

---

## **DEPOT DE NANOPARTICULES DE PLATINE SUR LA SURFACE DES AEROGELS DE $\text{SnO}_2$ ET CARACTERISATION DES PROPRIETES PHYSICO-CIMIQUES ET ELECTROCHIMIQUES**

Trois aérogels dopés à 10%at. ont été sélectionnés pour l'étape de dépôt de platine,  $\text{SnO}_2$  dopé à l'antimoine (A6SS100), au niobium (A6SN100) et au tantale (A6ST100).

Ce chapitre a pour objectif de sélectionner l'électrocatalyseur à base de dioxyde d'étain qui semble le plus adapté pour l'application visée. L'électrocatalyseur présentant les meilleures propriétés physico-chimiques et électrochimiques sera ensuite caractérisé sur banc de test monocellule. Cette dernière méthode est proche des conditions réelles de fonctionnement d'une pile à combustible. Le chapitre 5 sera consacré à ce sujet.

Ce chapitre est divisé en deux parties.

Dans une première partie, la structure et la morphologie des nanoparticules de platine ont été caractérisées par DRX et MET et discutées pour trois méthodes de dépôt différentes, toutes basées sur l'utilisation du même précurseur, le sel de platine  $\text{H}_2\text{PtCl}_6, 6\text{H}_2\text{O}$ .

La deuxième partie de ce chapitre est dédiée à la présentation des caractéristiques électrochimiques des électrocatalyseurs synthétisés, mesurées sur électrode à disque tournant (RDE pour Rotating Disk Electrode). Les surfaces électrochimiques actives ( $S_{\text{Pt}}$ ) et les activités catalytiques pour la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) ont été mesurées.

La caractérisation électrochimique sur électrode à disque tournant (RDE) nécessite peu de matière et est plus facile à mettre en œuvre que la préparation et la caractérisation d'assemblage membrane-électrodes (AME). Cette analyse a été utilisée, dans un premier temps, pour sélectionner la meilleure méthode de dépôt de platine sur la base des performances initiales (début de vie, avant tests de vieillissement accélérés)

Comme montré dans le chapitre 3, l'aérogel  $\text{SnO}_2: \text{Sb}$  (10 %at.) présente les propriétés physico-chimiques les plus adaptées en termes de morphologie et de conductivité électronique. Ce matériau a donc été sélectionné comme support pour tester et comparer différentes méthodes de dépôt de nanoparticules de platine.

La méthode de dépôt sélectionnée a ensuite été appliquée sur les supports  $\text{SnO}_2$  dopés Nb et Ta. L'influence de la nature chimique du support de catalyseur, ie l'élément utilisé pour doper  $\text{SnO}_2$ , sur les performances des électrocatalyseurs a été étudiée.

Enfin la durabilité de l'électrocatalyseur possédant les meilleures performances en début de vie, et en particulier la tenue du support de catalyseur, a été évaluée en appliquant des tests de vieillissement accéléré (AST, pour Accelerated Stress Test).

Tous nos électrocatalyseurs ont été comparés à la référence TEC10E40E (40 % massique de Pt sur du carbone non graphité possédant une haute surface spécifique) de la société TANAKA. Cette référence est composée d'un support en noir de carbone possédant une haute surface spécifique ( $S_{\text{BET Pt/HSAC}} = 800 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Comme nous l'avons vu au chapitre 1, un noir de carbone faiblement graphité possède un nombre de sites d'ancrage pour le platine plus important qu'un noir de carbone graphité. Il est donc particulièrement adapté pour l'obtention d'activités catalytiques élevées en début de vie. A noter tout de même que sa tenue à la corrosion est moins bonne qu'un carbone graphité.

## I. DEPOT DE PT & CARACTERISATION DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES ELECTROCTALYSEURS

Trois méthodes de dépôt ont été étudiées.

La première, nommée EG, est une méthode polyol largement répandue dans la littérature et déjà utilisée pour le dépôt de Pt sur SnO<sub>2</sub>. Elle servira de référence et permettra d'évaluer les performances de notre nouveau support de catalyseur, mais aussi l'efficacité des deux autres méthodes de dépôt. Ces deux autres méthodes, nommées A et B sont quant à elles basées sur une première étape d'imprégnation du sel de platine suivie d'une étape de réduction.

Les propriétés physico-chimiques, à savoir la structure et la morphologie, des électrocatalyseurs obtenus sont discutées et comparées dans cette partie.

Pour ces trois méthodes, la charge en platine visée est de 25 % massique.

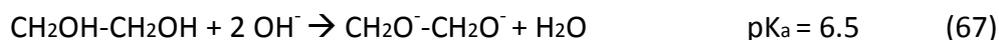
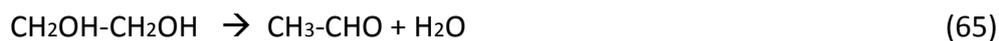
### I.1. VOIE POLYOL (METHODE EG)

La méthode de réduction par l'intermédiaire de l'éthylène glycol (EG) a été utilisée pour la première fois par Fievet et al. pour la réduction de sels métalliques [224], puis adaptée pour le dépôt de nanoparticules de platine [225]. Cette méthode est aujourd'hui largement utilisée dans la littérature [131, 139, 142, 143, 219, 226-228].

Pour cette étude, les paramètres de dépôt ont été ajustés en tenant compte de ceux utilisés dans les différentes études de la littérature.

Lors de cette méthode, les nanoparticules de platine sont d'abord formées en dissolvant 140 mg de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, 6H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich, ref : 206083) dans 100 ml d'éthylène glycol (Alfa-Aesar, ref : A11591). Le pH a été ajusté à 10 par addition de NaOH en quantité correspondante. La solution a été chauffée par reflux à 160 ° C pendant 30 min sous argon.

A partir d'éthylène glycol (CH<sub>2</sub>OH-CH<sub>2</sub>OH) un acétaldehyde (CH<sub>3</sub>-CHO) peut être formé par une réaction de déshydratation (65). L'acétaldehyde peut alors réduire les ions métalliques selon la réaction (66). Cette réduction douce favorise une croissance de particules métalliques relativement lente. En milieu basique, un glycolate (CH<sub>3</sub>-CO-CO-CH<sub>3</sub>) est formé par la réaction (67). Les glycolates sont des ligands qui vont stabiliser les nanoparticules ainsi produites et qui s'adsorbent préférentiellement sur certaines facettes du platine. Ainsi, certaines orientations cristallines du platine sont favorisées [229]. Pour cette méthode de dépôt, l'éthylène glycol va donc agir à la fois comme agent réducteur et stabilisant des nanoparticules de Pt.



Le support (A6SS100), dispersé dans 4 ml d'eau par sonication (Bandelin Ultrasonic Homogenizer HD 2200, 60 W (30 % valeur de la valeur maximale)), a ensuite été ajouté et le pH a été ramené à 2 par addition de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Cette étape permet de passer sous le point isoélectrique (pzc) du dioxyde d'étain pour former des groupements de surfaces chargés positivement, ce qui favorise l'adsorption des nanoparticules de platine.

La dispersion a été laissée sous agitation magnétique pendant 3 heures à température ambiante avant filtration et lavage à l'eau. La poudre résultante a été calcinée à  $160^\circ \text{C}$  sous air pendant 2 h.

Les nanoparticules de Pt ainsi formées semblent se connecter et s'agencer sur la surface du support sous forme de filaments. Leurs tailles, mesurée à partir des images MET, sont homogènes avec des diamètres compris entre 2 et 3 nm, voir **Figure 63**. A notre connaissance, c'est la première fois que ce genre d'arrangement de nanoparticules de Pt a été observé (il faut toutefois noter que par manque de temps cette analyse MET n'a pas pu être reproduite). L'analyse DRX confirme la présence de Pt métallique cristallin, voir **Figure 64**, avec la présence d'un pic à  $39^\circ$ , correspondant à l'orientation cristalline (111) du platine, et d'un pic à  $46^\circ$  correspondant à l'orientation cristalline (200).

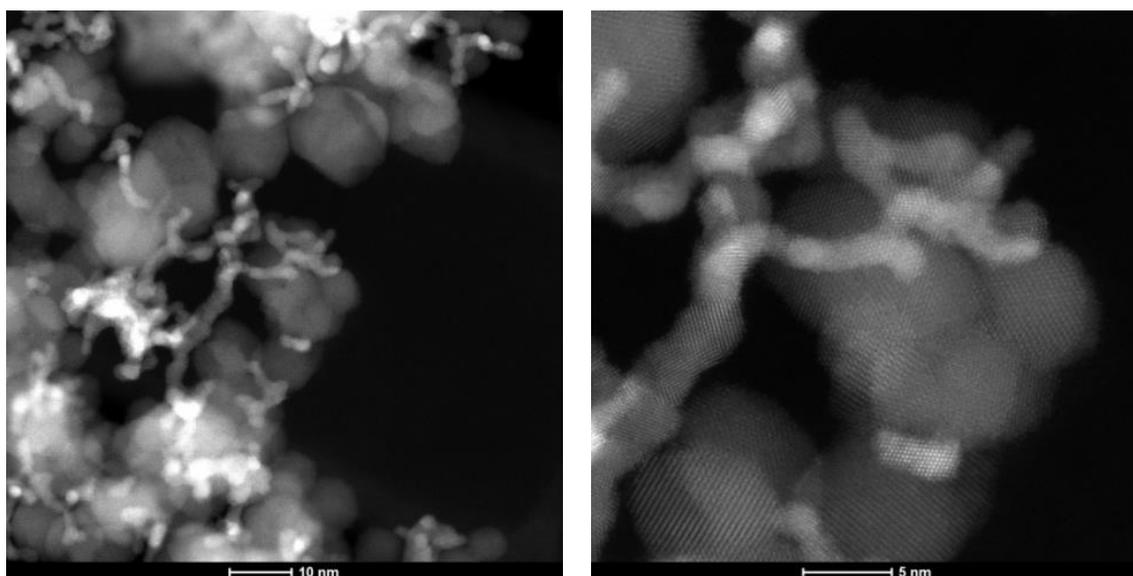


Figure 63: Images MET de Pt/A6SS100 obtenues à partir de la méthode EG

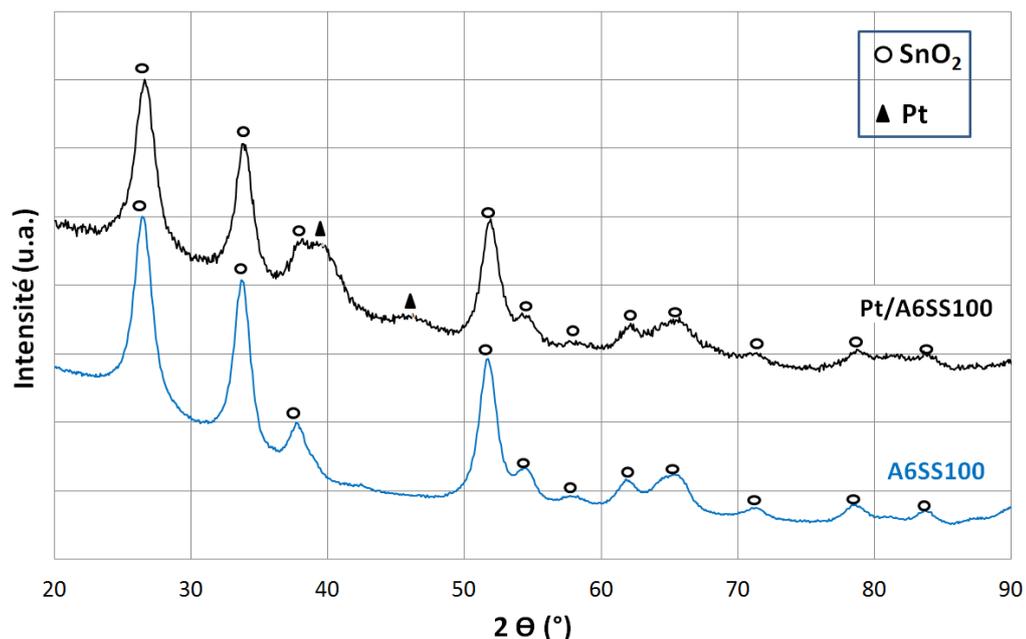


Figure 64: Diagrammes DRX de A6SS100 (bas) et de Pt/A6SS100 obtenus à partir de la méthode EG (haut)

La charge de platine de l'électrocatalyseur obtenu a été estimée à 21 % massique par spectroscopie d'absorption atomique (caractérisation réalisée au LEPMI).

## I.2. METHODE IMPREGNATION/REDUCTION (A)

La méthode A est basée sur l'imprégnation d'un sel de platine ;  $H_2PtCl_6$ ,  $6H_2O$  sur la surface du support. Le matériau support a d'abord été dispersé dans 4 ml d'eau par sonication.  $H_2PtCl_6$ ,  $6H_2O$  a été dissout dans 10 ml d'eau, puis ajouté à la dispersion du support. La dispersion a été chauffée à 60 ° C sous agitation magnétique jusqu'à évaporation totale du solvant (l'eau). La poudre résultante a été calcinée à 350 ° C sous air pendant 1 h pour former un oxyde de platine et éliminer les éventuels composés organiques restants. La poudre est ensuite lavée à l'eau déionisée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'ions  $Cl^-$  dans les eaux de lavage (les ions  $Cl^-$  passés dans le filtrat ont été détectés par la formation d'un précipité  $AgCl$  avec l'ajout d'une solution de nitrate d'argent).

Après imprégnation, le sel de platine doit être réduit. Deux moyens de réduction ont été mis en œuvre : calcination sous atmosphère réductrice ( $H_2/N_2$ ) et irradiation U.V. (300 W pendant 1, 3 ou 5 heures par une lampe Hg). Yang et al. ont montré que l'oxyde de platine pouvait être réduit sous irradiation U.V. suite à la génération de paires électrons-trous [209].

L'effet sur la structure et la morphologie des nanoparticules de Pt obtenues par ces deux voies de réduction a été étudié et comparé. Ensuite, différentes associations et combinaisons de ces deux moyens de réduction ont été réalisées. Pour finir l'effet d'un traitement thermique sous air (atmosphère oxydante) sur les électrocatalyseurs Pt/A6SS100, préalablement réduits, est discuté.

