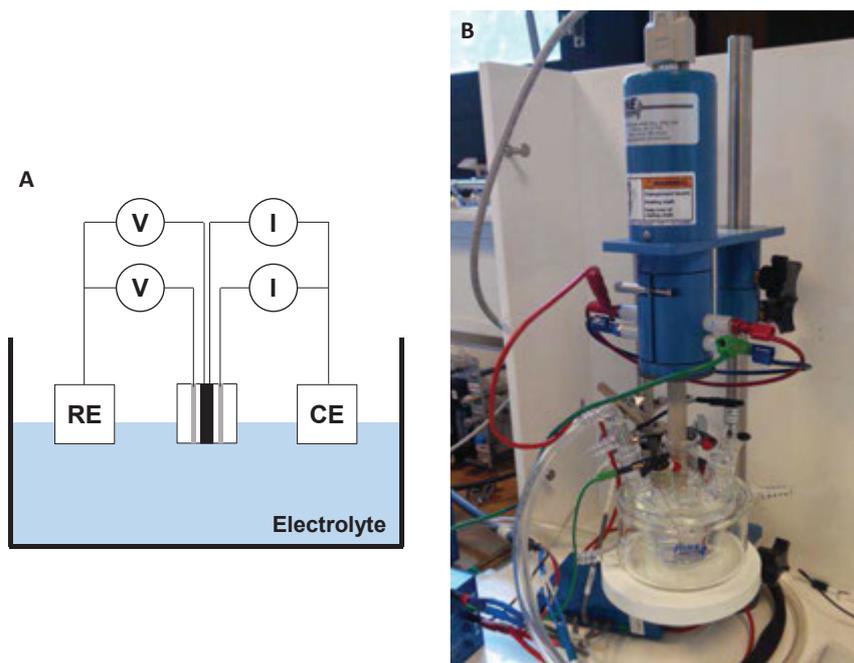


Figure V-4 – (A) Schéma du système à trois électrodes. (B) Photographie du système RRDE.

V.4.2 Préparation des AMEs

L'assemblage membrane électrode est un empilement compact de couche de diffusion des gaz, de couches actives cathodique et anodique et d'une membrane électrolyte polymère. La préparation de la couche active cathodique se fait par CCB (de l'anglais *Catalyst Coating Backing*), c'est-à-dire que l'encre catalytique est déposée sur la GDL pour former la GDE (de l'anglais *Gaz Diffusion Electrode*) qui est ensuite assemblée à la membrane. Le catalyseur à étudier est d'abord dispersé dans un mélange isopropanol/eau (60/40 en volume) contenant la quantité nécessaire de suspension Nafion® D2020 pour qu'une fois les solvants évaporés, la quantité de Nafion® dans l'extrait sec soit de 20% en poids. L'extrait sec est aux alentours de 0,3 % en poids afin d'assurer la stabilité l'encre. La dispersion est assurée par un bain et une sonde à ultrasons. Après stabilisation de l'encre catalytique par agitation magnétique pendant 24h, le dépôt de la couche active est assuré en utilisant un pistolet à gaz comprimé. Ce pistolet permet la dispersion en fines gouttelettes de l'encre catalytique qui est déposé sur la GDL. Lors du dépôt, la GDL est placé sur une plaque chauffante à une température entre 80 °C et 90 °C pour provoquer l'évaporation des solvants. Le chargement de la couche active est modulé en faisant varier le temps de dépôt et donc en contrôlant la quantité de catalyseur déposé. A noter que l'électrode préparée a toujours une surface plus grande que 25 cm² et est ensuite découpée pour limiter au maximum les effets de bords dans le cas des tests en mono-cellule. Dans le cas, des caractérisations en demi-pile, une électrode 0,5 cm² est découpée dans la GDE.

En ce qui concerne les anodes, elles sont préparées à partir d'un catalyseur de référence Pt/CB. Toutes les anodes sont préparées avec la ligne pilote de préparation des électrodes disponible au LCP et ont des chargements autour de 200 µg_{Pt}.cm⁻². Ce chargement est très élevé pour s'assurer que les réactions à l'anode ne soient pas limitante.

Pour finir, l'AME est assemblé par pressage à 3,8 MPa à 135 °C de l'anode, de la membrane Nafion® et de la cathode (la pression lors de l'assemblage est adaptée à la surface de la demi-pile).

V.4.3 Caractérisation en demi-pile

Le montage en demi-pile est aussi un système à trois électrodes. La CE et la RE sont les mêmes que pour le montage en électrode décrit plutôt. Cette fois, l'électrode de travail est un assemblage GDL/couche active/membrane électrolyte. La Figure V-5 représente cette électrode de travail : tandis qu'un joint en téflon permet l'étanchéité du système, la grille en titane permet le maintien de l'assemblage. L'assemblage d'une surface de 0,5 cm² est ensuite placé dans le système et surmonté d'une grille en or qui permet la collecte des électrons et donc le bon contacte électrique. L'alimentation en gaz se fait cette fois par la GDL, le fonctionnement s'approche du véritable fonctionnement de la PEMFC. L'apport en protons nécessaire au fonctionnement de la demi-pile se fait par une solution électrolyte aqueuse H₂SO₄ à 0,5 M.

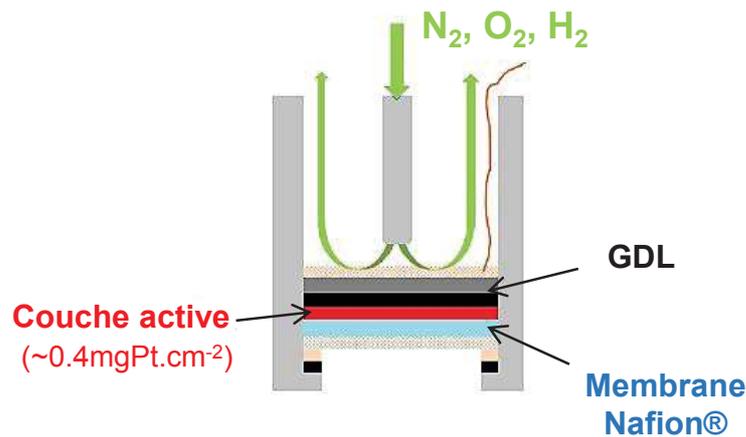


Figure V-5 – Représentation de l'électrode de travail utilisé pour les caractérisations en demi-pile.

La préparation de la demi-pile se fait de la même manière qu'un AME classique sauf que l'assemblage se fait sans anode. Le chargement des demi-piles préparées est compris entre 350 et 450 $\mu\text{gPt}\cdot\text{cm}^{-2}$. Comme pour le montage en électrode tournante, la surface électro-active du catalyseur est ensuite mesurée par Hupd sous N_2 et l'activité est mesurée sous O_2 . La spectroscopie d'impédance permet de caractériser les résistances ohmiques du système.

V.4.4 Caractérisation en mono-cellule de 25 cm^2

La caractérisation en mono-cellule se fait sur un AME complet (anode/membrane électrolyte/cathode) de 25 cm^2 . Une mono-cellule classique est un assemblage d'éléments qui vont permettre le fonctionnement de la pile :

- Plaques de serrage : ce sont des plaques en acier situées de part et d'autre de l'empilement. Leur rôle est de maintenir les différentes couches de l'empilement mais aussi la mise en température du système à l'aide de tapis chauffants situés de chaque côté du dispositif. Les deux plaques de serrage sont reliées par 12 vis.
- Les plaques isolantes : ce sont des plaques en plastique permettant d'isoler électriquement les plaques de serrage du reste du système.
- Les plaques collectrices : ce sont deux plaques en cuivre au contact des plaques mono-polaire. Elles permettent le contact électrique entre la mono-cellule et le banc de test.
- Les plaques mono-polaires : on parle ici de plaque mono-polaire car un seul AME est étudié et donc il n'y a des canaux que d'un seul côté de ces plaques. Elles permettent l'alimentation en gaz de l'AME.
- Les joints en Téflon : ce sont des cales qui vont permettre de limiter la compression de l'AME pendant le serrage du système. Suivant l'épaisseur de ses cales, le taux de compression de l'AME pourra être contrôlé.
- Les joints en silicone : ces joints permettent l'étanchéité de la mono-cellule pour les gaz et pour l'eau.

