

---

## Amélioration des performances électrochimiques impact de la méthode de dépôt de platine

Ce chapitre est consacré à l'amélioration de l'activité catalytique des électrocatalyseurs à base d'aérogels de carbone. Pour cela, nous avons utilisé la meilleure texture d'aérogel de carbone déterminée au chapitre III (%sol=5, R/C=200). Dans ce chapitre, nous avons utilisé un ratio massique N/C (Nafion<sup>®</sup>/Carbone) de 1 dans la couche catalytique.

Les principaux leviers d'amélioration concernent la diminution de la taille et l'amélioration de la répartition des particules de platine [27], ce qui devrait permettre d'augmenter la surface de platine actif et, a priori, d'accroître les performances en pile. Dans cette optique, nous avons modifié le protocole de dépôt de platine pour cerner l'impact de chaque méthode sur les caractéristiques de nos électrocatalyseurs. Les électrocatalyseurs ainsi synthétisés ont ensuite été caractérisés sur électrode à disque tournant pour évaluer leur activité, au microscope électronique en transmission et par diffraction des rayons X pour évaluer la taille des particules déposées. Enfin, ces électrocatalyseurs ont été utilisés pour fabriquer des couches catalytiques cathodiques d'AME, caractérisés sur le banc monocellule.

### V.1. Activité catalytique et préparation des électrocatalyseurs

Nous avons vu dans le chapitre III qu'il était possible d'améliorer les performances de couches catalytiques cathodiques à base d'aérogels de carbone en modifiant l'architecture du support carboné. Cela nous a permis de réaliser des AME ayant des performances proches de celles d'un AME préparé avec un électrocatalyseur commercial en diminuant notamment les pertes diffusives. Néanmoins, pour dépasser les performances de cet AME, il est nécessaire d'améliorer l'activité catalytique de nos électrocatalyseurs à base d'aérogels de carbone soit en diminuant la taille des particules de catalyseur soit en améliorant leur répartition. En raison d'un effet de la taille des particules (« particle size effect »), aucune amélioration significative de l'activité massique des électrocatalyseurs en pile ne peut être espérée en augmentant la surface de platine actif au-delà de 90 m<sup>2</sup>/g<sub>Pt</sub> (valeur correspondant à la surface de platine actif mesurée sur des électrocatalyseurs issus de l'état de l'art à base de carbone et de platine pour des particules de 3 nm de diamètre environ) [27]. Par conséquent, le seul moyen pour ces électrocatalyseurs d'atteindre les objectifs fixés par le DOE en termes d'activité massique (0.45 A/mg<sub>Pt</sub> à 0.9 V, soit augmentation d'un facteur 3 pour l'état de l'art des électrocatalyseurs à base de carbone et platine [27]) est d'avoir de nouveaux

électrocatalyseurs plus actifs, en utilisant par exemple des alliages à base de platine. Etant donné la taille des particules de platine sur nos échantillons (4 à 10 nm) et la surface de platine actif mesurée ( $27 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ , cf. chapitre III), il existe une importante marge de progression pour nos électrocatalyseurs qui passe notamment par une diminution de la taille des particules de platine et du nombre d'agglomérats.