Le **Tableau 12** présente les séquences des différents traitements associés aux échantillons.

A-1 a été réduit par traitement thermique sous atmosphère réductrice.

Les échantillons A-2 à A-4 ont été réduits par irradiation UV avec différentes durées.

A-5 et A-6 proviennent de combinaison de moyens de réductions : irradiation UV + calcinations sous atmosphère réductrice (1h ou 3h).

Enfin un traitement sous atmosphère oxydante a été appliqué après irradiation UV (A-7) et après irradiation UV et calcination sous H<sub>2</sub> (A-8).

La charge en platine de l'électrocatalyseur A-3 a été quantifiée par spectroscopie d'absorption atomique à 19 % massique (LEPMI). Etant donné que le platine est déjà fixé sur la surface de l'aérogel avant l'étape de réduction, nous supposons que tous les échantillons provenant de la méthode A sont aussi chargés à 19 % massique.

Tableau 12: Voies de réduction et traitements thermiques appliqués aux électrocatalyseurs Pt/A6SS100 provenant de la méthode A

| Echantillons | Voies de réduction et traitements thermiques |                            |                 |
|--------------|--|----------------------------|-----------------|
|              | Irradiation UV                               | Calcination                | Recuit          |
| A-1          |  | H <sub>2</sub> (200°C, 3h) |                 |
| A-2          | 300W, 1h                                     |                            |                 |
| A-3          | 300W, 3h                                     |                            |                 |
| A-4          | 300W, 5h                                     |                            |                 |
| A-5          | 300W, 3h                                     | H <sub>2</sub> (200°C, 1h) |                 |
| A-6          | 300W, 3h                                     | H <sub>2</sub> (200°C, 3h) |                 |
| A-7          | 300W, 3h                                     | Air (400°C, 2h)            |                 |
| A-8          | 300W, 3h                                     | H <sub>2</sub> (200°C, 3h) | Air (400°C, 2h) |

La **Figure 65** compile les diagrammes DRX de ces échantillons.

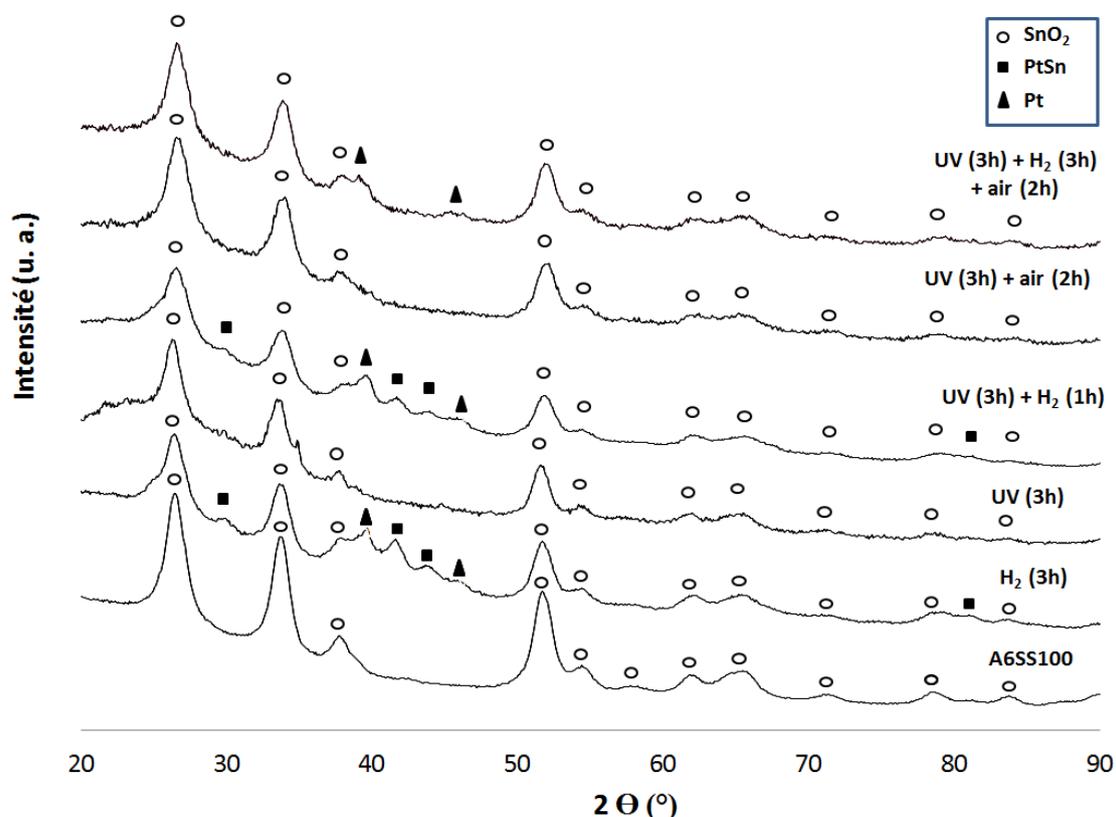


Figure 65: Diagrammes DRX de A6SS100 (l'aérogel SnO<sub>2</sub>: Sb (10 %at.)) et des électrocatalyseurs Pt/A6SS100 provenant de la méthode A ayant subies différentes voies de réduction et traitements thermiques

### I.2.1. REDUCTION SOUS ATMOSPHERE REDUCTRICE - A1

L'échantillon A-1 a été réduit par une calcination sous atmosphère réductrice pendant 3 heures à 200 ° C. Cette température a été choisie de sorte à éviter la fusion de l'étain métallique ( $T_{\text{fusion de Sn}} = 231 \text{ ° C}$ ) qui pourrait être présent suite à une éventuelle réduction de SnO<sub>2</sub>.

L'échantillon A-1 présente les pics Pt (111) et Pt (200) caractéristiques du platine métallique et, les pics caractéristiques d'un composé intermétallique entre le platine et l'étain, comme déjà reporté par Kamiuchi et al. [149], voir **Figure 65**. Les auteurs ont attribué la présence de ce composé à une réduction de la phase d'oxyde d'étain. Ils ont également observé une structure coeur-coquille, avec Pt au cœur et Sn en surface, résultant de la séparation de l'atome de Sn du composé intermétallique. Cette structure coeur-coquille n'a pas pu être

observée sur nos images MET, voir **Figure 66**. Ces images montrent des nanoparticules de Pt bien cristallisées avec leurs plans cristallins.

Les nanoparticules de platine se sont avérées être de taille inhomogène avec des particules relativement grosses de diamètre environ 6 à 7 nm, et d'autres plus petites de diamètre (1 à 2 nm).

La répartition des nanoparticules de Pt en surface n'est également pas homogène et des agglomérats apparaissent à certains endroits. L'échantillon A-1 ne semble donc pas adapté à l'application.

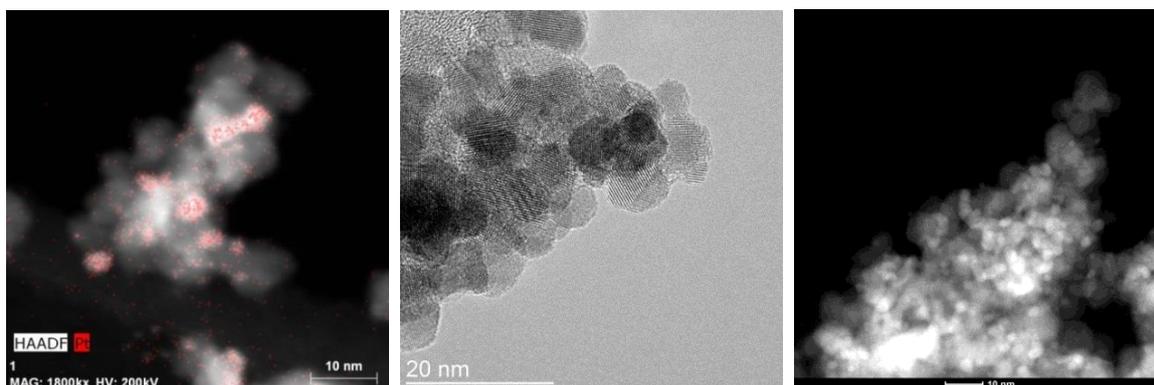


Figure 66: Images MET de Pt/A6SS100 provenant de la méthode A après réduction sous atmosphère réductrice ( $H_2$ , 200 °C, 3h), ie A-1

Une déformation de la maille du platine a récemment été observée pour la première fois par Daio et al., voir **Figure 67** [150]. Les auteurs ont montré que cette contrainte à l'interface Pt/ $SnO_2$  peut se propager jusqu'aux atomes de platine présents dans le volume et en surface des nanoparticules de platine et ainsi modifier leur structure, impactant alors leur activité catalytique. Par conséquent l'utilisation de  $SnO_2$  comme support peut potentiellement améliorer l'activité catalytique du Pt par rapport au Pt déposé sur la surface de noirs de carbone. Cette observation met en évidence les fortes interactions qui pourraient exister entre le Pt et  $SnO_2$ , bien connues sous le nom de « interaction forte métal support » ((Strong Metal Support Interaction SMSI). Toutefois, ce résultat doit être interprété prudemment étant donné que les observations sont réalisées sur des images en 2D représentant des objets en 3D.

La **Figure 68** pourrait montrer le même type de déformation de la maille du Pt (indiquée par une flèche blanche) à proximité de l'interface entre  $SnO_2$  et les nanoparticules de Pt.

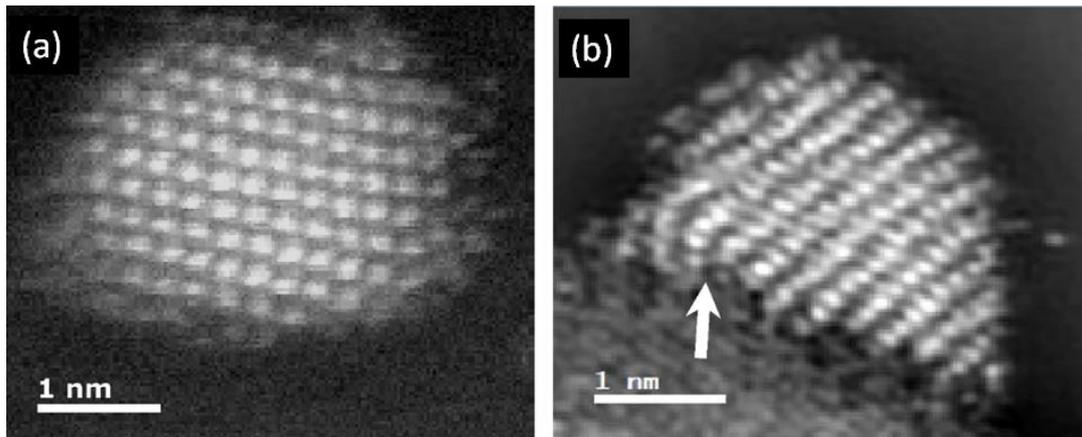


Figure 67: Images STEM-HAADF de (a) Pt/C et (b) Pt/SnO<sub>2</sub> obtenues par Daio et al [150]

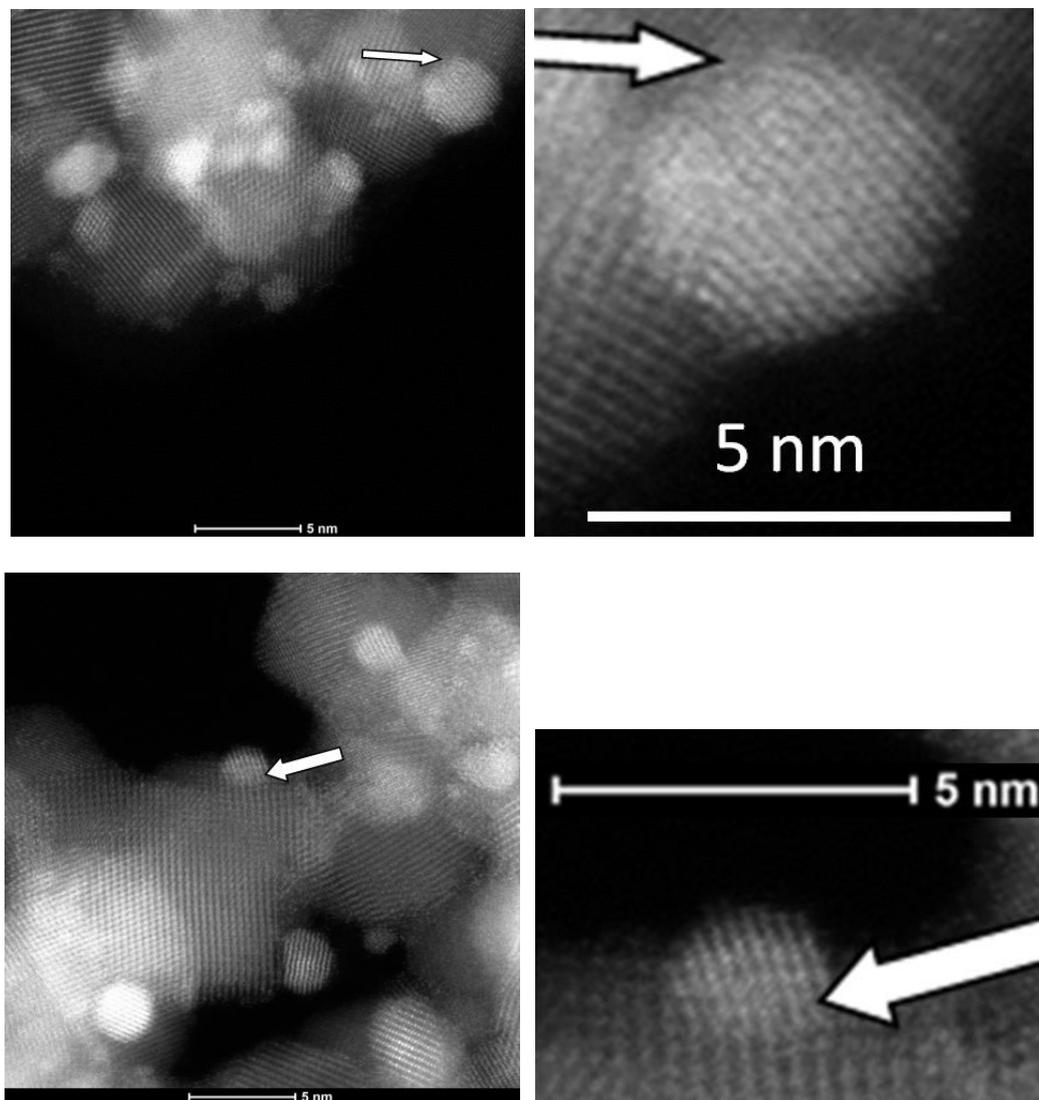


Figure 68: Déformation de la maille de platine observée sur les images MET de Pt/A6SS100 provenant de la méthode A après réduction sous atmosphère réductrice (H<sub>2</sub>, 200 °C, 3h), ie A-1,

### I.2.2. REDUCTION SOUS RAYONNEMENT ULTRA-VIOLET- A2 → A4

Les échantillons A-2 à A-4 ont été réduits par irradiation UV pendant respectivement 1 h, 3h et 5h. Le platine peut être réduit par cette méthode en raison des paires électrons-trous photo-générés sous irradiation de l'oxyde [230].