- L'AME : comme déjà expliqué, l'assemblage membrane électrode est un empilement compact des GDL, des couches actives et de la membrane polymère électrolyte.

La Figure V-6 représente le schéma d'une mono-cellule classiquement utilisée au cours de ces travaux.

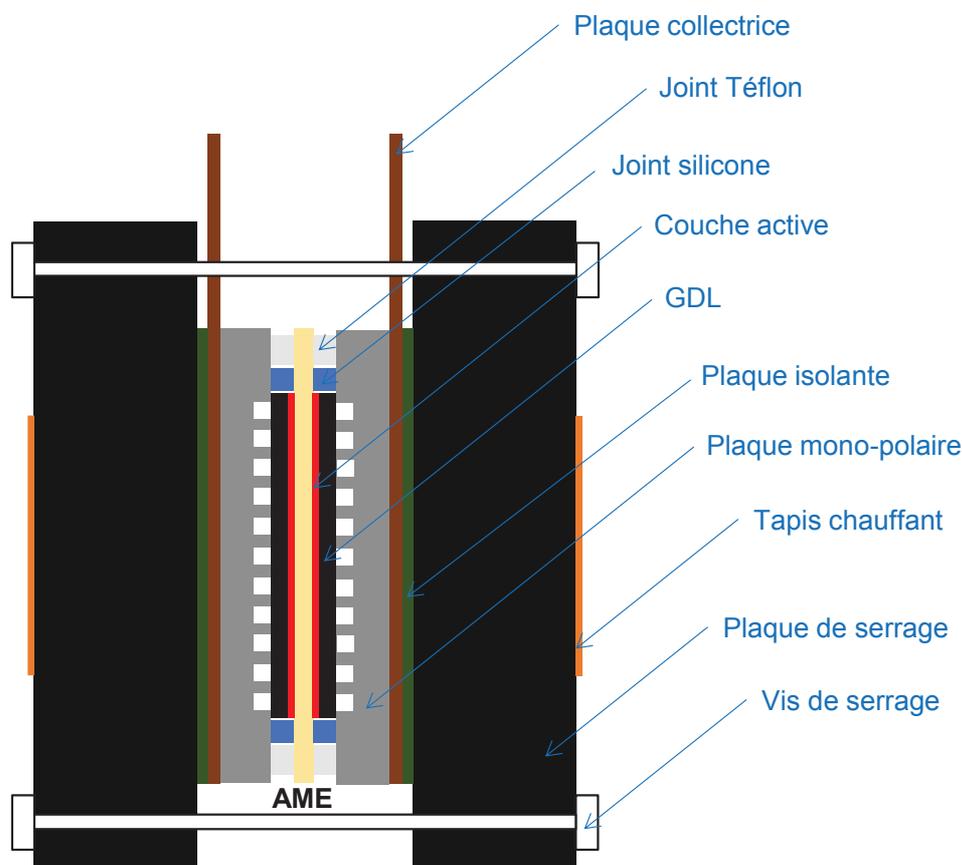


Figure V-6 – Schéma d'une mono-cellule avec ses différents éléments.

Les chargements des AMEs étudiés au cours de ces travaux sont compris entre 100 et 400 $\mu\text{g}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$.

Le fonctionnement des mono-cellules lors des phases de tests est assuré par un banc Greenlight Innovation modèle G20-60. Il permet de contrôler le type de gaz alimentant la mono-cellule, la pression, la stœchiométrie des gaz, leur humidité relative, la température d'arrivée des gaz et la température de la cellule. Le banc de test permet aussi de mesurer le courant et la tension dans la cellule. La tension dans la cellule est la différence de potentiel entre l'anode et la cathode. Après avoir monté la cellule sur le banc de test, il faut effectuer un test d'étanchéité pour s'assurer que la cellule tient en pression et qu'il n'y a pas de fuite de gaz. Ensuite l'étape de conditionnement permet de stabiliser les performances de la pile en mettant les couches actives et la membrane Nafion® dans les meilleures conditions de fonctionnement. Une fois stabilisée, les différentes caractérisations peuvent être réalisées. En travaillant sous air ou sous oxygène pur à la cathode, le banc permet de tracer les courbes de polarisation caractéristiques de l'activité de l'AME et des conditions de fonctionnements ainsi que l'EIS. En remplaçant l'air ou l'oxygène par de l'azote, le banc permet de tracer les voltampérométrie cyclique pour remonter à l'ECSA du catalyseur.

Pour finir, les CVs de dégradation sont réalisées pour évoluer le comportement de l'AME par rapport à la dégradation du support.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'étude bibliographique effectuée en amont de ces travaux a montré que la pile à combustible à membranes échangeuses de protons (PEMFC) faisait l'objet de nombreuses recherches. Malgré la nette amélioration des performances observée depuis ces 30 dernières années, de nombreux verrous technologiques restent à franchir limitant l'utilisation à grande échelle de ces systèmes. Au niveau du catalyseur, les principaux efforts sont portés sur la réduction des coûts et l'amélioration de la stabilité. La cinétique lente de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) oblige à l'utilisation d'une quantité importante de métaux nobles comme le platine, ce qui augmente significativement le coût des électrodes. Dans ces catalyseurs, le platine est déposé sous forme de nanoparticules sur un support carboné, la plupart du temps du noir de carbone (CB de l'anglais *carbon black*). Ce support va jouer un rôle essentiel sur l'intégration du catalyseur dans l'assemblage membrane électrodes (AME) des PEMFC et donc sur son activité mais aussi sur sa stabilité. En effet, les cycles de fonctionnement et l'environnement de la PEMFC sont responsables de différents phénomènes de dégradation qui viennent diminuer l'activité et donc la durée de vie de la pile. A la lumière de ces observations, il a été décidé de concentrer les travaux de cette thèse sur la synthèse de structures catalytiques actives pour l'ORR et résistantes aux phénomènes de dégradation. Pour cela, des nanoparticules (NPs) bimétalliques ont été préparées et déposées sur différents types de nanotubes de carbone (CNTs).

Les excellentes propriétés de résistance physiques et chimiques des CNTs en font une bonne alternative à l'utilisation de CB. De plus, le dopage des nanotubes avec de l'azote ou du soufre permet de moduler les propriétés de ces supports et de faciliter le dépôt et l'ancrage de NPs métalliques. La première partie du travail a donc consisté à synthétiser différents types de CNTs non dopés, dopés N et dopés S. Un procédé de c-CVD a été utilisé qui a permis d'obtenir des structures dopés N de très bonnes puretés contenant jusqu'à 6,1 % d'azote. Différents traitements chimiques ou thermiques ont aussi été testés afin de modifier encore un peu plus les propriétés de ces nanotubes. Les caractérisations ont montrés que les fonctions chimiques présentes à la surface de ces matériaux variaient selon le protocole de synthèse ou le traitement effectué, modifiant ainsi le type et le nombre de sites indispensables à l'ancrage des NPs. La quantité de groupements oxygénés change aussi, permettant de nuancer le caractère hydrophile/hydrophobe du support. La synthèse de S-CNTs constituait un défi beaucoup plus important car très peu décrite dans la littérature. Le protocole de synthèse par c-CVD fut alors adapté afin de permettre la croissance de ces structures dopées au soufre. Les analyses effectuées, notamment la microscopie, ont permis d'observer la forme caractéristique des S-CNTs et de démontrer l'incorporation de soufre dans le squelette carboné composant les nanotubes. Contrôler la synthèse de l'ensemble des supports était un très bon moyen de comprendre et d'adapter leurs propriétés intrinsèques qui allaient

permettre dans un premier temps le dépôt des NPs, mais aussi de faciliter l'intégration des catalyseurs dans la couche active et améliorer leurs résistances aux phénomènes de dégradation.