Le dépôt de platine se déroule généralement en deux étapes : tout d'abord le support est imprégné par des sels de platine puis ces sels sont réduits par différentes méthodes pour obtenir le platine sous sa forme métallique. Dans le cas des aérogels de carbone, l'imprégnation peut se faire lors de la préparation des gels ou après la pyrolyse. La première technique conduit à des électrocatalyseurs contenant des agglomérats de platine voire à des particules de platine recouvertes de carbone [208]. Par conséquent toutes les méthodes de dépôt de platine présentées dans ce chapitre utiliseront une imprégnation par des sels de platine sur l'aérogel de carbone pyrolysé. L'imprégnation peut être réalisée avec des sels de platine anioniques ou cationiques [52], en fonction du PZC du support (cf. chapitre II, II.1.2.2). Il a été montré par Marie et al. [212] que l'activité des électrocatalyseurs était plus élevée en utilisant des sels de platine anioniques ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) plutôt que des sels de platine cationiques ( $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ ) pour imprégner des aérogels de carbone. Malgré l'importante surface de platine actif ( $125 \text{ m}^2/\text{g}$ ) mesurée sur l'électrocatalyseur préparé avec  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ , son activité (massique et spécifique) est faible sans doute en raison de l'effet nuisible de la petite taille des particules de platine ( $\approx 1 \text{ nm}$ , « particle size effect »). Cet effet de la taille des particules est généralement attribué à l'adsorption d'espèces  $\text{OH}_{\text{ads}}$  qui bloquent l'accès aux sites actifs, ce qui réduirait l'activité de la réaction de réduction de l'oxygène [249]. Pour éviter ce problème, il aurait été possible d'augmenter la taille des particules de platine déposées en réitérant l'opération d'imprégnation/réduction mais nous n'avons pas choisi cette voie dans cette étude. Nous avons donc conservé  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  comme précurseur platinique dans toutes les méthodes testées.

Il existe différentes méthodes de réduction des sels de platine : thermique sous flux d'hydrogène chauffé ( $300^\circ\text{C}$ - $500^\circ\text{C}$ ) [250], électrochimique dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [250] ou chimique par  $\text{N}_2\text{H}_2$  [175],  $\text{NaBH}_4$  [250] ou  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  [251]. La méthode de réduction utilisée peut affecter la facette exposée à la surface de la particule de platine, la taille des particules et le degré d'oxydation du support carboné [250]. Si la réduction a lieu dans un liquide (réduction chimique par exemple), la réduction et la dissolution du précurseur platinique peuvent se

dérouler simultanément, ce qui affecte la dispersion du catalyseur [175]. La réduction sous hydrogène permet d'obtenir des particules de platine de tailles équivalentes bien réparties.

Etant donné l'impact significatif sur la taille et la répartition des particules de platine des protocoles d'imprégnation et de réduction, nous avons tenté de modifier ces deux protocoles afin d'obtenir des électrocatalyseurs plus actifs, avec une surface de platine active importante et des petites particules de platine (environ 3 nm) bien réparties [252].

## V.2. Protocoles expérimentaux

### V.2.1. Méthode de réduction chimique forcée (méthode de référence)

La méthode de dépôt de platine dite de référence a déjà été présentée en détails dans le chapitre II (II.1.2).

Cette méthode est appelée méthode de réduction chimique forcée car tout le platine présent en solution est réduit même s'il n'est pas totalement fixé sur le support carboné. Elle a l'avantage de permettre le dépôt en une seule imprégnation d'une quantité importante de platine (environ 30 %m). Par contre, des grosses particules (environ 10 nm), formant quelques agglomérats, sont obtenues (cf. V.3.1). Nous avons supposé que ces grosses particules pouvaient provenir de l'étape de réduction chimique forcée que nous avons donc modifiée.

Les électrocatalyseurs issus de la méthode de référence (réduction chimique forcée) seront référencés Réf/(charge en Pt %m) avec la charge en platine correspondant au rapport massique Pt/(Pt+C).

### V.2.2. Méthode de réduction chimique contrôlée

A partir des constatations réalisées sur les électrocatalyseurs issus de la méthode de référence (méthode de réduction chimique forcée), nous avons mis en place une méthode de réduction chimique « contrôlée » légèrement adaptée à partir de Rooke et al. [253]. Cette méthode permet de réduire uniquement les sels de platine fixés sur le support carboné.

Pour cela, nous avons conservé le protocole de broyage et d'imprégnation de l'aérogel de carbone (mêmes concentrations : 0.6 g<sub>Pt</sub>/L et cible de 35 %m). Après 24 heures d'imprégnation le mélange est filtré afin d'éliminer les sels de platine qui ne sont pas fixés sur

le support carboné. La poudre (humide) obtenue est ensuite remise en solution dans de la soude 0.1 M avec une concentration en carbone de 4 g/L. La poudre de carbone imprégnée est réduite par une solution de  $\text{NaBH}_4$  en large excès molaire (55 fois), à 0.6 M, dissoute dans la soude et ajoutée progressivement grâce à une pompe. L'utilisation de la soude permet d'avoir une solution de  $\text{NaBH}_4$  plus stable. Après une heure de réduction chimique, le mélange est filtré puis rincé grâce à 1 L d'eau déionisée bouillante. Finalement, la poudre est séchée pendant une nuit à  $100^\circ\text{C}$  à l'étuve.