Quelle que soit la durée d'irradiation, aucun pic caractéristique du Pt n'a pu être détecté par DRX (**Figure 65**). Cela peut être expliqué par le fait que soit les nanoparticules de Pt sont trop petites pour être détectées, soit le Pt n'est pas suffisamment cristallin.

Des nanoparticules de Pt ont cependant été observées par MET. Elles sont même parfaitement réparties sur la surface du support (**Figure 69**). L'analyse MET (HRTEM et HAADF / STEM) de A-3 montre une dispersion particulièrement bonne avec des tailles de particules d'environ 2-3 nm.

Aucune influence du temps d'irradiation UV sur la taille des nanoparticules de platine (A-2, A-3 et A-4) ne peut être clairement observée sur les images MET, voir **Figure 70**. Une durée de 3h d'irradiation a alors été arbitrairement choisie pour la suite de l'étude, et les combinaisons de traitements thermiques.

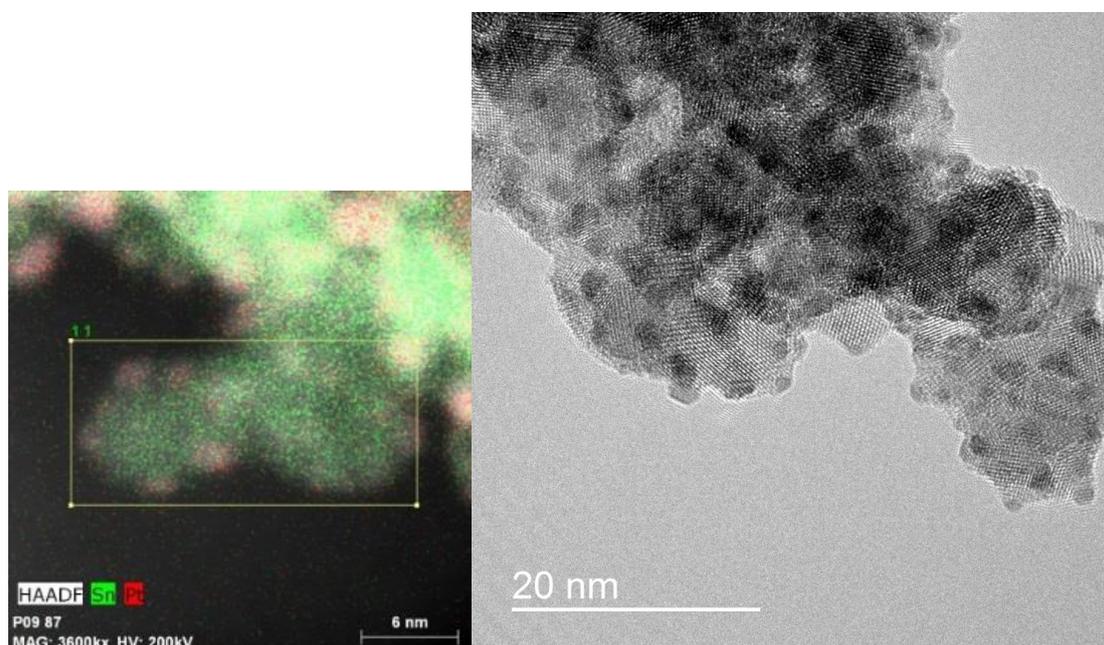


Figure 69: Images MET (HRTEM et HAADF / STEM) de Pt/A6SS100 provenant de la méthode A après réduction sous irradiation UV pendant 3 h, ie A-3

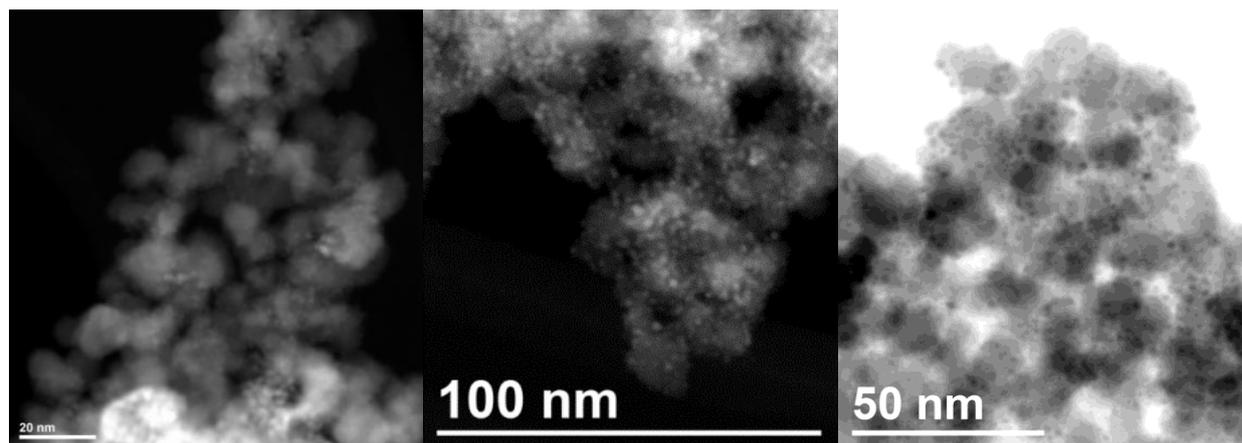


Figure 70: Images MET de Pt/A6SS100 provenant de la méthode A après réduction sous irradiation UV pendant (a) 1 h, (b) 3 h et (c) 5 h

Pour résumer cette première partie, nous avons montré que la réduction sous atmosphère réductrice à 200 °C conduit à de relativement grosses nanoparticules de Pt (6-7 nm), réparties de façon inhomogène. De plus ces particules ne sont pas composées seulement de Pt métallique, mais aussi d'un composé intermétallique entre le platine et l'étain, PtSn selon Kamiuchi et al. [149].

Au contraire, la réduction sous irradiation UV permet d'obtenir de petites nanoparticules de Pt (environ 2-3 nm) parfaitement bien dispersées sur la surface de A6SS100 mais vraisemblablement amorphes.

Aucun de ces deux traitements ne donnent satisfaction, à la fois vis-à-vis de la taille des particules et de leur répartition à la surface du support. Afin de faire grossir un peu les nanoparticules de Pt résultantes de l'irradiation UV et éventuellement de compléter leur réduction, une étape de traitement thermique a été ajoutée.

### I.2.3. IRRADIATION UV SUIVIE DE TRAITEMENTS THERMIQUES- A5 → A8

Une calcination a d'abord été réalisée sous atmosphère réductrice (échantillons A-5 et A6) puis sous atmosphère oxydante (échantillon A-7). L'influence du type d'atmosphère sur la structure et la morphologie des nanoparticules de Pt est discutée dans cette partie.

L'addition d'une étape de calcination sous H<sub>2</sub>, à 200 °C pendant 1 h, après irradiation UV (échantillon A-5) conduit à la présence de Pt métallique et du même composé intermétallique qu'après réduction simple sous hydrogène (A-1) (Figure 65). Les nanoparticules de Pt sont bien dispersées à la surface de A6SS100 mais leurs tailles ne sont pas homogènes. Des particules d'environ 3 nm ont été observées par MET, tandis que

d'autres particules font moins de 1 nm de diamètre, voir **Figure 71**. La présence des petites particules de moins d'un nanomètre, non observées après irradiation UV, est probablement le résultat de la réduction de molécules de précurseur toujours adsorbé à la surface de A6SS100 et n'ayant pas été réduites par les traitements précédents.

Ceci indique clairement que la réduction en deux étapes influe à la fois sur la structure et sur la morphologie des particules de Pt. Les nanoparticules de Pt sont en effet plus petites qu'après une unique réduction sous H<sub>2</sub> (échantillon A-1) et sont plus cristallines qu'après une unique réduction par irradiation UV (échantillon A-3).

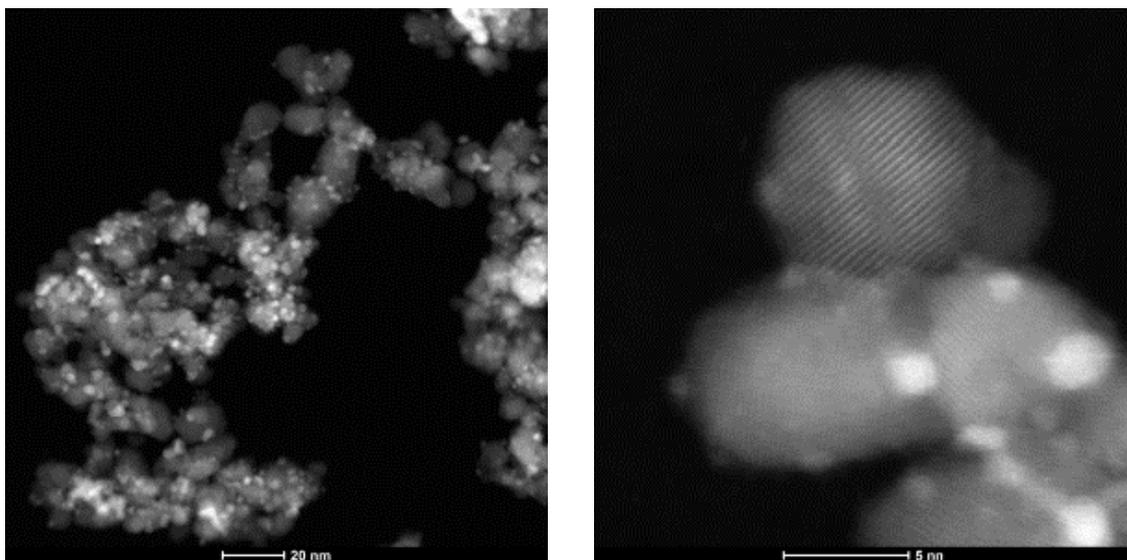


Figure 71: Images MET de Pt/A6SS100 provenant de la méthode A après réduction sous irradiation UV (300 W, 3 h) + calcination sous atmosphère réductrice (H<sub>2</sub>, 200 °C, 1 h), ie A-5

Pour éviter la formation du composé intermétallique, un traitement thermique sous atmosphère oxydante a été réalisé à 400 °C. La température a été limitée à 400°C de sorte à préserver la texture du support (préalablement calciné à 600 °C lors sa cristallisation) i.e. éviter une chute trop importante de surface spécifique et une modification de la porosité. Avec l'ajout d'une calcination sous atmosphère oxydante après réduction par irradiation UV (échantillon A-7), aucun pic caractéristique du Pt n'a été détecté par DRX, voir **Figure 65**. La présence de nanoparticules a cependant bien été observée sur les images MET, avec des tailles de particules comparables à celles observées après irradiation UV + calcination sous H<sub>2</sub> (échantillon A-5), voir la **Figure 72**. Ces résultats indiquent que, alors que l'effet sur la taille des particules est similaire à celui d'une calcination sous hydrogène, le traitement thermique sous air n'est pas permis de cristalliser les nanoparticules de Pt.

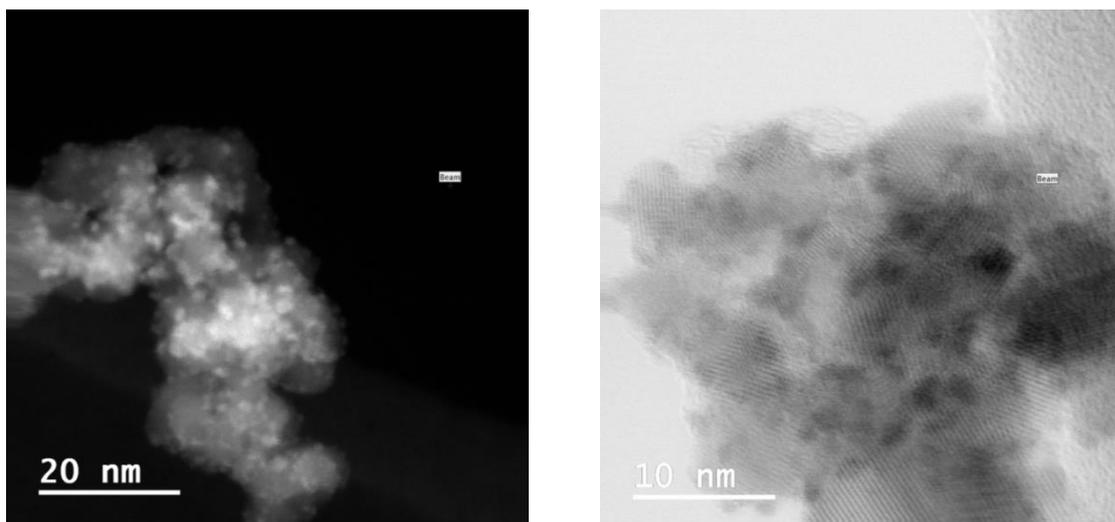


Figure 72: Images MET de Pt/A6SS100 provenant de la méthode A après réduction sous irradiation UV (300 W, 3 h) + calcination sous atmosphère oxydante (air, 400 °C, 2 h), ie A-7

La calcination sous atmosphère réductrice permet d'entrevoir un potentiel intéressant. Les nanoparticules de Pt sont bien cristallisées et très bien réparties à la surface de A6SS100, avec des tailles de 1 à 3 nm. Cependant, la présence du composé intermétallique PtSn peut limiter l'activité catalytique du platine, et pose donc problème. Afin de réoxyder et de séparer les phases Pt et Sn, un traitement thermique supplémentaire (recuit), sous atmosphère oxydante à 400 °C pendant 2 h, a été ajoutée (à A-5). Après recuit sous air, l'échantillon A-8 présente uniquement les pics caractéristiques du Pt métallique sur les diagrammes DRX, voir **Figure 65**. De plus aucune différence significative sur la taille des particules de Pt n'a été observée comparé aux échantillons A-5 et A-7 (voir **Figure 73**).