Ces matériaux ont ensuite été utilisés pour supporter des NPs bimétalliques. L'objectif initial était de synthétiser des NPs cœur-coquille, où une fine couche de Pt viendrait recouvrir un cœur fait d'un métal de transition moins coûteux comme le nickel ou le cobalt. Pour ce faire, une méthode d'échange galvanique a été choisie. Un sel de Co ou de Ni est tout d'abord réduit par voie chimique en présence de CNTs. Puis, l'ajout d'un sel de Pt au milieu réactionnel conduit à la réduction spontanée des ions Pt en Pt(0) et à l'oxydation du Co(0) ou Ni(0). Afin de stabiliser la croissance des NPs et de contrôler leurs tailles, un liquide ionique (LI) a été choisi comme agent stabilisant. Les LI de type imidazoliums présentent de bonnes interactions avec les CNTs et ont donc permis d'obtenir de meilleurs résultats que des sels d'ammoniums classiques. Les synthèses et caractérisations ont ensuite montré que le choix du support avait une influence notable sur la distribution des NPs. Augmenter le nombre de sites adaptés à l'ancrage de ces NPs permet d'améliorer leurs distributions. Cependant, les interactions entre le métal de transition (déposé en premier) et le support jouent aussi un rôle essentiel, si bien que les meilleures distributions sont obtenues avec les N-CNTs non traités thermiquement dans le cas du Co et avec les N-CNTs traités thermiquement dans le cas du Ni. Ces deux métaux de transition, bien qu'ayant des propriétés très proches, semblent se lier préférentiellement à des types de groupements azotés différents. Les caractérisations structurales réalisées sur les catalyseurs **PtCo/A30** et **PtNi/A30-HT** ont pu fournir des informations supplémentaires sur la synthèse. L'information essentielle est que la structuration cœur-coquille n'a pas pu être mise en évidence et que les NPs obtenues sont, selon le métal utilisé, des alliages de type Pt₃Co ou Pt₃Ni. En effet, la première partie de la synthèse ne conduit pas à l'obtention de NPs de Co ou de Ni mais plutôt à la dispersion du métal sous formes d'atomes isolés ou de petits clusters à la surface des N-CNTs. De plus, l'hydrolyse de l'agent réducteur avant l'échange galvanique contribue aussi à l'oxydation d'une partie du Co ou du Ni, qui devient inutilisable pour le dépôt du Pt et restera sous forme résiduelle à la surface des N-CNTs après synthèse. Outre le fait qu'elle diminue les rendements de l'échange galvanique, la présence de métaux résiduels dégradera significativement les performances des catalyseurs lors des tests en pile. C'est donc un phénomène qu'il est important de prendre en compte. Les observations microscopiques indiquent que les S-CNTs permettent aussi d'obtenir de bonnes distributions de NPs. Cependant, le faible chargement final en métaux du catalyseur **PtNi/E3T27** laisse craindre à une forte inhomogénéité dans l'échantillon. Des efforts de caractérisations supplémentaires seront sûrement nécessaires pour ces catalyseurs **PtM/S-CNTs**. Plus globalement, des travaux additionnels permettraient d'optimiser la synthèse des NPs et de contrôler un peu mieux leurs structures. Une possibilité pour éviter l'oxydation partielle des métaux pendant la synthèse serait de la diviser en deux étapes distinctes en évitant d'introduire de l'eau dans le milieu réactionnel à quelque moment que ce soit. Une modification plus profonde du protocole permettrait sans doute d'obtenir les structures cœur-coquilles visées initialement. Les performances des différentes structures pourraient alors être comparées en électrochimie.

Malgré l'absence de structuration cœur-coquille, les alliages synthétisés ont permis d'obtenir des performances très intéressantes en électrochimie. En effet, les catalyseurs bimétalliques ont été caractérisés afin de vérifier leurs activités pour l'ORR et d'estimer l'influence du support ou du métal de transition sur les performances. Les tests en mono-cellule de 25 cm² n'étant pas pertinents pour l'ensemble des catalyseurs, les caractérisations en RRDE et en demi-pile ont permis de sélectionner les meilleurs candidats pour le passage en pile. Les tests en RRDE ont d'abord montré que les catalyseurs préparés présentaient tous d'excellentes activités comparées à une référence commerciale **Pt₃Co/CB**. Pour les tests en demi-pile, les catalyseurs ont été intégrés dans les couches actives de GDEs (de l'anglais *Gaz Diffusion Electrode*). Même si le dopage est censé faciliter la dispersion des N-CNTs ou S-CNTs dans les solvants polaires composant les encres catalytiques, il a tout de même été difficile d'obtenir des suspensions stables de ces catalyseurs, remplissant les couches actives d'inhomogénéités et diminuant l'activité des électrodes. Malgré cela, les catalyseurs **PtCo/A30** et **PtNi/A30-HT** ont tout de même démontrés de très bonnes surfaces actives et activités par rapport à la référence commerciale. Il a en effet été intéressant de voir que les interactions entre le support et les NPs jouaient un rôle important dans l'activité du catalyseur ; si bien que pour une phase active donnée (PtCo ou PtNi), le meilleur support carboné n'est pas le même. Ce phénomène a été associé à des différences d'énergies de liaisons entre les métaux de transition et les différents types de groupement azotés. Or, il a été démontré que de fortes énergies de liaison entre les NPs métalliques et le support carboné faciliteront l'adsorption de l'O₂ sur les sites actifs et donc l'ORR. D'un autre côté, il a été observé que les catalyseurs contenant des fonctions soufrés donnaient globalement de moins bonnes performances que ceux n'en contenant pas. Ces résultats ont été attribués à une trop grande hydrophilicité des catalyseurs, provoquant l'accumulation d'eau dans la couche active et diminuant l'accessibilité des réactifs aux sites actifs. Les premiers tests de dégradation ont été réalisés en demi-pile. Bien que non représentatif du fonctionnement en pile puisque réalisés à température ambiante, ils ont tout de même permis de comparer l'effet des ASTs (de l'anglais *Accelerated Stress Tests*) sur les différents catalyseurs en mesurant la surface active et l'activité pour l'ORR avant et après 5000 cycles en potentiel entre 1,0 et 1,5 V/RHE. Ces essais ont démontré que l'augmentation de la quantité d'azote dans le support permettait d'obtenir des catalyseurs plus résistants, en ralentissant les phénomènes d'agglomérations des NPs tandis que le traitement thermique augmentait la résistance du support carboné à l'oxydation. Pour finir, pour un même support, l'alliage PtNi semble plus résistant que l'alliage PtCo. L'hypothèse a été faite que des énergies de liaisons plus fortes entre le Ni et le support carboné permettait de diminuer la coalescence de la phase active. Les catalyseurs **PtCo/A30**, **PtCo/A30-HT** et **PtNi/A30-HT** ont alors été caractérisés en mono-cellule de 25 cm². Les mauvais résultats préliminaires ont été directement attribués à la présence de métaux résiduels pouvant perturber la conduction protonique dans la couche active. Le lavage à l'EDTA mise en place a permis de s'affranchir de cette contrainte et de très nettement améliorer les performances dans les cas de **PtCo/A30** et **PtCo/A30-HT**. Le même lavage effectué sur **PtNi/A30-HT** s'est révélé moins adapté et a conduit à une dégradation du catalyseur. Dans ce cas, même si il y a eu une amélioration des performances en pile, elles