Puisqu'une partie du platine est filtrée, cette méthode ne permet de déposer qu'une faible quantité de platine (environ 7 % à chaque imprégnation/réduction), ce qui implique de répéter l'opération d'imprégnation/réduction pour obtenir des charges en platine qui ne sont pas trop éloignées de celles des électrocatalyseurs préparés avec la méthode de référence. Cette méthode de réduction contrôlée devrait conduire à une meilleure dispersion de particules plus petites.

Les électrocatalyseurs issus de la méthode de réduction chimique contrôlée seront référencés Ctrl/(charge en Pt %m) avec la charge en platine correspondant au rapport massique Pt/(Pt+C).

### V.2.3. Méthode « SEA » (Strong Electrostatic Adsorption)

Pour améliorer la répartition des particules de platine sur la surface de l'aérogel de carbone par rapport à la méthode de référence, nous avons voulu travailler sur la méthode d'imprégnation du platine. La méthode « Strong Electrostatic Adsorption » (SEA) a été étudiée par Regalbuto et al. sur de l'alumine, de la silice et du carbone [254]. Elle repose sur le principe que pour obtenir des particules métalliques bien réparties, il faut avoir une bonne dispersion du précurseur métallique pendant la phase d'imprégnation.

Pour cela, le premier moyen est d'utiliser un précurseur adapté au support choisi et en particulier à sa valeur de PZC (« Point of Zero Charge »). Comme nous l'avons vu au chapitre II, les aérogels de carbone ont un PZC basique, ce qui signifie que leur surface est chargée positivement et que les interactions sont plus favorables avec un précurseur anionique, raison pour laquelle nous avons choisi le sel de platine  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ .

Le second moyen est d'adapter le pH de la solution d'imprégnation au PZC du support pour maximiser la quantité de sel de platine adsorbée. La méthode SEA a déjà été appliquée à des xérogels de carbone [252] dont la valeur du PZC (9.4) est proche de celle de nos aérogels

de carbone (9.6, cf. chapitre II). Pour les xérogels de carbone, le pH optimal de la solution d'imprégnation ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) se situe aux alentours de 2.5 [252]. Ce pH optimal est obtenu en ajoutant de la soude dans la solution de sel de platine. Etant donné que le pH de nos solutions d'imprégnation est situé à une valeur proche de ce pH optimal (environ 2.2), nous n'avons pas modifié le pH de la solution d'imprégnation en utilisant cette méthode avec nos aérogels de carbone.

Lorsque l'aérogel de carbone est mis en suspension dans des solutions ayant un pH inférieur à la valeur du PZC, les groupements hydroxyl à la surface de l'aérogel de carbone sont chargés positivement. D'après Spieker et al., la densité d'adsorption des complexes hydratés de  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  dépend de la densité de surface de ces groupements hydroxyl [205]. Ainsi, pour une densité de groupements de 5  $\text{OH}/\text{nm}^2$ , les complexes hydratés de  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  s'adsorbent avec une densité de 1 complexe/ $\text{nm}^2$  soit 1.6  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  en raison d'un effet d'encombrement stérique (Figure 86). La capacité d'adsorption est donc liée à la surface spécifique du support. Elle est contrôlée grâce à un paramètre appelé « surface loading » et exprimé en  $\text{m}^2/\text{L}$  qui permet de quantifier la quantité de groupement OH dans le volume de la solution. Ainsi la surface du support n'est pas saturée et la dispersion du précurseur métallique est préservée. C'est principalement ce paramètre qui différencie la méthode SEA des autres méthodes d'imprégnation présentées car la phase d'imprégnation est optimisée.