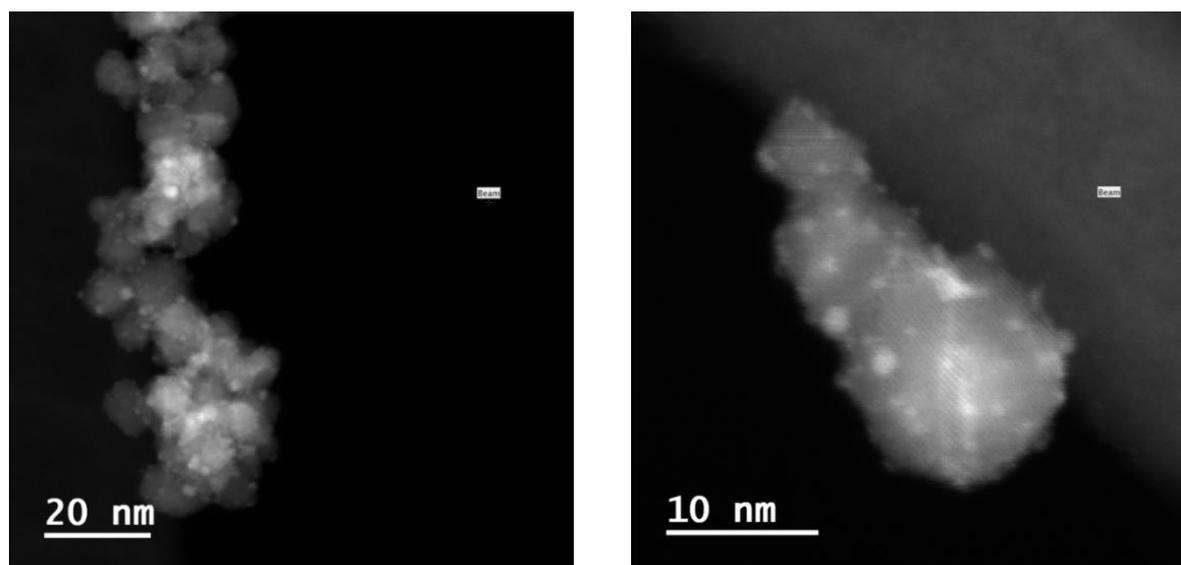


Figure 73: Images MET de Pt/A6SS100 provenant de la méthode A après réduction sous irradiation UV (300 W, 3 h) + calcination sous atmosphère réductrice (H<sub>2</sub>, 200 °C, 1h) + recuit sous atmosphère oxydante (air, 400 °C, 2 h), ie A-8

Pour conclure, d'un point de vue structural et morphologique, cette méthode a permis de démontrer la forte influence que peuvent avoir différents traitements thermiques sur les nanoparticules de Pt.

Finalement un electrocatalyseur qui semble bien adapté a pu être obtenu en appliquant simultanément une irradiation sous UV, une calcination sous atmosphère réductrice et un recuit sous atmosphère oxydante (l'échantillon A-8).

Il faut aussi noter que nous avons observé ce qui semblerait être des contraintes au niveau de la maille du Pt à l'interface SnO<sub>2</sub> / Pt. Cette dernière observation a été attribuée aux fortes interactions entre Pt et SnO<sub>2</sub> et va en faveur de la théorie, parfois contestée, d'une interaction forte métal-support (SMSI, Strong Metal Support Interaction).

### I.3. METHODE IMPREGNATION/REDUCTION BIS (B)

La méthode A impliquait que, pendant l'étape d'imprégnation du sel de platine, le solvant était constamment en train de s'évaporer. Autrement dit le pH ne cessait de diminuer. Dans le cas de la méthode B, aussi basée sur l'imprégnation du sel de platine H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, 6H<sub>2</sub>O, le pH a été ajusté et maintenu dans un solvant éthanol/eau (80 : 20). Le support a été dispersé dans 4 ml d'eau par sonication (Bandelin sonoplus, 30 % valeur de la valeur maximale). H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, 6H<sub>2</sub>O a été dissout dans un mélange de 160 ml de H<sub>2</sub>O et 40 ml de EtOH, puis ajouté à la dispersion du support. Le pH a été ajusté à 2,8, 3,8 et 4,8 par addition de quantités correspondantes de NaOH ou de HCl. La dispersion a été laissée sous agitation magnétique pendant 24 heures à température ambiante avant filtration et lavage à l'eau. La poudre résultante a été calcinée à 350 ° C sous air pendant 1 h. La réduction de l'oxyde de platine a été réalisée par les même moyens que pour la méthode A : par irradiation UV ou par calcination sous atmosphère réductrice.

La **Figure 74** présente les diagrammes DRX des électrocatalyseurs Pt/A6SS100, pour lesquels l'imprégnation s'est produite pour un pH de 3.8, avant et après réduction par calcination sous H<sub>2</sub>. Le diagramme du support seul (A6SS100) a aussi été représenté à titre de comparaison. Les pics caractéristiques du platine métallique (111), (200), (220) et (311) sont observés avant et après réduction. Ces pics sont plus intenses et les largeurs à mis hauteurs plus petites après réduction. Cela montre clairement qu'une calcination sous atmosphère réductrice à 200 °C pendant 3 h augmente la taille des cristallites de platine. Cela est confirmé par la comparaison des images MEB avant calcination, voir **Figure 75**, avec les images MET après calcination sous atmosphère réductrice, voir **Figure 76 c**. Les particules de Pt sont plutôt bien réparties sur la surface du support mais ont des diamètres de plusieurs

dizaines de nanomètre après calcination, ce qui est beaucoup trop gros pour l'application visée.

Contrairement au cas de la méthode A, où les particules ne dépassaient pas 10 nm, aucun pic caractéristique du composé intermétallique PtSn n'a été détecté. La formation de ce composé semble donc être influencée par la taille des nanoparticules de platine.

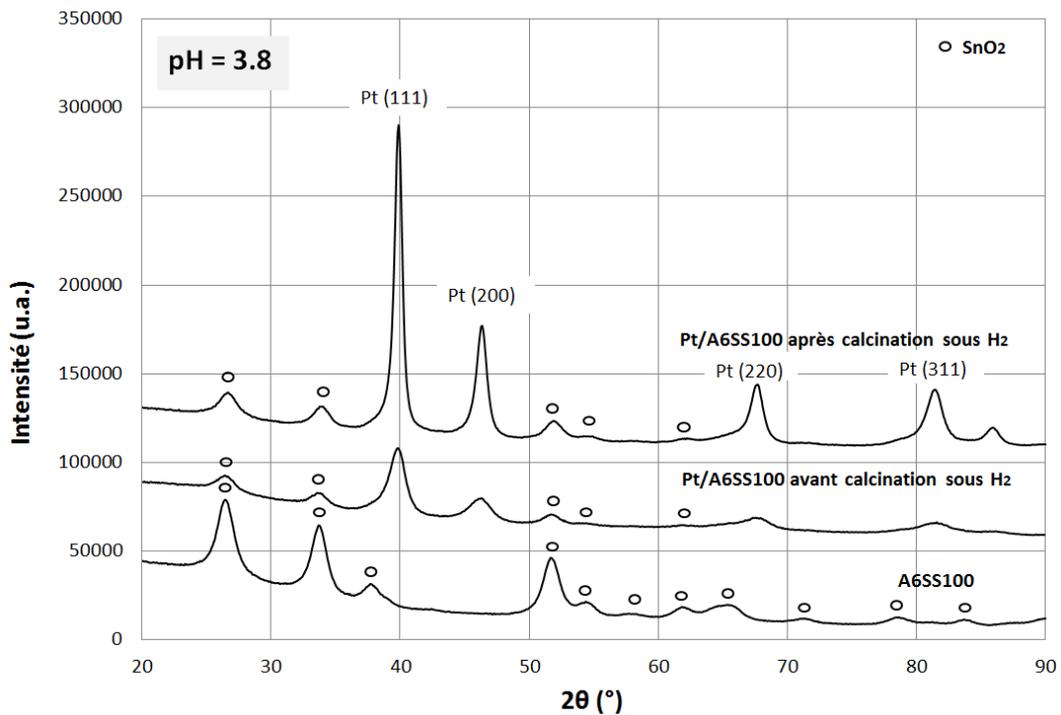


Figure 74: Diagrammes DRX de l'aérogel A6SS100, de Pt/A6SS100 avant calcination sous  $H_2$  et de Pt/A6SS100 après calcination sous  $H_2$

En faisant varier le pH d'imprégnation, des différences au niveau des tailles des particules de Pt et de leurs répartitions sur la surface du support peuvent être observées avant toute étape de réduction, voir **Figure 75**. Lorsque le pH d'imprégnation augmente jusqu'à 4.8, les particules de Pt sont moins bien réparties et plus grosses. A un pH d'imprégnation de 2.8, malgré une bonne distribution sur la surface du support, certaines nanoparticules, pouvant avoir un diamètre supérieur à 100 nm, sont observées. Cela est confirmé après une réduction sous atmosphère réductrice, où les nanoparticules de platine ont un diamètre environ 2 fois supérieur pour un pH d'imprégnation de 2.8 que pour un pH de 3.8, voir **Figure 75 (b) et (c)**.

La **Figure 76** montre aussi les images MET obtenues après irradiation UV **(a)** et après réduction sous atmosphère réductrice **(b)** pour une imprégnation à un pH de 2.8. Ces images montrent qu'une réduction sous atmosphère réductrice augmente significativement la taille

des particules de platine comparé à une réduction sous irradiation UV. Le diamètre des particules de platine est environ deux fois plus grand dans le cas d'une réduction sous atmosphère réductrice et peut atteindre des valeurs d'environ 150 nm.

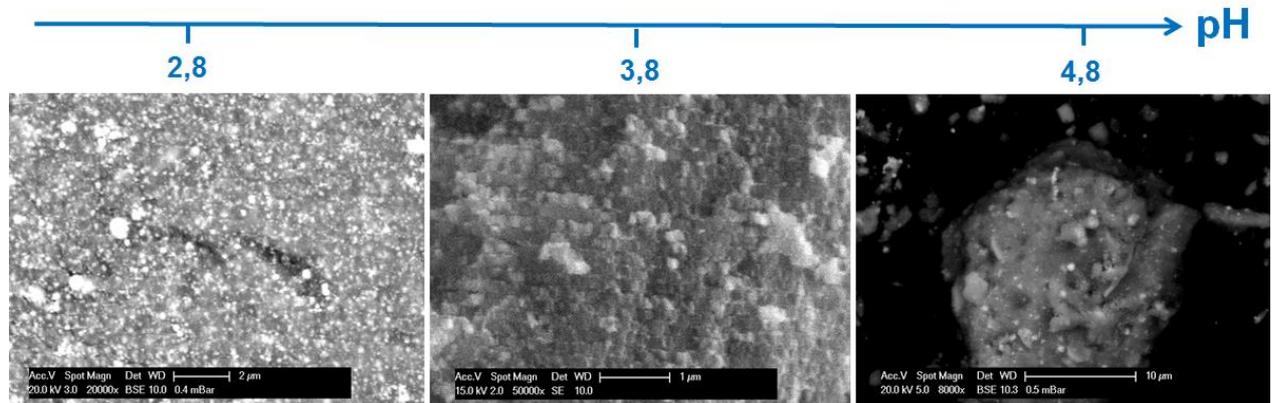


Figure 75: Images MEB de Pt/A6SS100 obtenues à partir de la méthode B pour pH = 2,8, 3,8 et 4,8

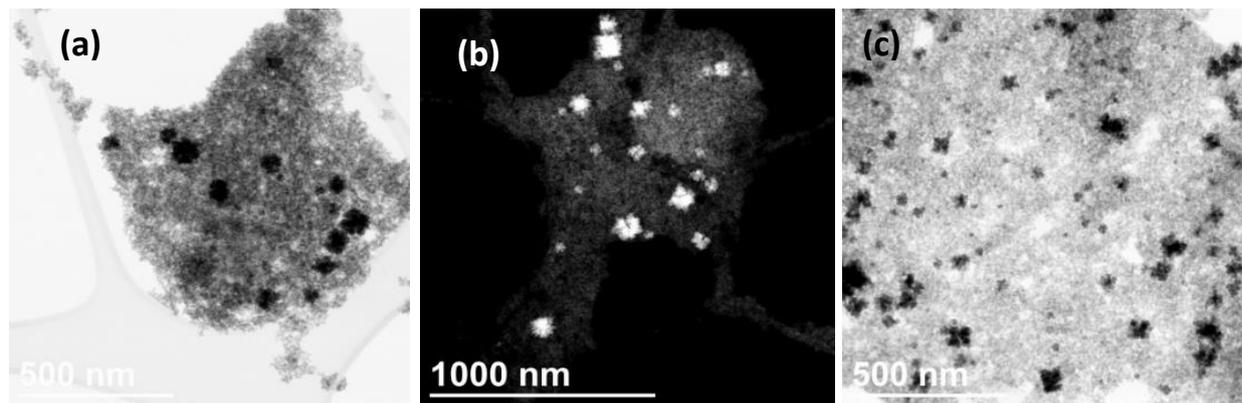


Figure 76: Images MET de Pt/A6SS100 obtenues à partir de la méthode B. (a) Imprégnation à pH = 2,8 et réduit par irradiation UV, (b) Imprégnation à pH = 2,8 et réduit par recuit sous atmosphère réductrice et (c) Imprégnation à pH = 3,8 et réduit par recuit sous atmosphère réductrice

#### I.4. CONCLUSION

Dans cette partie, trois méthodes différentes de dépôt de nanoparticules de platine sur la surface de l'aérogel SnO<sub>2</sub>: Sb (10 %at.) ont été testées et comparées. Toutes utilisent le même sel de platine comme précurseur, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, 6 H<sub>2</sub>O.