restaient loin de celles attendues. Le reste de l'étude s'est concentré à l'amélioration des performances du catalyseur **PtCo/A30E** (E désignant le lavage) afin de s'approcher de celles obtenues avec la référence **Pt₃Co/CB**. Les premiers essais montraient qu'une nette diminution de l'activité était observée lorsque la densité de courant augmentait dans la cellule. Ce phénomène a été attribué à des problèmes de diffusion de l'oxygène jusqu'aux sites actifs à cause de couches actives inhomogènes et à la forte accumulation d'eau produite par la réaction. Diminuer le chargement de la couche active cathodique de 0,37 mg_{Pt}.cm⁻² à 0,12 mg_{Pt}.cm⁻² a permis d'atténuer les problèmes de diffusions et d'augmenter les performances des AMEs préparés. Dans les conditions de tests, sous air, le chargement à 0,12 mg_{Pt}.cm⁻² du catalyseur **PtCo/A30E** permet d'obtenir un pic de puissance à 646 mW.cm⁻² assez loin des 863 mW.cm⁻² développés par un AME chargé à 0,3 mg_{Pt}.cm⁻² avec **Pt₃Co/CB**. Cependant, la quantité de Pt nécessaire par unité de puissance est de 0,19 g_{Pt}.kW⁻¹ pour l'AME (**PtCoA30E** à 0,12 mg_{Pt}.cm⁻²) alors qu'elle est de 0,28 g_{Pt}.kW⁻¹ pour l'AME (**Pt₃Co/CB** chargé à 0,3 mg_{Pt}.cm⁻²). Il s'agit là d'un excellent résultat qui va dans le sens d'une réduction de platine nécessaire au fonctionnement d'une PEMFC et donc d'une réduction des coûts. Les tests de dégradations effectués en mono-cellule indiquent que les catalyseurs préparés à partir de N-CNTs sont plus résistants que la référence commerciale préparée à partir de CB. Pour **PtCo/A30E**, les analyses MEB *post-mortem* montrent que la rapide diminution des performances pendant les ASTs pourrait être liée à la technique de dépôt des encres. La couche n'étant pas assez bien liée à la GDL, un net décollement de celle-ci est observé pendant la dégradation. Les différentes observations réalisées pendant ces tests en mono-cellule de 25 cm² laissent à penser que de considérables améliorations des performances sont possibles en travaillant sur l'intégration du catalyseur dans la couche active, c'est-à-dire sur la formulation des encres, son dépôt dans l'AME ou la composition des couches actives. Il serait aussi intéressant d'effectuer des expériences supplémentaires pour améliorer le lavage du catalyseur **PtNi/A30-HT**. Etant donné qu'il est l'un des plus actifs et le plus résistants en demi-pile, un lavage approprié permettrait sans doute d'obtenir des AMEs très performantes. Une autre voie de recherche serait de limiter la quantité de Co ou Ni durant la synthèse à celle nécessaire à l'obtention de l'alliage et d'éviter son oxydation avant ajout de Pt.

Pour finir, l'une des ambitions de ces travaux était de démontrer la pertinence du projet d'un point de vue industriel en mettant en place une montée en échelle des différentes synthèses (supports carbonés et catalyseurs). D'importants efforts ont été portés à cet aspect du projet. Le réacteur/four installé spécialement pour cette montée en échelle a permis de multiplier par 28 la quantité de N-CNTs produites dans un seul batch et par 6 la quantité de S-CNTs. Avec la montée en échelle pour la synthèse du catalyseur **PtCo/A30**, plus de 2g de catalyseur ont été préparés dans un même batch. Les analyses structurales ont indiquées que le catalyseur **PtCo/A30-Sup** obtenu présentait une moins bonne distribution des NPs et un chargement en métaux moins important, synonyme d'un protocole de synthèse moins adapté (mais perfectible) que celui de l'échelle classique. Malgré cela, le catalyseur **PtCo/A30-SupE** a présenté des résultats équivalents en mono-cellule en termes d'activité et résistances aux ASTs. Afin d'améliorer encore la synthèse du catalyseur à plus grande échelle, des travaux pourraient être

réalisés afin d'atteindre un meilleur contrôle de la température, de l'agitation ou de l'ajout des réactifs, qui sont des paramètres essentiels lors de la synthèse d'une grande quantité de produit.

ANNEXES

Annexe 1 : Analyse des résultats par les méthodes Fraser-Suzuki (FS) et Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

La fonction de Fraser-Suzuki s'exprime sous la forme (Equation V-1) :

$$y = a_0 \left[-\ln \left[\frac{\ln \left(1 + 2a_3 \frac{x-a_1}{a_2} \right)}{a_3} \right]^2 \right]$$

Équation A-1 – Equation de Fraser-Suzuki où a_0 , a_1 , a_2 et a_3 correspondent respectivement à l'amplitude, la position, la largeur à mi-hauteur et l'asymétrie de la courbe.

Pour la méthode intégrale de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), l'énergie d'activation est calculée pour des valeurs de α comprises entre 0,05 et 0,95 avec un pas de 0,05. La Figure A-1 présente l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de α pour les trois processus tandis que le Tableau A-1 donne chaque valeur. L'allure croissante des courbes est cohérente avec l'évolution de α pour les différentes températures.