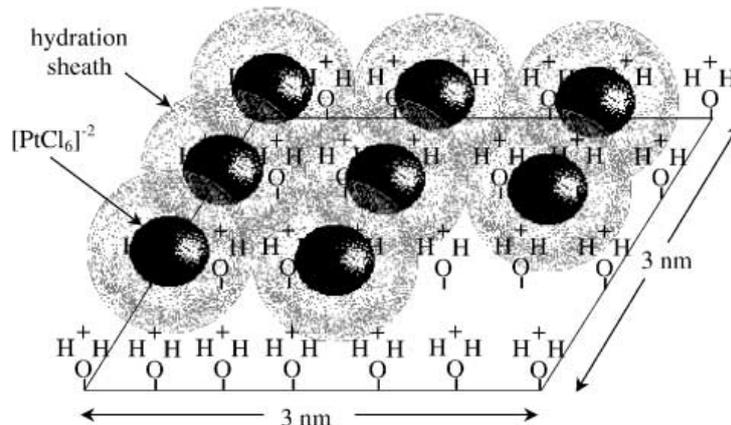


Figure 86: Représentation de l'adsorption des groupements hydratés de  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  sur une surface contenant 5  $\text{OH}/\text{nm}^2$

Après avoir assuré une bonne répartition du précurseur métallique pendant la phase d'imprégnation, il faut choisir une méthode de réduction qui préserve cette bonne dispersion, en l'occurrence une réduction thermique sous hydrogène afin d'éviter les problèmes liés à la réduction en phase liquide (réduction et dissolution simultanées du sel de platine).

A partir de ces considérations, le protocole adopté est le suivant. La poudre d'aérogel de carbone séchée est mélangée avec la quantité adéquate d'eau déionisée pour avoir une valeur de « surface loading » de 1000 m<sup>2</sup>/L (valeur permettant de maximiser la quantité de sels de platine adsorbés [254]). La poudre est dispersée grâce à un passage à la sonotrode pendant 2 minutes à une puissance de 20 W. Ensuite, la solution de sel de platine est ajoutée de manière à avoir une charge en platine de 1 g/L. Cette concentration en platine correspond à la plus faible concentration permettant d'obtenir la plus grande quantité de sels de platine adsorbés sur un xérogel de carbone en une heure [252]. Le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant une heure puis il est filtré et la poudre obtenue est séchée une nuit à 100°C à l'étuve. Finalement, la poudre est réduite à 450°C sous hydrogène pendant 5 heures. La température de réduction est plus élevée que dans la méthode de référence car cela permet d'augmenter la quantité de platine accessible aux réactifs en éliminant une partie du chlore adsorbé sur les sites actifs et ce sans modifier la dispersion des particules de platine [255].

Comme pour la méthode de réduction chimique contrôlée (V.2.2), la filtration du mélange après imprégnation conduit à de faibles charges en platine (10 % à chaque imprégnation/réduction). Par conséquent, les phases d'imprégnation et réduction sont répétées jusqu'à obtention de la charge en platine désirée.

Les électrocatalyseurs issus de la méthode « Strong Electrostatic Adsorption » (SEA) seront référencés SEA/(charge en Pt %m) avec la charge en platine correspondant au rapport massique Pt/(Pt+C).

### V.2.4. Méthode de réduction UV

Afin d'éviter la formation d'agglomérats de platine (lors de la réduction chimique en phase liquide) et une éventuelle modification de l'état de surface du carbone (lors de la réduction thermique), nous avons voulu tester une méthode de réduction originale en nous inspirant de méthodes utilisées sur du TiO<sub>2</sub>. Dans ce domaine, le TiO<sub>2</sub> est classiquement

imprégné par des sels de platine puis ceux-ci sont réduits sous UV [256-259]. Nous avons donc décidé de réduire le platine déposé sur le carbone par UV. A notre connaissance il n'existe pas de publication sur le sujet pour des supports carbonés, le protocole a donc été établi à partir de la littérature sur le TiO<sub>2</sub>.