La méthode EG, assez répandue dans la littérature, est basée sur une réduction chimique par l'intermédiaire d'éthylène glycol. Contrairement aux autres méthodes, les nanoparticules de platine sont ici d'abord formées et réduites avant d'être déposées sur le support. Les

nanoparticules de platine obtenues s'arrangent sous forme de filaments sur la surface de l'aérogel SnO<sub>2</sub>: Sb (10 %at.). Leur taille est de l'ordre de 2-3 nm et seul du platine métallique a pu être détecté par DRX.

La méthode A, est basée sur l'imprégnation du sel de platine sans contrôle du pH. Celui-ci diminue donc continuellement au cours de l'imprégnation. Des résultats variés ont été obtenus en fonction du mode de réduction, irradiation UV ou calcination sous atmosphère réductrice.

Une simple réduction sous atmosphère réductrice (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) conduit à des tailles de particules trop importantes ainsi qu'à la présence d'un composé intermétallique PtSn.

Les meilleurs résultats en termes de taille de particules et de distribution de ces particules sur la surface du support ont été obtenus après irradiation UV. Une étape de calcination supplémentaire sous atmosphère réductrice est cependant nécessaire à la détection du platine par DRX. Elle conduit néanmoins à la formation du même composé intermétallique qu'après réduction simple sous hydrogène. Celui-ci peut toutefois être éliminé par recuit sous air. Notons qu'une simple calcination sous air n'a pas permis de détecter de Pt par DRX. Quel que soit le type d'atmosphère, la distribution des nanoparticules reste bonne et leurs tailles toujours dans la gamme ciblée.

Une observation remarquable a été faite sur l'échantillon provenant de la méthode A ayant été réduit au moyen d'un traitement thermique sous atmosphère réductrice. Certaines des images MET montrent ce qui semblerait être une distorsion de la maille du platine au niveau de l'interface avec le support. Cette distorsion pourrait provenir d'une interaction forte entre le platine et le support, connue sous le nom de SMSI. Cette étude serait alors la deuxième à observer ce phénomène après celle menée récemment par Daio et al. [150].

Le contrôle du pH lors de l'imprégnation du sel de platine (méthode B) n'apporte aucune amélioration. Quel que soit le pH, des nanoparticules de platine de diamètre pouvant atteindre 50 nm ont été observées sur la surface du support. Ce diamètre est largement supérieur aux objectifs de 3-4 nm.

## II. MESURES SUR ELECTRODE A DISQUE TOURNANT : PERFORMANCES ET DURABILITE DES ELECTROCATALYSEURS

Il s'agit maintenant de mettre en relation les propriétés physico-chimiques venant d'être traitées avec les propriétés électrochimiques, caractérisées sur électrode à disque tournant. Seuls les catalyseurs issus des méthodes EG et A ont été testés, la méthode B n'étant de toute évidence pas adaptée. Ces analyses ont permis de sélectionner la méthode de dépôt de nanoparticules de platine la plus efficace. La durabilité de l'électrocatalyseur résultant a été testée en appliquant des tests de vieillissement accéléré.

L'effet de la nature chimique du dopant sur les performances des électrocatalyseurs sera ensuite étudié après dépôt de nanoparticules sur des supports dopés niobium ou tantale.

### II.1. INFLUENCE DE LA METHODE DE DEPOT (EG vs A)

Cette étude a été menée sur un unique support : A6SS100.

#### II.1.1. MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE DU PLATINE

---

Les surfaces électrochimiques actives ( $S_{Pt}$ ) des électrocatalyseurs sont calculées à partir de la région de désorption de l'hydrogène sous potentiel ( $H_{upd}$ ) des courbes de voltammétrie cyclique obtenues en électrolyte saturé en argon.

##### METHODE EG

---

La **Figure 77** présente les courbes de voltammétrie cyclique sous Ar des électrocatalyseurs Pt/A6SS100 obtenus par la méthode EG et de la référence TEC10E40E. Une solution 0.1 M de  $H_2SO_4$  a été utilisée comme électrolyte.

Les formes des courbes correspondant à la région de désorption des hydrogènes sous potentiels ( $H_{upd}$ ) sont légèrement différentes lorsque l'on compare ces deux électrocatalyseurs. Dans le cas du TEC10E40E, deux pics sont présent à 0.17 V et 0.24 V vs ENH. Comme nous l'avons vu au chapitre 2 *II.1.3.1 Calcul de la surface spécifique du platine (SPt)*, ce premier pic correspond à la désorption des hydrogènes sur les facettes (110) du platine, tandis que le deuxième pic correspond à la désorption sur les facettes (100). Pour l'électrocatalyseur Pt/A6SS100, trois pics sont observés à 0.15 V, 0.22 V et 0.28 V vs. ENH., le deuxième étant de très faible intensité. Ce décalage des pics représentant les facettes (100)

et (110) par rapport à l'électrocatalyseur de référence est vraisemblablement un effet lié à la nature chimique du support.

A noter que comme observé lors des analyses DRX, les orientations cristallines (111) et (200) sont aussi présentes.

Le pic correspondant à la réduction des oxydes de surface apparaît à plus haut potentiel dans le cas de l'électrocatalyseur Pt/A6SS100 (0.75 V vs. ENH contre 0.68 V vs. ENH pour le TEC10E40E). Cela suggère que le diamètre des nanoparticules de platine est plus grand pour Pt/A6SS100 que pour le TEC10E40E, comme montré au chapitre 2, *II.1.3.1 Calcul de la surface spécifique du platine (SPt)*.

Le calcul des surfaces électrochimiques actives ( $S_{Pt}$ ) de l'électrocatalyseur Pt/A6SS100 conduit à une valeur relativement élevée,  $32 \text{ m}^2 \cdot \text{g}_{Pt}^{-1}$ . Elles restent tout de même plus de deux fois inférieure à celle de l'échantillon TEC10E40E ( $72 \text{ m}^2 \cdot \text{g}_{Pt}^{-1}$ ).

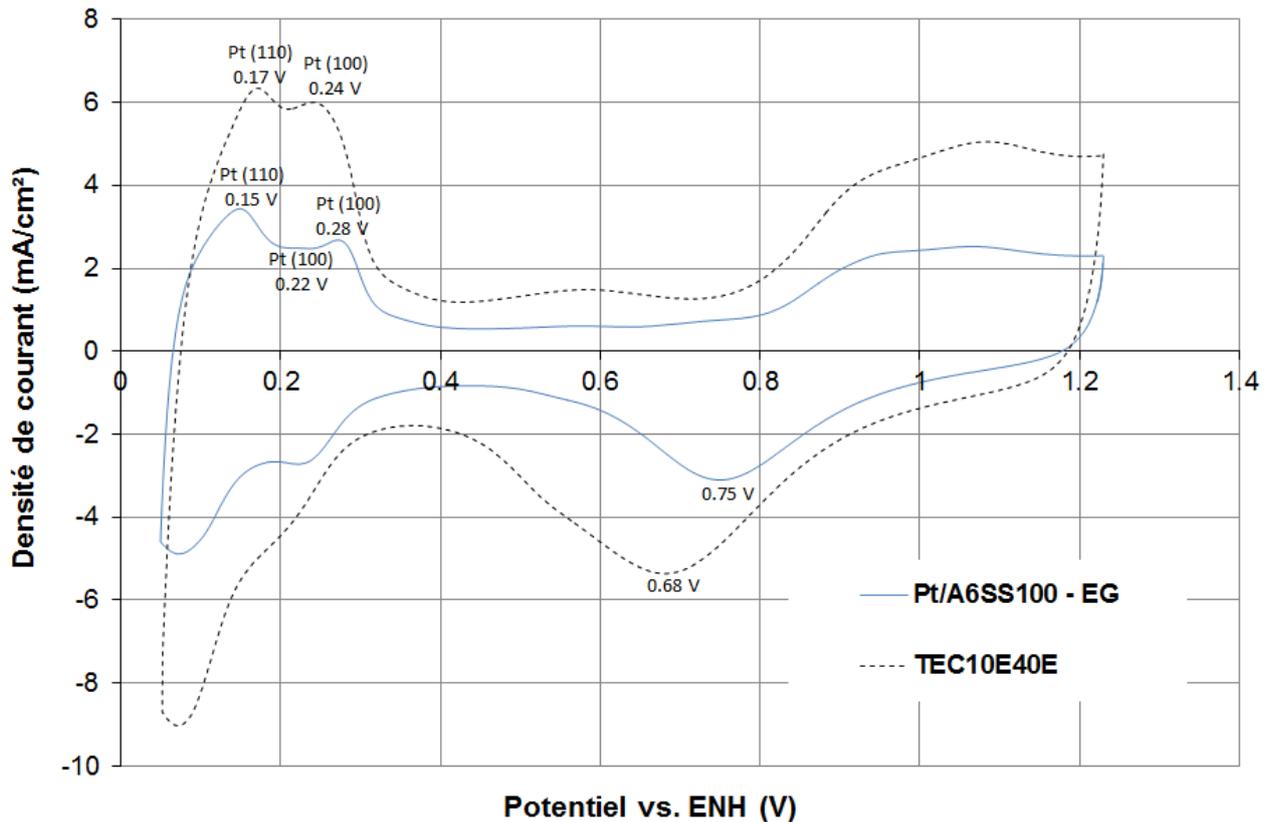


Figure 77: Courbes de voltammétrie cyclique sous argon des électrocatalyseurs Pt/A6SS100 provenant de la méthode EG et TEC10E40E. Une solution 0.1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a été utilisée comme électrolyte

## METHODE A

La **Figure 78** montre les courbes de voltammétrie cyclique des électrocatalyseurs Pt/A6SS100 obtenus par la méthode A. Ces électrocatalyseurs ont tous subi une première étape de réduction par irradiation UV. L'effet d'une calcination sous atmosphère réductrice ou oxydante sur la structure et la morphologie des électrocatalyseurs a été étudié.

Après réduction par irradiation UV (échantillon A-3) la surface électrochimique active est très faible ( $S_{Pt} = 6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}_{Pt}^{-1}$ ). Ceci est cohérent avec les observations DRX (**Figure 65**), où aucun pic caractéristique du Pt n'a pu être détecté. Ces résultats confirment qu'une irradiation UV à 300 W pendant 3 h n'est pas suffisante pour permettre une réduction complète du platine.

L'étape de calcination sous atmosphère oxydante après irradiation UV (échantillon A-7) fournit une valeur élevée de surface électrochimique active avec  $45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}_{Pt}^{-1}$ .

En remplaçant cette étape de calcination par une calcination à 200 °C sous atmosphère réductrice ( $\text{H}_2/\text{N}_2$ ) (échantillons A-5 et A-6), les valeurs de surface électrochimique active ont été significativement améliorées par rapport à une irradiation seule sous U.V.. Elles sont légèrement plus grandes pour un temps de calcination long :  $14,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}_{Pt}^{-1}$  contre  $13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}_{Pt}^{-1}$  respectivement pour les électrocatalyseurs A-6 et A-5, voir la **Figure 78**. Elles restent néanmoins trois fois plus faibles que celle obtenue après calcination sous air (A-7).

Cette différence importante, assez surprenante à première vue, est probablement la conséquence de la présence du composé intermétallique PtSn observé après calcination sous  $\text{H}_2$ , qui n'est pas ou est très peu électrochimiquement actif.

Pour éliminer le composé intermétallique, une étape supplémentaire de recuit sous atmosphère oxydante a été proposée. L'échantillon A-8 obtenu ne possède plus aucune activité électrochimique. En se reportant aux résultats de structure et de morphologie cet électrocatalyseur paraissait pourtant bien adapté (détection de Pt métallique par DRX et bonne dispersion des nanoparticules de Pt observée par MET). Cette perte d'activité est peut-être due à la ré-oxydation de l'étain présent dans le composé intermétallique autour des nanoparticules de platine. L'oxyde d'étain ainsi formé engloberait les nanoparticules de platine et verrouillerait ainsi tout accès au catalyseur.

Finalement l'électrocatalyseur A-7 (irradiation sous UV + calcination sous atmosphère oxydante) est le seul échantillon de la méthode A montrant une valeur de surface électrochimique active plus grande que l'électrocatalyseur provenant de la méthode EG (respectivement  $45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}_{Pt}^{-1}$  et  $32 \text{ m}^2 \cdot \text{g}_{Pt}^{-1}$ ).