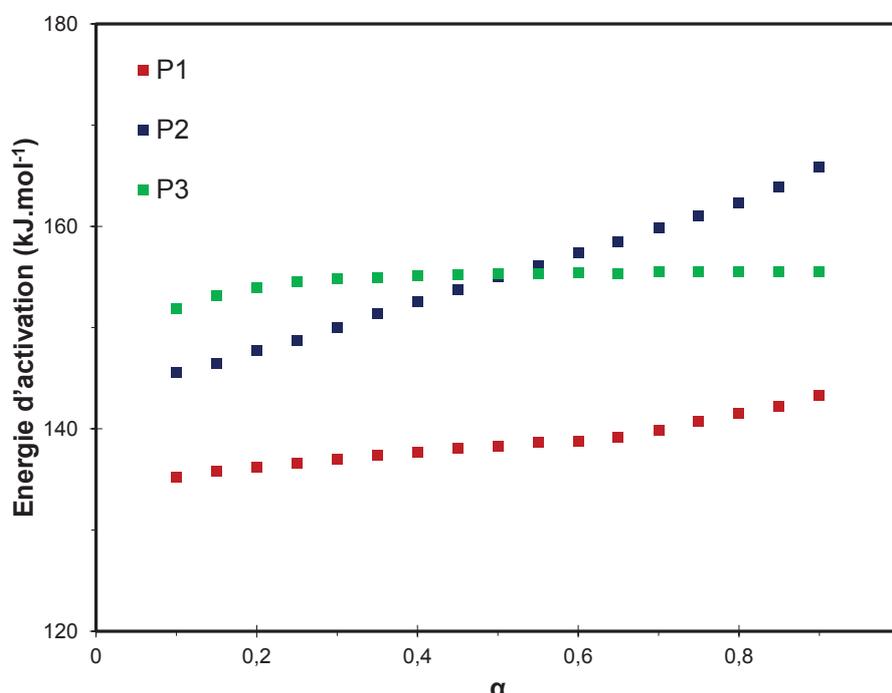
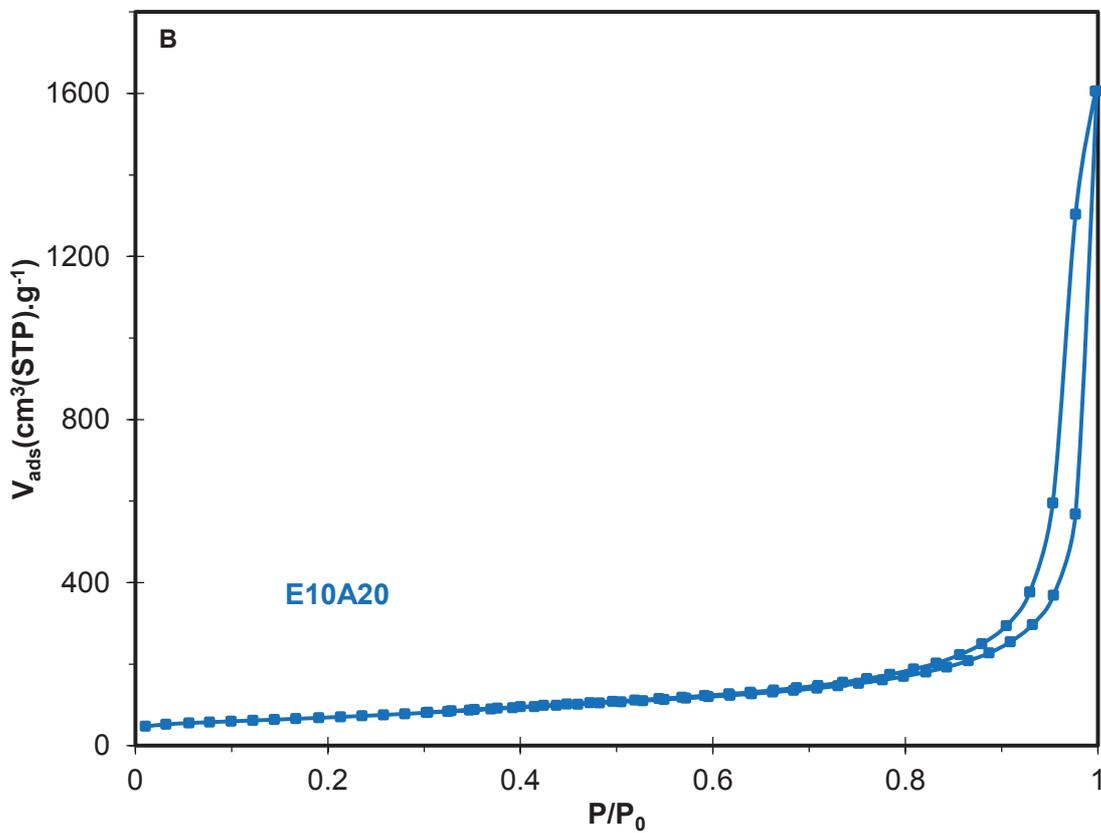
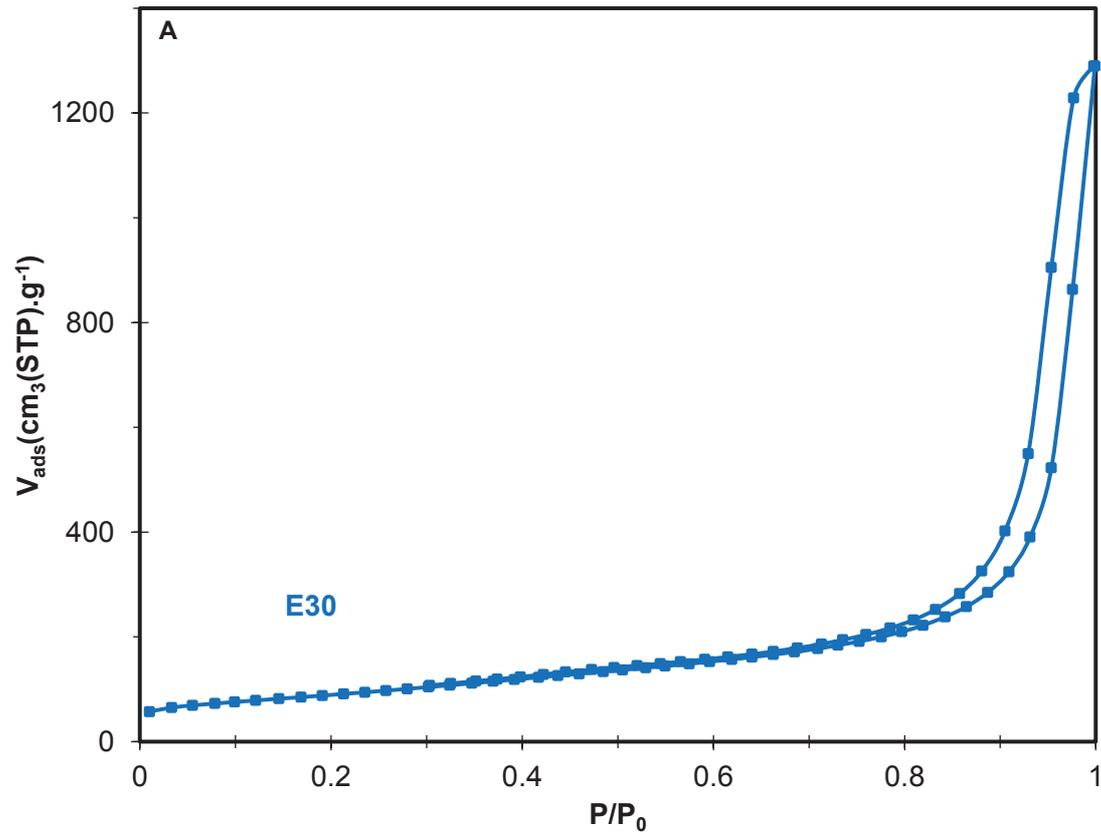