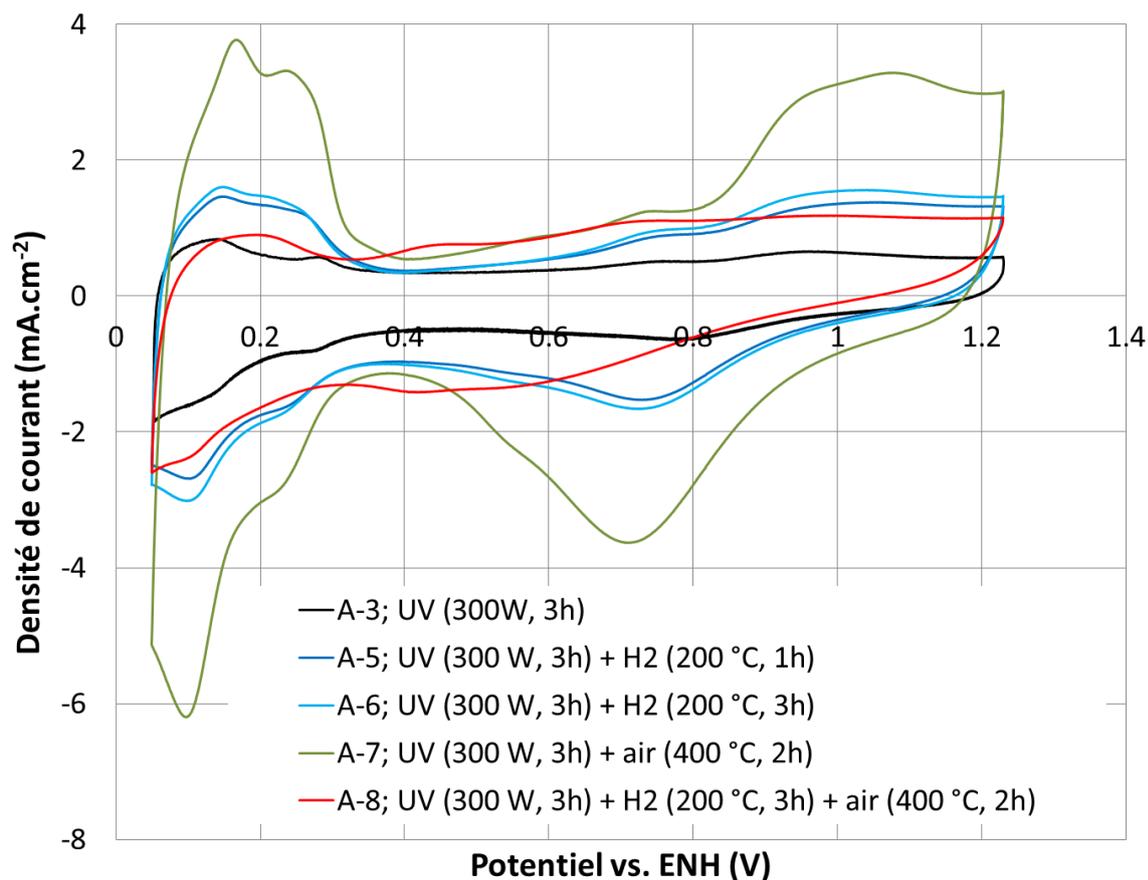


Figure 78: Courbes de voltammétrie cyclique sous argon des électrocatalyseurs Pt/A6SS100 provenant de la méthode A. Une solution 0.1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a été utilisée comme électrolyte

### II.1.2. MESURE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE POUR LA REACTION DE REDUCTION DE L'OXYGENE

Bien que la surface électrochimique active soit une propriété importante pour les électrocatalyseurs, c'est la valeur d'activité massique qui détermine réellement l'efficacité d'un électrocatalyseur. Cette propriété est corrélée avec la surface électrochimique active, mais peut dépendre aussi d'autres paramètres, tels que la cristallinité du catalyseur, la nature chimique du support ou être corrélée à la taille des particules de façon différente que la surface électrochimique active.

Les activités catalytiques massiques pour la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) ont été calculées à partir des courbes de polarisation en balayage de potentiel positif obtenues en électrolyte saturé en oxygène. La méthode Koutecky-Levich (Cf Chapitre 2, II.1.3.2. *Calcul des activités catalytiques massiques*) a été appliquée à un potentiel de 0,893 V vs. ENH pour quatre vitesses de rotation de l'électrode de travail (400 rpm, 900 rpm, 1600 rpm et 2500 rpm).

## METHODE EG

La **Figure 79** montre les courbes de voltammétrie cyclique en balayage de potentiel positif obtenues en électrolyte saturé en oxygène pour les 4 vitesses de rotation de l'électrode de travail. Toutes ces courbes présentent un palier de courant de diffusion limite, à partir de potentiels inférieurs à 0.7 V vs. ENH, directement proportionnel à la vitesse de rotation de l'électrode de travail.

Comme le montre la **Figure 80**, les courbes Koutecky-Levich, représentant l'inverse de la densité de courant (mesurée à 0893 V vs. ENH sur les courbes de la **Figure 79**) en fonction de l'inverse de la racine carrée de la vitesse de rotation, sont parfaitement linéaires. Ceci est une bonne indication de la fiabilité des mesures.

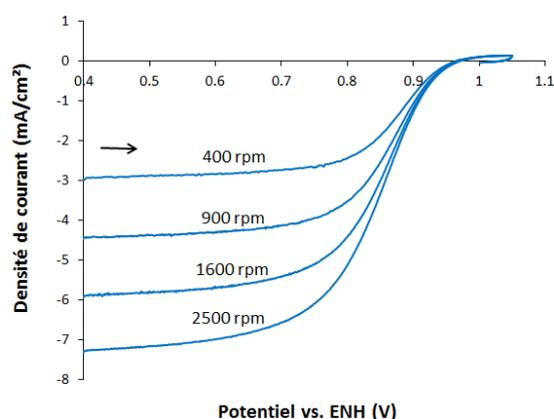


Figure 79: Courbes de voltammétrie cyclique en balayage de potentiel positif en électrolyte saturé en oxygène des electrocatalyseurs Pt/A6SS100 provenant de la méthode EG. Une solution 0.1 M de  $H_2SO_4$  a été utilisée comme électrolyte

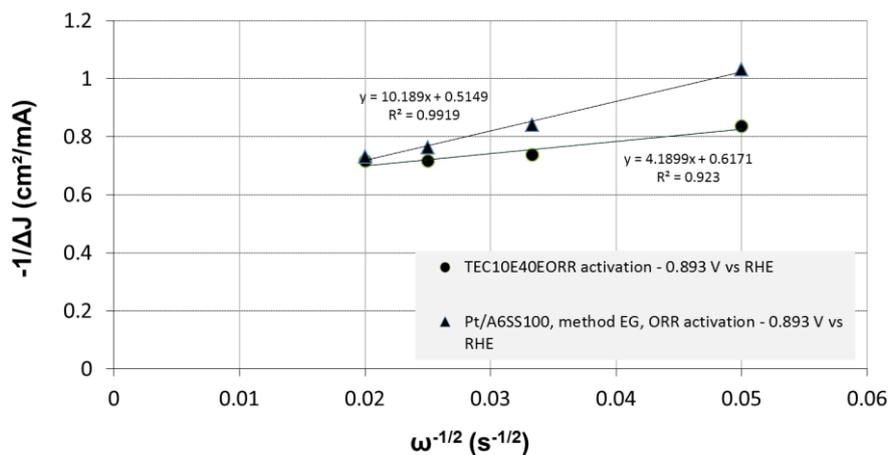


Figure 80: Droites de Koutecky-Levich pour Pt/A6SS100 provenant de la méthode EG et pour TEC10E40E

Tableau 13: Valeurs de  $S_{Pt}$  et d'activités massiques pour l'ORR

| Echantillons | Voies de réduction et traitements thermiques                 | $S_{Pt}$<br>( $m^2 \cdot g_{Pt}^{-1}$ ) | $I_s$ (ORR) @<br>0.893 V vs ENH<br>( $mA \cdot mg_{Pt}^{-1}$ ) |
|--------------|--|---|--|
| TEC10E40E    | -  | 72                                      | 27   |
| A-3          | UV (300W, 3h)  | 6                                       | -  |
| A-5          | UV (300W, 3h) + H <sub>2</sub> (200°C, 1h)                   | 13                                      | 14   |
| A-6          | UV (300W, 3h) + H <sub>2</sub> (200°C, 3h)                   | 14.5                                    | 22   |
| A-7          | UV (300W, 3h) + air (400°C, 2h)                              | 45                                      | 21   |
| A-8          | UV (300W, 3h) + H <sub>2</sub> (200°C, 3h) + air (400°C, 2h) | -                                       | -  |
| EG           | Ethylène glycol  | 32                                      | 32   |

Il est remarquable de noter que l'électrocatalyseur Pt/A6SS100 préparé par la méthode EG montre une activité massique ORR plus élevée que celle de l'électrocatalyseur de référence avec des valeurs de respectivement  $32 \text{ mA} \cdot \text{mg}_{Pt}^{-1}$  et  $27 \text{ mA} \cdot \text{mg}_{Pt}^{-1}$ , voir **Tableau 13**. Ces valeurs peuvent paraître surprenantes, compte tenu du fait que le TEC10E40E possédait une surface électrochimique active plus élevées d'un facteur supérieur à 2. De plus TEC10E40E est composé d'un support en noir de carbone très peu graphité, et est donc particulièrement adapté pour fournir une grande activité catalytique.

Le groupe de Kakinuma a déjà reporté des activités catalytiques massiques pour l'ORR plus élevées en utilisant le dioxyde d'étain plutôt que le noir de carbone comme support de catalyseur [138, 148]. Il s'agit là peut-être d'une nouvelle manifestation de l'effet SMSI déjà mentionné précédemment avec les observations MET, où ces fortes interactions ont conduit à la formation de distorsions de la maille de Pt (**Figure 68**).

La taille des nanoparticules de platine, plus petite dans le cas du TEC10E40E, et leurs orientations cristallines peuvent aussi expliquer en partie ces valeurs d'activités massiques.

Cependant ces conclusions doivent être nuancées. Pour ces analyses en électrode à disque tournant, la charge en platine sur la surface de l'électrode de platine a été fixée à  $60 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  pour tous les échantillons. Or le dioxyde d'étain possède une densité « bulk » plus de deux fois supérieure à celle du noir de carbone. La couche catalytique déposée sur l'électrode de travail est donc plus épaisse dans le cas du TEC10E40E. Cela peut induire des difficultés de

diffusion de l'oxygène et d'accessibilité à la globalité des nanoparticules de platine. Les valeurs d'activité catalytique du TEC10E40E ont donc pu être sous-estimées.

Les performances du TEC10E40E peuvent paraître faibles. Les caractérisations électrochimiques du TEC10E40E et de Pt/A6SS100 ont aussi été réalisées par le LEPMI (Laboratoire d'Electrochimie et physicochimie des matériaux et des interfaces) dans les mêmes conditions au LEPMI. Les valeurs d'activité catalytiques massiques obtenues sont de 51 mA/g<sub>Pt</sub> et 57 mA/g<sub>Pt</sub> respectivement pour TEC10E40E et Pt/A6SS100. Ces deux valeurs sont plus élevées que celles que nous avons pu obtenir, mais les rapports [(activité catalytiques massiques de Pt/A6SS100) / (activité catalytiques massiques TEC10E40E)] sont similaires. Cela confirme nos conclusions.

#### METHODE A

---

Les électrocatalyseurs Pt/A6SS100 synthétisés par la méthode A montrent des activités catalytiques massiques pour l'ORR variées, voir **Tableau 13**.

En accord avec les mesures de voltammétrie cyclique sous Ar, les échantillons A-3 et A-8 présentent des zones H<sub>UPD</sub> peu marquées rendant impossible le calcul des surfaces électrochimiques actives.

Une réduction U.V. seule est insuffisante pour activer le platine. Une post calcination s'est montrée efficace pour augmenter S<sub>Pt</sub>. Il en va de même l'activité massique vis-à-vis de l'ORR. Ainsi les deux échantillons obtenus après calcination sous atmosphère réductrice ou sous atmosphère oxydante, A6 et A7, montrent une activité catalytique massique similaire, respectivement 22 mA. mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> et 21 mA. mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>.

Malgré sa surface électrochimique active élevée, l'échantillon ayant subi une calcination sous atmosphère oxydante (A-7) montre une activité catalytique massique de seulement 21 mA. mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>, ce qui est légèrement inférieure à celle obtenue après calcination sous atmosphère réductrice (A-6). Cela peut être interprété en tenant compte que la réaction de réduction d'oxygène demande une énergie d'activation plus élevée que l'adsorption / désorption de l'hydrogène sous potentiel. Le recuit sous air a permis vraisemblablement d'augmenter le taux de cristallinité de Pt suffisamment pour permettre l'H<sub>upd</sub>, mais pas assez pour catalyser la réaction de réduction d'oxygène. D'ailleurs aucun pic caractéristique du Pt n'a pu être observé sur les diagrammes DRX, voir **Figure 65**.

Comme on pouvait s'y attendre après les mesures de surface électrochimique active, en ajoutant une étape supplémentaire de recuit sous atmosphère oxydante (échantillon A-8), aucune activité catalytique pour la réaction de réduction de l'oxygène n'a pu être obtenue.

Pour résumer, de nombreux électrocatalyseurs Pt/A6SS100 ont été caractérisés sur électrode à disque tournant. La surface électrochimique active ( $S_{Pt}$ ) la plus élevée a été obtenue pour l'échantillon A-7 (irradiation UV + calcination sous atmosphère oxydante) alors que la plus grande activité catalytique massique pour la réduction de l'oxygène a été obtenue pour Pt/A6SS100 synthétisé par la méthode EG. Cette activité est même encore plus élevée que celle de l'électrocatalyseur commercial à base de carbone (TEC10E40E) pris comme référence.

## II.2. DURABILITE DE L'ELECTROCATALYSEUR PT/A6SS100 OBTENU PAR LA METHODE EG

L'électrocatalyseur Pt/A6SS100 obtenu à partir de la méthode EG a présenté de bonnes performances en début de vie, supérieures même à celles de la référence TEC10E40E. L'objectif principal de cette étude est d'augmenter la durée de vie des PEMFCs. Il est donc maintenant important d'obtenir des informations sur la durabilité de cet électrocatalyseur.

La durabilité de l'électrocatalyseur Pt/A6SS100 a été testée à 80 °C (température de fonctionnement des PEMFCs). Notre cellule RDE n'étant pas équipée pour monter en température, les tests de vieillissement accéléré (AST, pour accelerated Stress Test) ont été réalisés par le Laboratoire Electrochimie et physicochimie des matériaux et des interfaces (LEPMI) à Grenoble.

L'AST et les caractérisations électrochimiques (voltamétries cycliques en électrolyte saturé en argon et courbes de polarisation ORR) ont été réalisés dans deux cellules électrochimiques distinctes. Cette procédure a permis de déterminer la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène sans interférence défavorable d'éventuels ions métalliques pouvant être libérés au cours de l'AST [231]. La composition chimique de l'électrolyte n'a pas été modifiée dans la cellule AST, mais remplacée par de l'électrolyte frais pour chaque caractérisation intermédiaire. Pour des raisons de reproductibilité, les mesures ont été effectuées trois fois sur chaque électrocatalyseur.

Le cycle de vieillissement est composé de 5000 cycles entre 1 et 1.5 V vs. ENH. Les courbes de voltamétrie cyclique en électrolyte saturé en argon et en oxygène ont été enregistrées après 500, 2000 et 5000 cycles, voir **Figure 81**. A titre de comparaison, la durabilité de l'électrocatalyseur TEC10E40E a aussi été testée dans les mêmes conditions.

Dans le cas de TEC10E40E, les courants nécessaires pour l'adsorption et la désorption des  $H_{UPD}$  et pour la formation de PtO diminuent drastiquement après 2000 cycles. Cela traduit directement par une perte de la surface électrochimique active. Le courant de

pseudocapacitance reste quant à lui inchangé pendant les cycles AST. Cela suggère que les particules de platine se sont détachées du support en carbone [110].

Après 5000 cycles, 75% de la surface active initiale du platine a été perdue dans le cas de l'électrocatalyseur TEC10E40E, alors que seulement 33% a été perdue pour Pt/A6SS100.

Cette perte de surface électrochimique active se traduit directement sur les courbes de polarisation ORR par un décalage des courbes vers des potentiels plus bas ainsi que par une diminution du courant limite de diffusion. Cela implique une limitation des cinétiques de réduction de l' $O_2$  à la surface du Pt ainsi qu'un nombre d'électrons participant à l'ORR plus faible [232, 233].

Ces observations ont aussi été faites dans le cas de l'électrocatalyseur Pt/A6SS100 mais de façon beaucoup moins importante.

Par conséquent, malgré une valeur de surface électrochimique active inférieure en début de la vie, Pt/A6SS100 est plus robuste dans des conditions expérimentales critiques pour les supports de carbone.

Cette robustesse se retrouve aussi pour l'activité catalytique. En effet, après 5000 cycles l'activité catalytique massique de l'électrocatalyseur TEC10E40E a perdu 70 % de sa valeur initiale, alors que celle de Pt/A6SS100 a augmenté de 25 %. Finalement après 5000 cycles l'activité catalytique massique de Pt/A6SS100 devient 3 fois supérieure à celle de TEC10E40E.

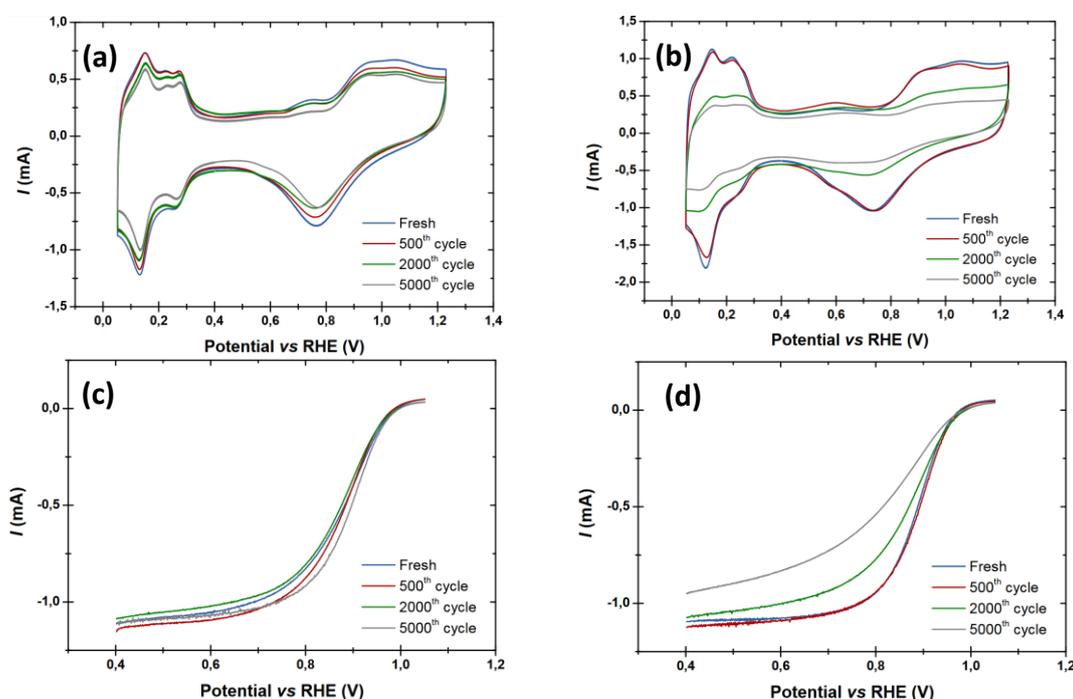


Figure 81: Voltamétrie cyclique sous électrolyte saturée en argon (a et b) et en oxygène en balayage positif (c et d) pendant les tests de vieillissement accéléré, composés de 5000 cycles entre 1 et 1.5 V vs. ENH à 80 °C, pour Pt/A6SS100 (a et c) et pour le TEC10E40E (b et d) - (Mesures LEPMI)

### II.3. INFLUENCE DU DOPANT

Nous venons de voir que l'électrocatalyseur Pt/A6SS100 provenant de la méthode EG possède la meilleure activité catalytique massique pour la réaction de réduction de l'oxygène. De plus, pour cette méthode, les nanoparticules de platine sont d'abord formées puis déposées sur la surface du support (cf *I.1. Voie polyol (Méthode EG)*). Cette méthode de dépôt devrait permettre d'obtenir des nanoparticules de même taille quel que soit le support utilisé. Les propriétés électrochimiques du catalyseur ne dépendront donc pas de la taille des particules mais uniquement des propriétés physico-chimiques du support ainsi que des interactions support/catalyseur. A ce titre, la méthode EG est la plus adaptée pour comparer et évaluer l'influence du support de catalyseur, dans notre cas du dopant, sur les propriétés électrochimiques des électrocatalyseurs.

Des dépôts de nanoparticules de platine sur la surface de supports dopés Nb ou Ta (A6SN100, A6ST100) ont été réalisés par la méthode EG. Les propriétés électrochimiques des électrocatalyseurs résultants ont été comparées à celle de Pt/A6SS100.

L'échantillon A6ST075 présente une morphologie unique, avec la présence de nombreux bâtonnets au sein du réseau de nanoparticules qui contraste avec la morphologie composée de nanoparticules agglomérées composant tous les autres échantillons (voir *Chapitre 3*). Afin d'évaluer l'influence de ces bâtonnets, des dépôts de nanoparticules de platine ont aussi été effectués sur la surface de A6ST075.

A noter que, dû à un problème d'approvisionnement du précurseur d'isopropoxyde de tantale, les résultats obtenus sur Pt/A6ST100 et sur Pt/A6ST075 n'ont pas pu être reproduits et n'ont été effectués que sur un échantillon.

Bien qu'il puisse exister un effet du dopant sur l'état de surface du matériau support, la charge en platine a été supposée être la même pour tous les échantillons, à savoir 21 % massique.

#### II.3.1. MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE DU PLATINE

---

La **Figure 82** présente les courbes de voltamétrie cyclique obtenues pour Pt/A6SN100, Pt/A6ST100 et Pt/A6ST075 comparées à celle obtenue précédemment pour Pt/A6SS100, en électrolyte saturé en argon.

Une première observation est que l'électrocatalyseur Pt/A6SN100 ne possède aucune activité que ce soit pour la formation d'oxyde de platine ou pour la sorption des  $H_{UPD}$ . Il est donc inactif.

Les voltamogrammes de Pt/A6ST100, Pt/A6ST075 et Pt/A6SS100 présentent tous un pic de réduction du PtO de surface au même potentiel (environ 0.75 V vs. ENH). Cela implique que les nanoparticules de platine sont de même taille pour tous les électrocatalyseurs. Par manque de temps, des analyses de microscopie électronique à transmission n'ont cependant pas pu être réalisées pour confirmer cela.

Concernant la région correspondant à la désorption des  $H_{UPD}$ , ces trois voltamogrammes montrent la même forme. Cela traduit le fait que les orientations cristallines du platine sont les mêmes pour ces trois électrocatalyseurs.

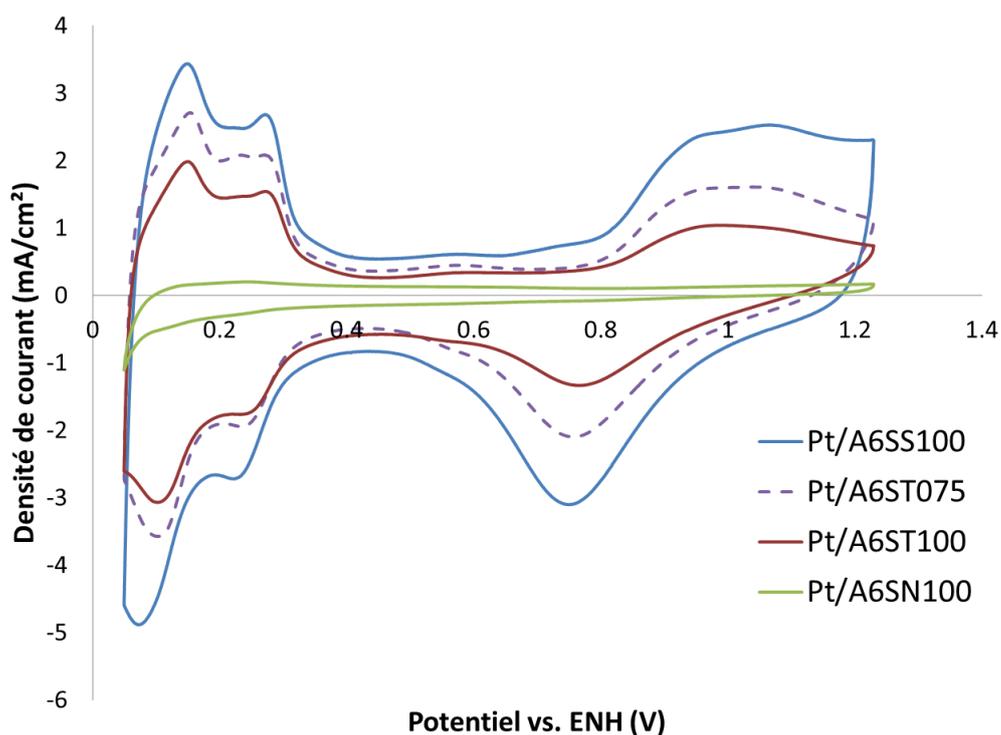


Figure 82: Courbes de voltammétrie cyclique sous argon des électrocatalyseurs Pt/A6SS100, Pt/A6ST075, Pt/A6ST100 et Pt/A6SN100 provenant de la méthode EG. Une solution 0.1 M de  $H_2SO_4$  a été utilisée comme électrolyte

Les aires sous les courbes correspondantes à la région  $H_{UPD}$  sont cependant différentes. La surface électrochimique active ( $S_{Pt}$ ) et donc l'accessibilité du platine est différente. Les valeurs de  $S_{Pt}$  sont récapitulées dans le **Tableau 14**. Pour Pt/A6ST100 la valeur de  $S_{Pt}$  est de 24  $m^2/g_{Pt}$ . Cette valeur est significativement plus élevée dans le cas de Pt/A6ST075 et atteint 30.5  $m^2/g_{Pt}$ . La présence de bâtonnets permet donc vraisemblablement d'améliorer l'accessibilité du platine. Cette dernière valeur est par ailleurs très proche de celle de Pt/A6SS100 (32  $m^2/g_{Pt}$ ).

### II.3.2. MESURE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE POUR LA REACTION DE REDUCTION DE L'OXYGENE

---

Les courbes de polarisation pour l'ORR de Pt/A6SN100, Pt/A6ST100, Pt/A6ST075 et Pt/A6SS100 en balayage de potentiel positif obtenues électrolyte saturé en oxygène, pour les 4 vitesses de rotation de l'électrode de travail, sont présentées sur la **Figure 83**.

L'activité catalytique pour la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) de l'électrocatalyseur Pt/A6SN100 est nulle, ce qui confirme les résultats de voltamétrie cycle en électrolyte saturée en argon.

Les électrocatalyseurs à base de SnO<sub>2</sub>: Ta présentent quant à eux une activité catalytique pour l'ORR. Là encore la présence de bâtonnets semble être bénéfique. Comme le montre le **Tableau 14**, l'activité catalytique massique pour la réaction de réduction de l'oxygène atteint des valeurs de 14.5 mA/mg<sub>Pt</sub> et 31.5 mA/mg<sub>Pt</sub> pour respectivement Pt/A6ST100 et Pt/A6ST075, soit des valeurs plus de deux fois supérieures avec la présence de bâtonnets. L'activité catalytique massique de ce dernier est alors très proche de celle de Pt/A6SS100 (32 mA/mg<sub>Pt</sub>).

Comparé à Pt/A6ST100, les courants limites de diffusion sont plus élevés pour l'électrocatalyseur Pt/A6ST075, quel que soit la vitesse de rotation de l'électrode de travail. De plus à 0.893 V vs. ENH les courbes de polarisation pour l'ORR de l'électrocatalyseur Pt/A6ST100 sont décalées vers des potentiels plus bas. Cela implique une limitation des cinétiques de réduction de l'oxygène à la surface du Pt [232, 233].

La morphologie en bâtonnet de A6ST075 semble donc particulièrement adaptée pour permettre une meilleure percolation électrique, d'où les valeurs d'activités massiques et de courants limites de diffusion largement supérieures à celles de Pt/A6ST100.