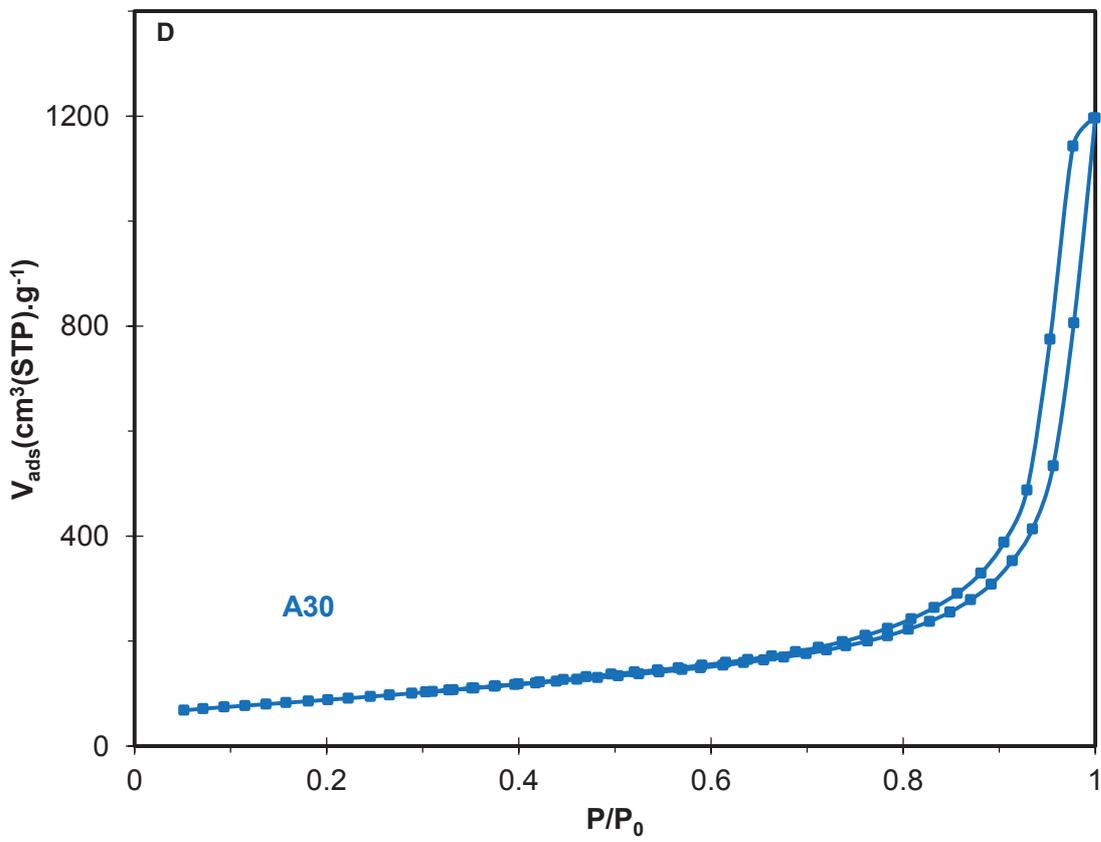
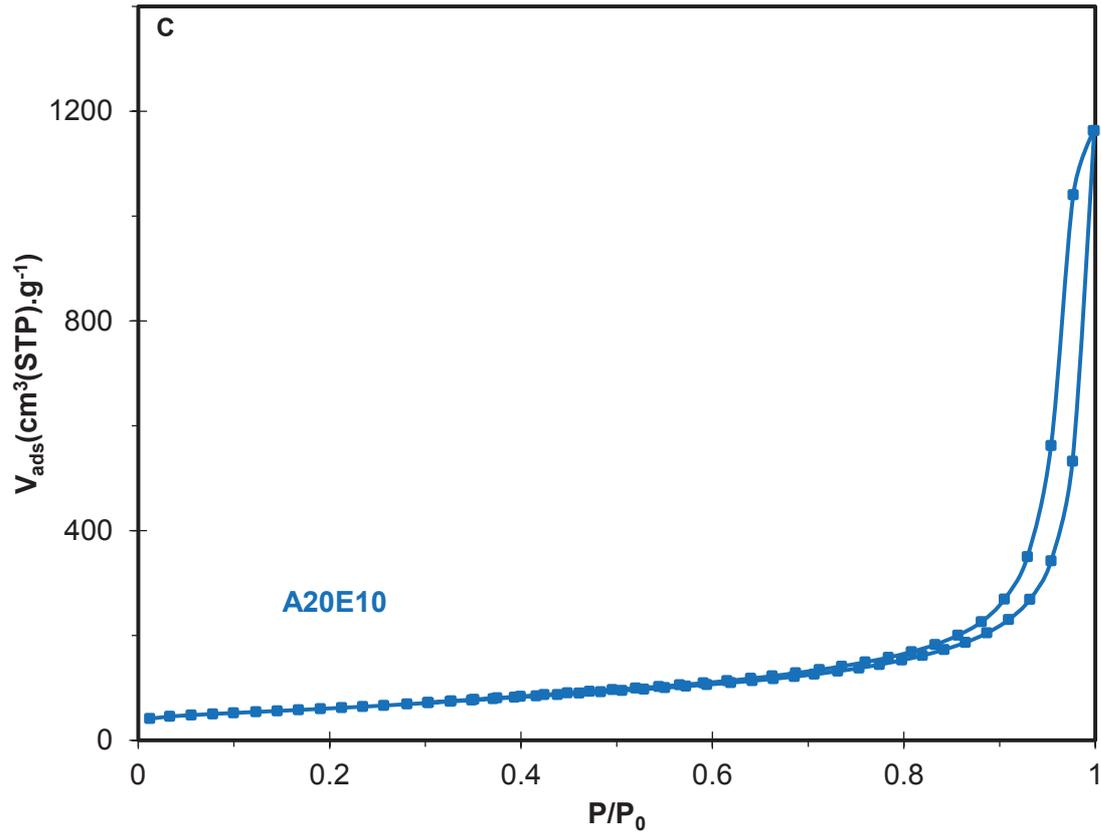
Figure A-1 – Variation de l'énergie d'activation en fonction du taux de conversion α pour les processus P1, P2 et P3.