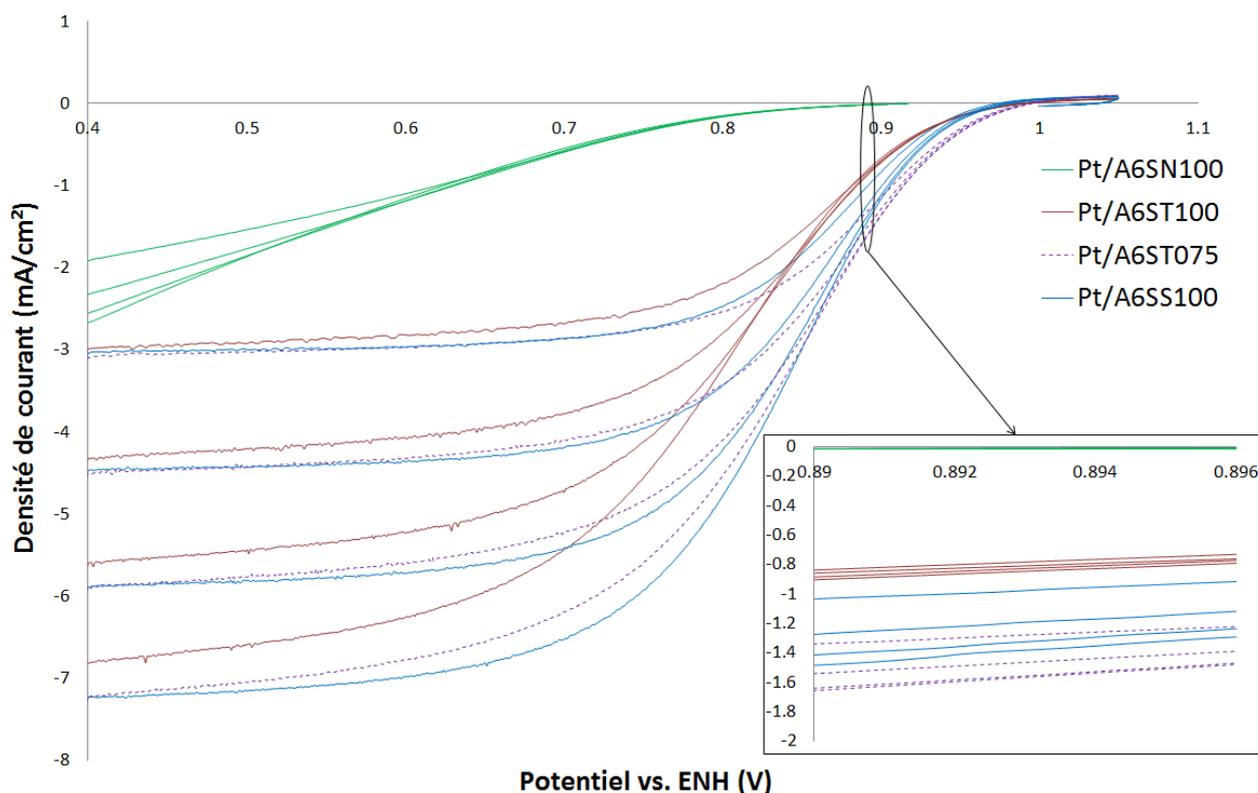


Figure 83: Courbes de voltammétrie cyclique en balayage de potentiels positif en électrolyte saturé en oxygène des électrocatalyseurs Pt/A6SS100, Pt/A6ST075, Pt/A6ST100 et Pt/A6SN100 provenant de la méthode EG. Une solution 0.1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a été utilisée comme électrolyte

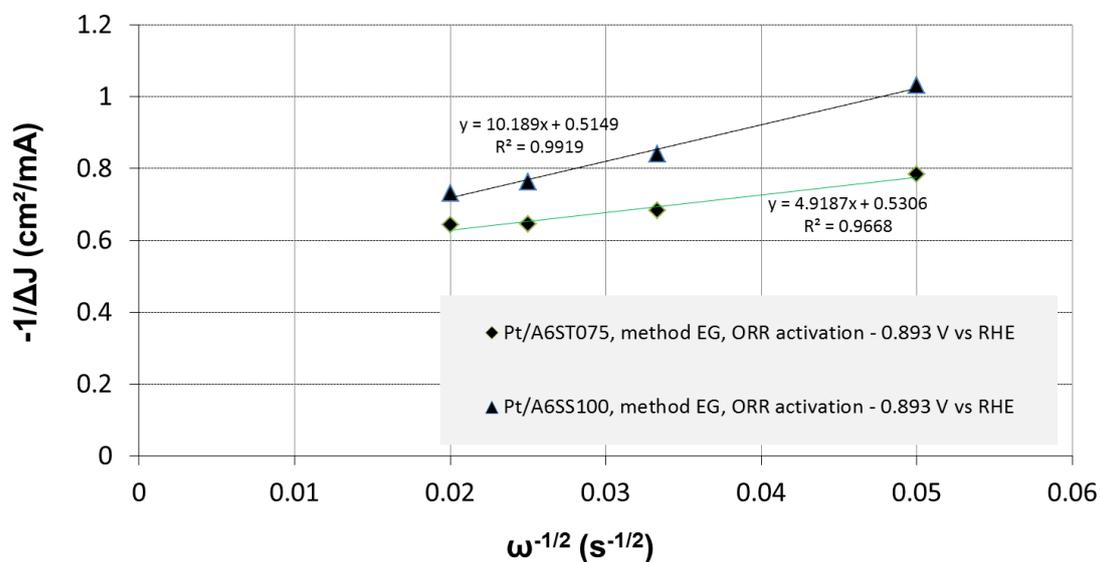


Figure 84: Droites de Koutecky-Levich pour Pt/A6SS100 et pour Pt/A6ST075

Comparé à Pt/A6SS100, les courbes de polarisation de Pt/A6ST075 sont décalées vers des densités de courant plus hautes à 0.893 V vs. ENH mais le coefficient directeur de la droite

de Koutecky-Levich est plus faible d'un facteur 2 (coefficient directeur de 10 pour Pt/A6SS100 et 5 pour Pt/A6ST075 ainsi que pour TEC10E40E), voir **Figure 84**.

Or l'électrolyte étant le même et toujours saturé en oxygène, la viscosité cinématique de la solution d'électrolyte ( $\nu$ ) et la concentration en oxygène au sein de l'électrolyte ( $C_{O_2}^b$ ) ne varient pas dans l'expression de coefficient directeur, cf équation (55) déjà mentionnée au Chapitre 2. De plus en admettant que le coefficient de diffusion de l'oxygène ne varie pas significativement d'un support à l'autre, seul le nombre d'électrons mis en jeu ( $n$ ) peut expliquer les valeurs des coefficients directeurs des droites de Koutecky-Levich obtenues. Cela implique que la réaction de réduction de l'oxygène se fait par un mécanisme à 4 électrons dans le cas de Pt/A6ST075 et par un mécanisme à 2 électrons dans le cas de Pt/A6SS100. A noter que cette interprétation est en contradiction avec certaines études suggérant que l'utilisation de dioxyde d'étain dopé antimoine comme support de catalyseur induit plutôt un mécanisme à 4 électrons [208]. Cela pourrait être vérifié avec des analyses RRDE (rotating ring-disk electrode). La réduction du peroxyde d'hydrogène, formé par ce mécanisme à 2 électrons, serait détectée au niveau de l'anneau.

Ce changement de mécanisme, s'il était vérifié, ne peut être expliqué que par les interactions platine-support, différentes selon le dopant utilisé.

$$\alpha = \frac{\nu^{\frac{1}{6}}}{0.62nFD_{O_2}^{\frac{2}{3}}C_{O_2}^b} \quad (55)$$

Tableau 14: Valeurs de  $S_{Pt}$  et d'activités massiques pour l'ORR obtenues

| Echantillons | Voies de réduction           | $S_{Pt}$<br>( $m^2 \cdot g_{Pt}^{-1}$ ) | $I_s$ (ORR) @<br>0.893 V vs ENH<br>( $mA \cdot mg_{Pt}^{-1}$ ) |
|--------------|------------------------------|---|--|
| Pt/A6SS100   | Réduction chimique (polyols) | 32                                      | 32   |
| Pt/A6SN100   | Réduction chimique (polyols) | -                                       | -  |
| Pt/A6ST100   | Réduction chimique (polyols) | 24                                      | 14.5   |
| Pt/A6ST075   | Réduction chimique (polyols) | 30.5                                    | 31.5   |

### III. CONCLUSION

Ce chapitre est basé sur les résultats de caractérisations physico-chimiques et électrochimiques des électrocatalyseurs à base de dioxyde d'étain.

Pour évaluer l'impact de l'utilisation de l'aérogel SnO<sub>2</sub>: Sb (10 %at.) sur les performances électrochimiques, il a fallu obtenir un électrocatalyseur composé de nanoparticules de platine de taille 2-3 nm distribuées de façon homogène sur la surface de l'aérogel, comme c'est le cas pour les électrocatalyseurs de référence à base de noir de carbone. Pour cela il a d'abord fallu juger de l'efficacité des méthodes de dépôt de nanoparticules de Pt et des moyens de réduction ainsi que les traitements thermiques appliqués.

L'analyse des propriétés physico-chimiques des électrocatalyseurs a ainsi permis de sélectionner deux méthodes de dépôt : la méthode EG (réduction chimique) et la méthode A (imprégnation/réduction d'un sel de platine).

Les électrocatalyseurs provenant de la méthode EG ont présenté des nanoparticules de platine cristalline de diamètre de 2-3 nm arrangées en forme de filaments.

Les électrocatalyseurs provenant de la méthode A ont présenté, après une étape d'irradiation U.V., des nanoparticules de platine de taille 2-3 nm parfaitement distribuées sur la surface du support. Cependant aucun pic caractéristique du platine cristallin n'a pu être détecté par DRX.

La réduction par traitement thermique sous atmosphère réductrice (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) a conduit à l'obtention de nanoparticules trop grosses (7-8 nm) pour l'application visée.

L'influence de traitements thermiques sous atmosphère réductrice et sous atmosphère oxydante sur la morphologie et la structure des nanoparticules de platine a alors été étudiée. Quel que soit la nature du traitement thermique post irradiation UV, peu de différence ont pu être observée en termes de taille de particule et de distribution de ces particules sur la surface du support. Les traitements thermiques jouent cependant un rôle important sur la structure des nanoparticules. Après un traitement thermique sous atmosphère réductrice, un composé intermétallique PtSn a été détecté. Ce composé semble se réoxyder après un traitement sous atmosphère oxydante, où seul du platine métallique a pu être détecté.

Les surfaces électrochimiques actives ( $S_{Pt}$ ) et les activités catalytiques massiques de ces électrocatalyseurs ont été mesurées par les analyses sur électrode à disque tournant, dont la cellule de mesure a été mise en place dans le cadre de cette thèse. Les valeurs obtenues ont été comparées à celles du TEC10E40E.

Dans le cas des électrocatalyseurs obtenus par la méthode EG, la surface électrochimique active mesurée est de  $32 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ . Cette valeur est plus de deux fois inférieure à celle mesurée pour l'électrocatalyseur TEC10E40E ( $S_{\text{Pt}} = 72 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Malgré cela, une activité massique supérieure a été mesurée pour Pt/A6SS100 avec une valeur de  $32 \text{ mA}/\text{mg}_{\text{Pt}}$  contre  $27 \text{ mA}/\text{mg}_{\text{Pt}}$  pour le TEC10E40E. Ce résultat est d'autant plus valorisable que l'électrocatalyseur de référence est à base de noir de carbone non graphité et possède donc un plus grand nombre de sites d'ancrage pour les nanoparticules de Pt. Dans la littérature, des valeurs d'activités catalytiques massiques supérieures à celle de Pt/C ont parfois été rapportées dans le cas d'électrocatalyseurs à base de dioxyde d'étain [148, 223]. Cela a été expliqué par le phénomène SMSI.

Dans le cas des électrocatalyseurs obtenus par la méthode A, une étape de réduction sous irradiation UV seule n'a pas permis d'obtenir une activité catalytique pour l'ORR. Cela est vraisemblablement dû à la mauvaise cristallinité du platine.

Bien que les meilleures surfaces électrochimiques actives aient été obtenues en ajoutant une étape de calcination sous atmosphère oxydante ( $S_{\text{Pt}} = 45 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ ), la meilleure activité catalytique massique a été obtenue après une calcination sous atmosphère réductrice ( $I_s = 21.7 \text{ mA}/\text{mg}_{\text{Pt}}$ ). Ces résultats suggèrent que malgré une meilleure disponibilité, le platine n'est pas suffisamment cristallin après une calcination sous atmosphère oxydante pour permettre une bonne activité catalytique pour la réaction de réduction de l'oxygène. Cette activité reste cependant inférieure à celles des échantillons préparés par la méthode EG ou de l'électrocatalyseur de référence (le TEC10E40E). On peut raisonnablement supposer que la raison à cela est une cristallisation du platine métallique incomplète.

L'électrocatalyseur Pt/A6SS100 obtenu par la méthode EG possède donc la meilleure activité catalytique massique pour la réaction de réduction de l'oxygène. La durabilité de cet électrocatalyseur a été évaluée par le LEPMI à Grenoble. Celle-ci a été mesurée à  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  après 5000 cycles en triangle allant de 1 à 1.5 V vs. ENH. Dans ces conditions, la durabilité de Pt/A6SS100 est largement supérieure à celle de TEC10E40E qui a perdu 70 % de la valeur initiale de son activité catalytique massique, alors que celle de Pt/A6SS100 a augmenté de 25 %.

Enfin, l'influence de la nature chimique du dopant a aussi été évaluée en déposant des nanoparticules de platine par la méthode EG sur la surface d'aérogels de dioxyde d'étain dopé au niobium ou au tantale.

L'électrocatalyseur Pt/A6SN100 (dopage au Nb) n'a présenté aucune activité électrochimique, vraisemblablement à cause de la très faible conductivité électronique de  $\text{SnO}_2$ : Nb.

Les électrocatalyseurs à base de  $\text{SnO}_2$ : Ta présentent quant à eux une activité catalytique pour la réduction de l'oxygène. Cette activité s'est avérée être impactée de façon positive par la présence de bâtonnets au sein du composé A6ST075 (7.5 % de Ta). Ainsi les activités catalytiques massique pour la réduction de l'oxygène sont respectivement de 14  $\text{mA/mg}_{\text{Pt}}$  et 31  $\text{mA/mg}_{\text{Pt}}$  pour Pt/A6ST100 et Pt/A6ST075. Cette dernière valeur est très proche de celle de l'électrocatalyseur Pt/A6SS100 et supérieure à celle de l'électrocatalyseur de référence TEC10E40E. Le matériau A6ST075 semble donc prometteur comme support de catalyseur cathodique pour PEMFC.