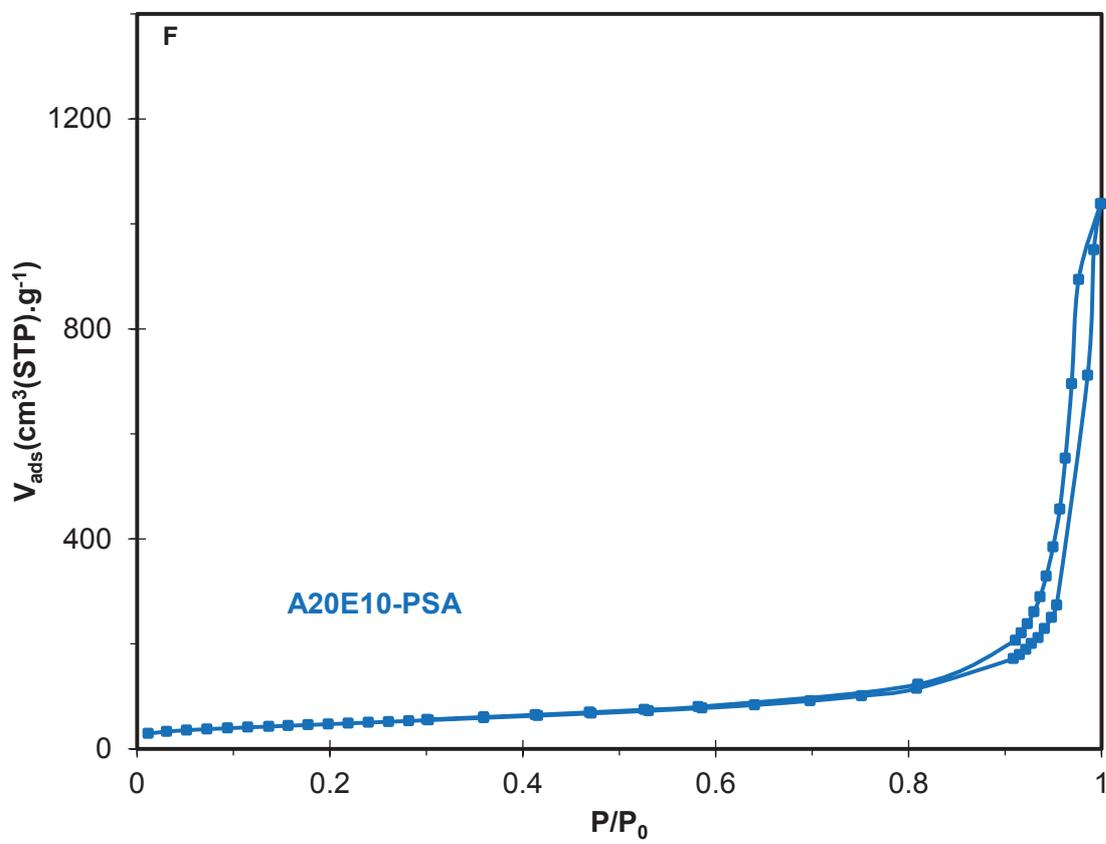
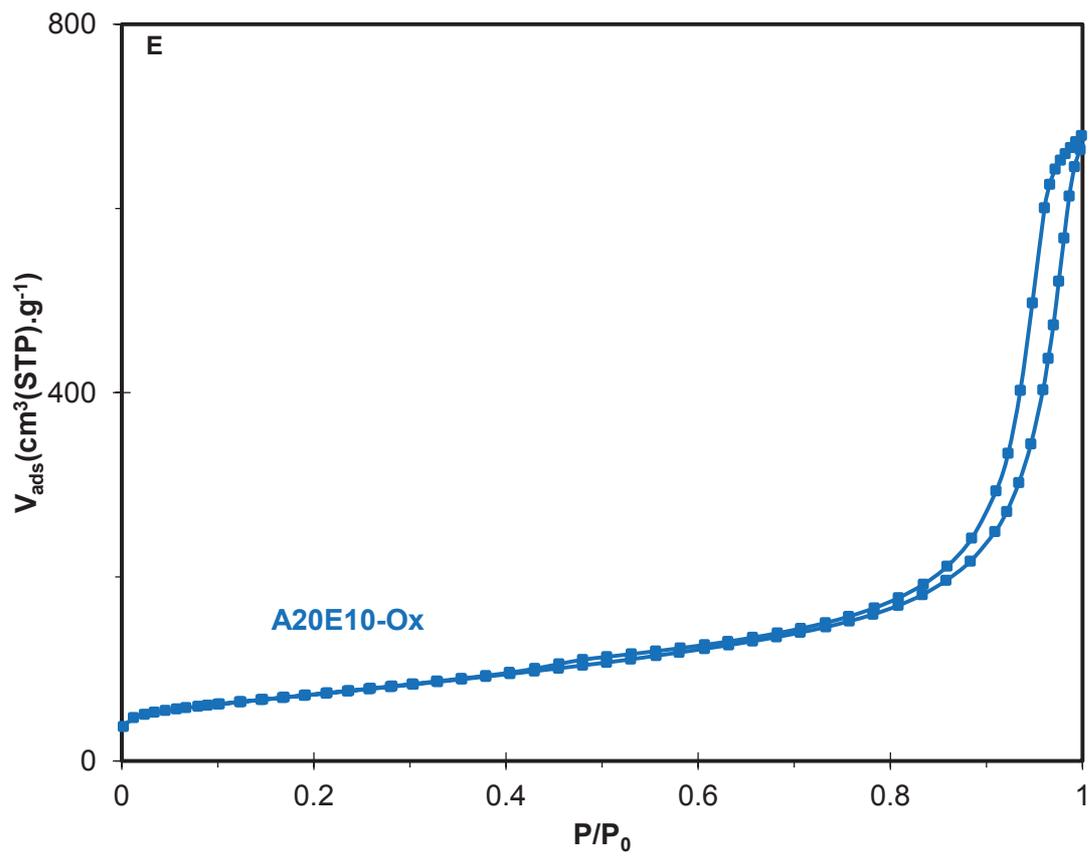
Tableau A-1 - Variation de l'énergie d'activation en fonction du taux de conversion α pour les processus P1, P2 et P3.

Processus	P1		P2		P3	
α	$E\alpha$ (kJ.mol ⁻¹)	R ²	$E\alpha$ (kJ.mol ⁻¹)	R ²	$E\alpha$ (kJ.mol ⁻¹)	R ²
0,1	135,21	0,9963	145,54	0,9978	151,89	0,9983
0,15	135,76	0,9963	146,48	0,9979	153,16	0,9984
0,2	136,19	0,9964	147,76	0,998	153,95	0,9988
0,25	136,55	0,9964	148,73	0,9984	154,48	0,9989
0,3	137,03	0,9965	150,04	0,9985	154,82	0,999
0,35	137,35	0,9965	151,34	0,9985	154,91	0,9993
0,4	137,72	0,9964	152,52	0,9987	155,07	0,9993
0,45	138,09	0,9965	153,78	0,9989	155,18	0,9993
0,5	138,25	0,9966	155,03	0,9989	155,27	0,9994
0,55	138,68	0,9968	156,14	0,999	155,34	0,9995
0,6	138,79	0,997	157,33	0,9991	155,37	0,9996
0,65	139,21	0,9971	158,48	0,9992	155,32	0,9996
0,7	139,83	0,9973	159,81	0,9992	155,49	0,9996
0,75	140,68	0,9974	161,01	0,9993	155,5	0,9996
0,8	141,52	0,9975	162,31	0,9992	155,47	0,9997
0,85	142,17	0,9976	163,86	0,999	155,53	0,9997
0,9	143,28	0,9978	165,8	0,9984	155,47	0,9997
E_{moy}	138,45		154,95		155,09	

Annexe 2 : Isothermes d'adsorption/désorption sous N₂ des différents CNTs







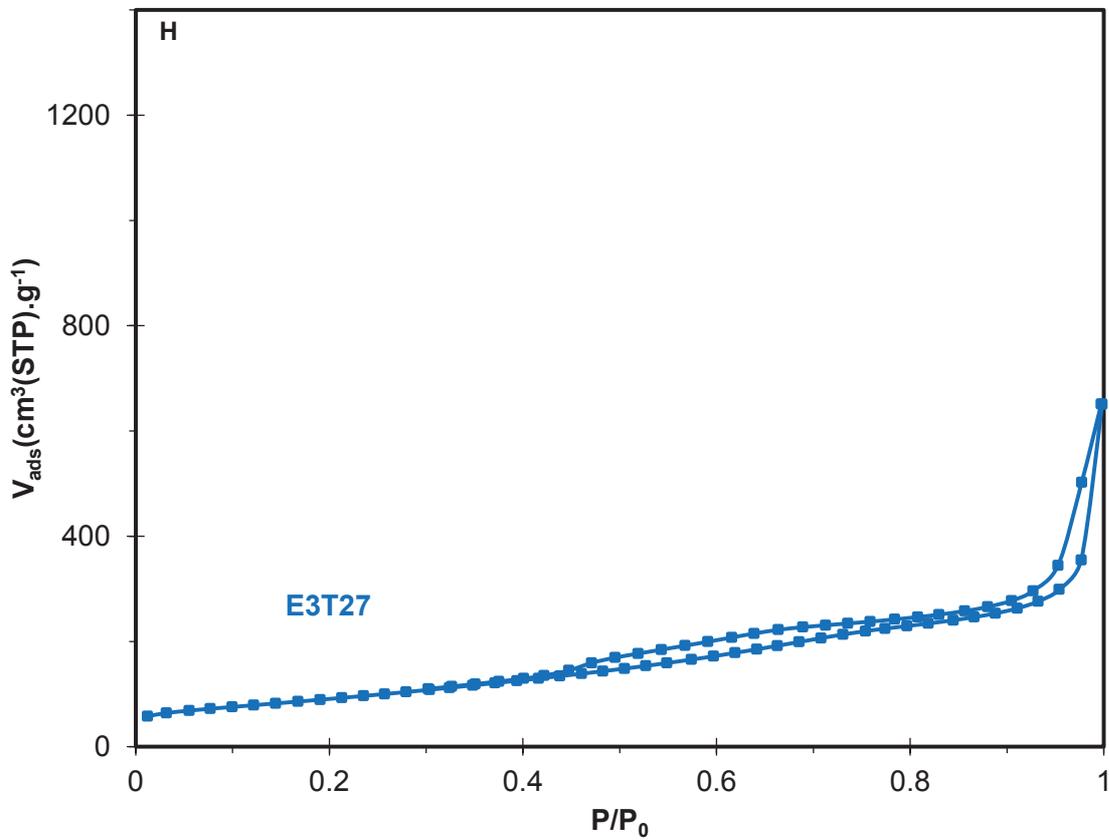
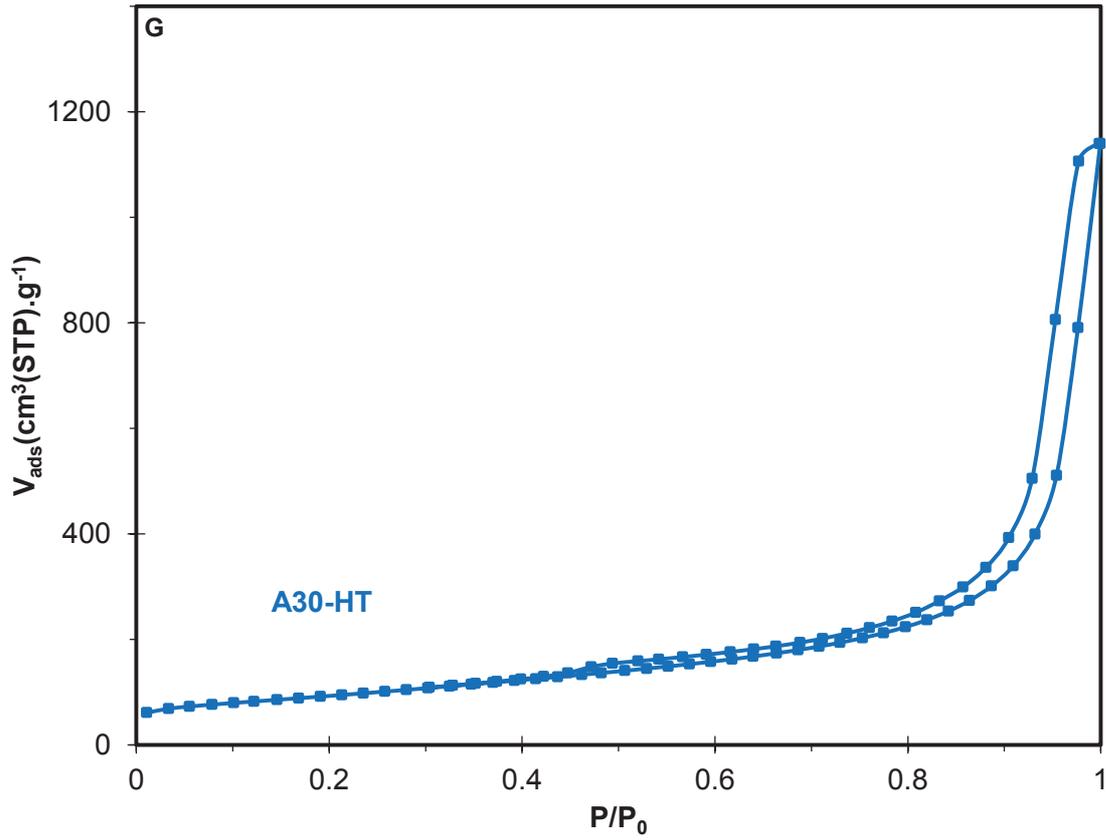


Figure A-2 – Isothermes d'adsorption/désorption de l'azote pour les échantillons (A) E30, (B) E10A20, (C) A20E10, (D) A30, (E) A20E10-Ox, (F) A20E10-PSA, (G)A30-HT et (H) E3T27

Annexe 3 : Mise en évidence de l'anisotropie d'échange pour les échantillons Co/A30-2 et PtCo/A30 (mesures magnétiques)

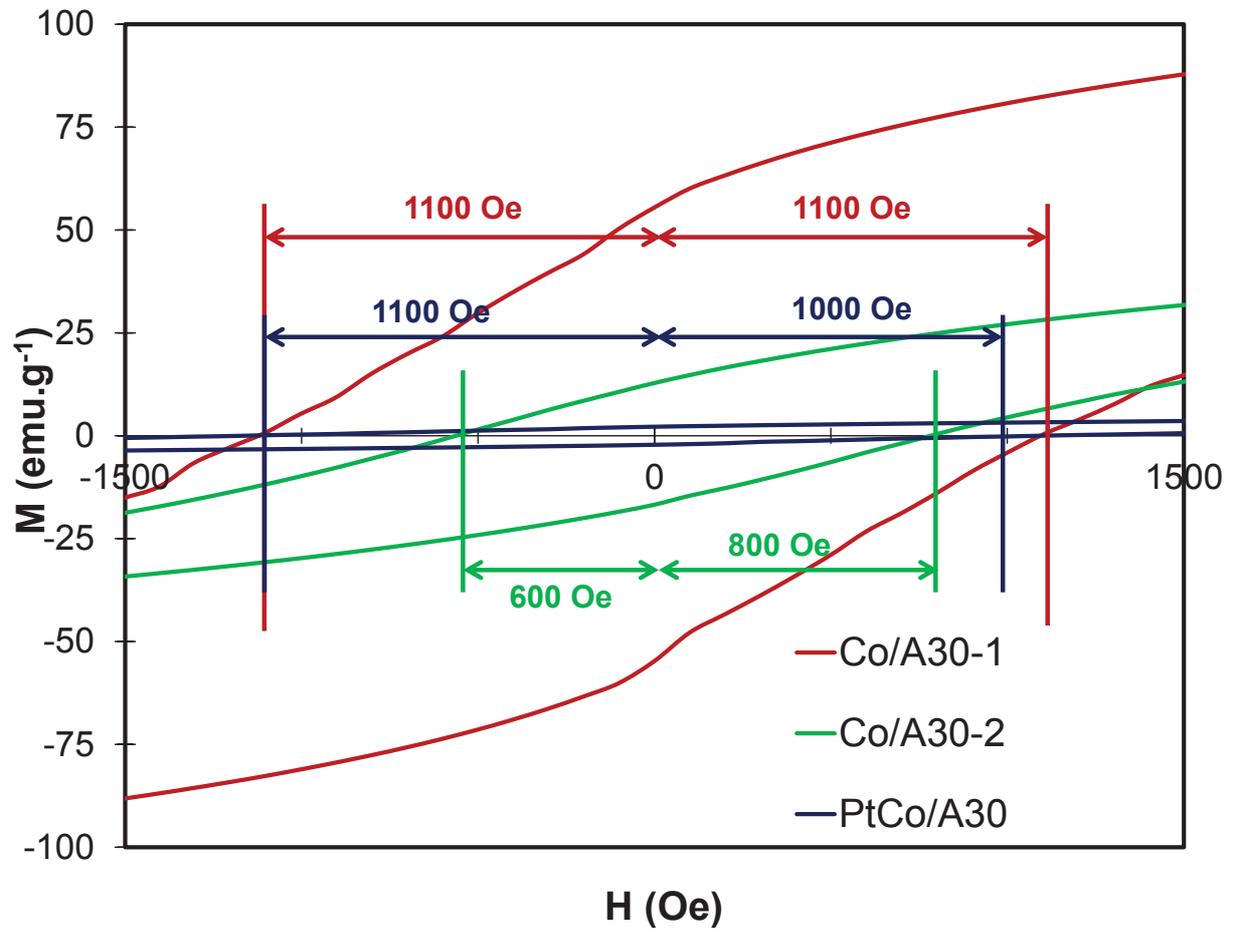


Figure A-3 – Agrandissement des cycles d'aimantation de Co/A30-1, Co/A30-2 et PtCo/A30 mettant en évidence l'anisotropie d'échange.