La phase d'imprégnation utilisée dans cette méthode est la même que pour la méthode de référence : mise en solution de la poudre d'aérogel de carbone et des sels de platine (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) avec une concentration en platine de 0.6 g/L et une charge massique cible en platine de 35 %m. Après la mise en solution, le mélange est tout de suite irradié par une lampe UV avec une puissance de 480 W pendant 8 heures. Le protocole est réalisé une seconde fois pour augmenter la charge en platine déposée. Enfin la poudre obtenue par filtration est séchée à l'étuve à 100°C pendant une nuit.

Les électrocatalyseurs issus de la méthode de réduction sous UV seront référencés UV/(charge en Pt %m) avec la charge en platine correspondant au rapport massique Pt/(Pt+C).

Les protocoles des quatre méthodes de dépôt de platine testées sont résumés de la Figure 87 à la Figure 90.

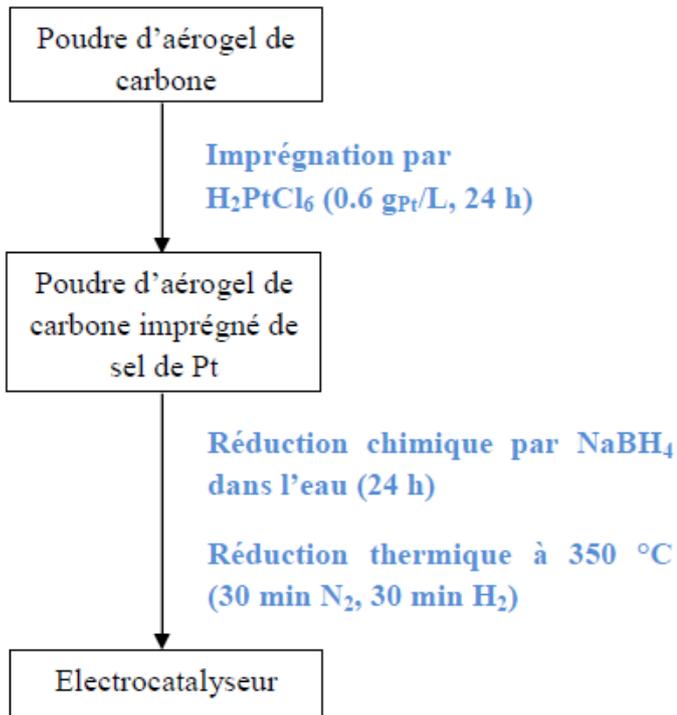


Figure 87: Schéma du protocole de la méthode de référence

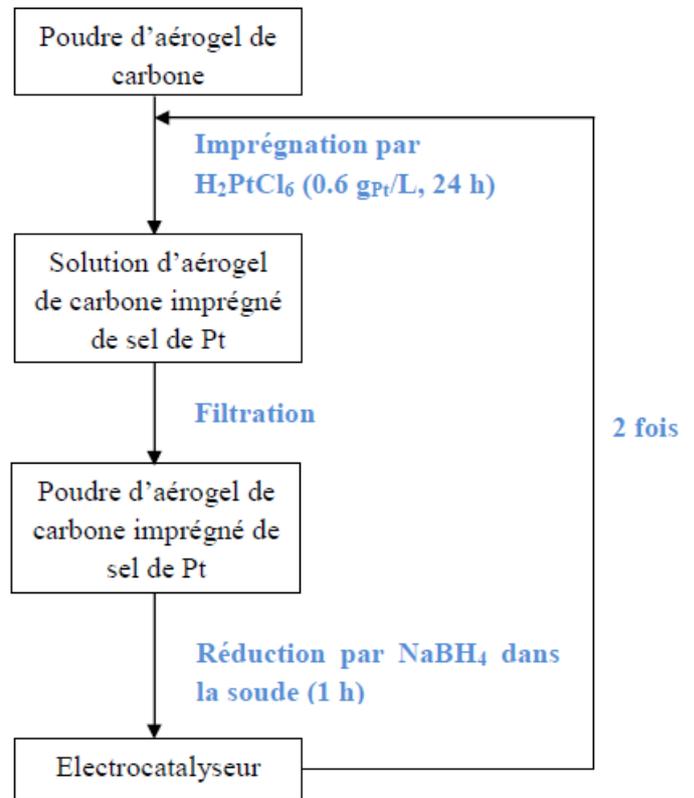


Figure 88: Schéma du protocole de la méthode de réduction contrôlée

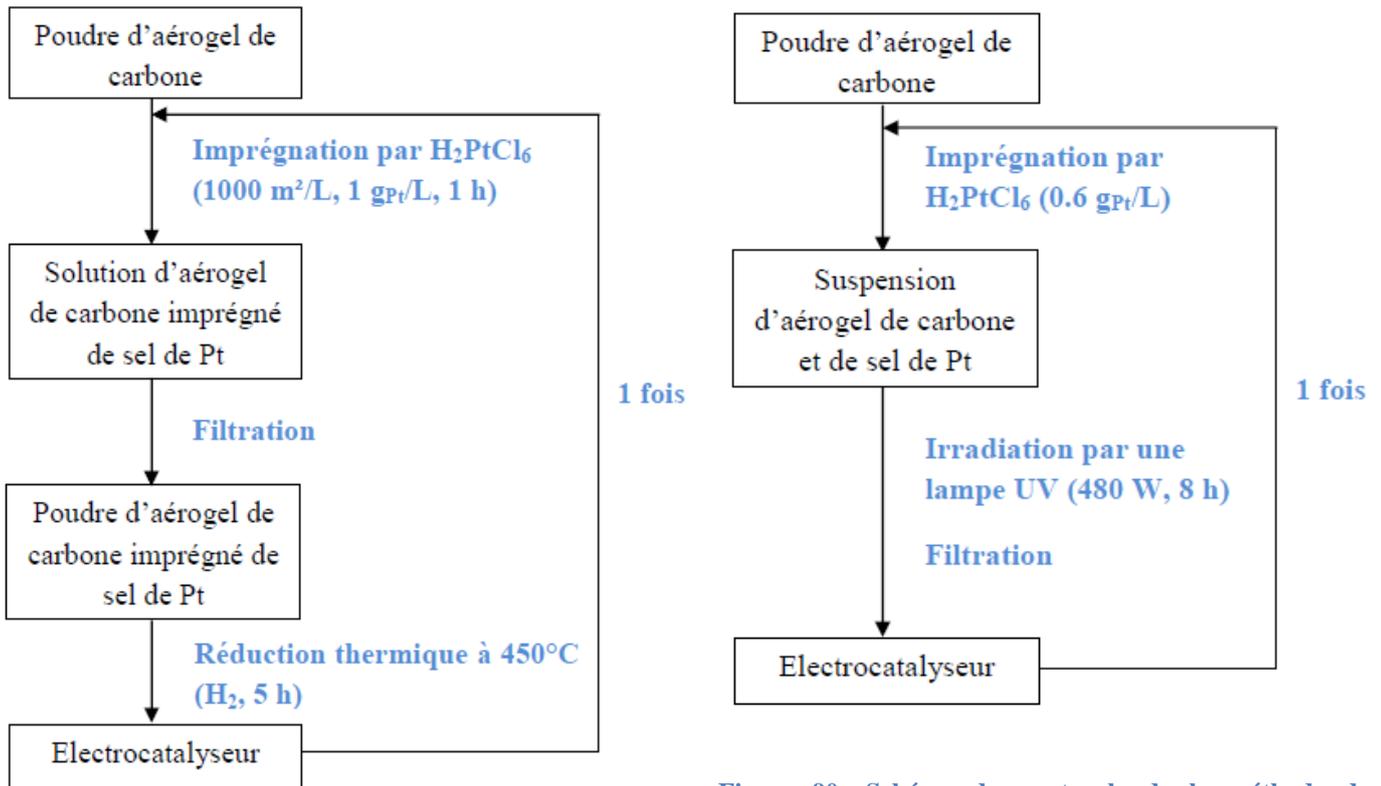


Figure 89: Schéma du protocole de la méthode SEA

Figure 90: Schéma du protocole de la méthode de réduction UV

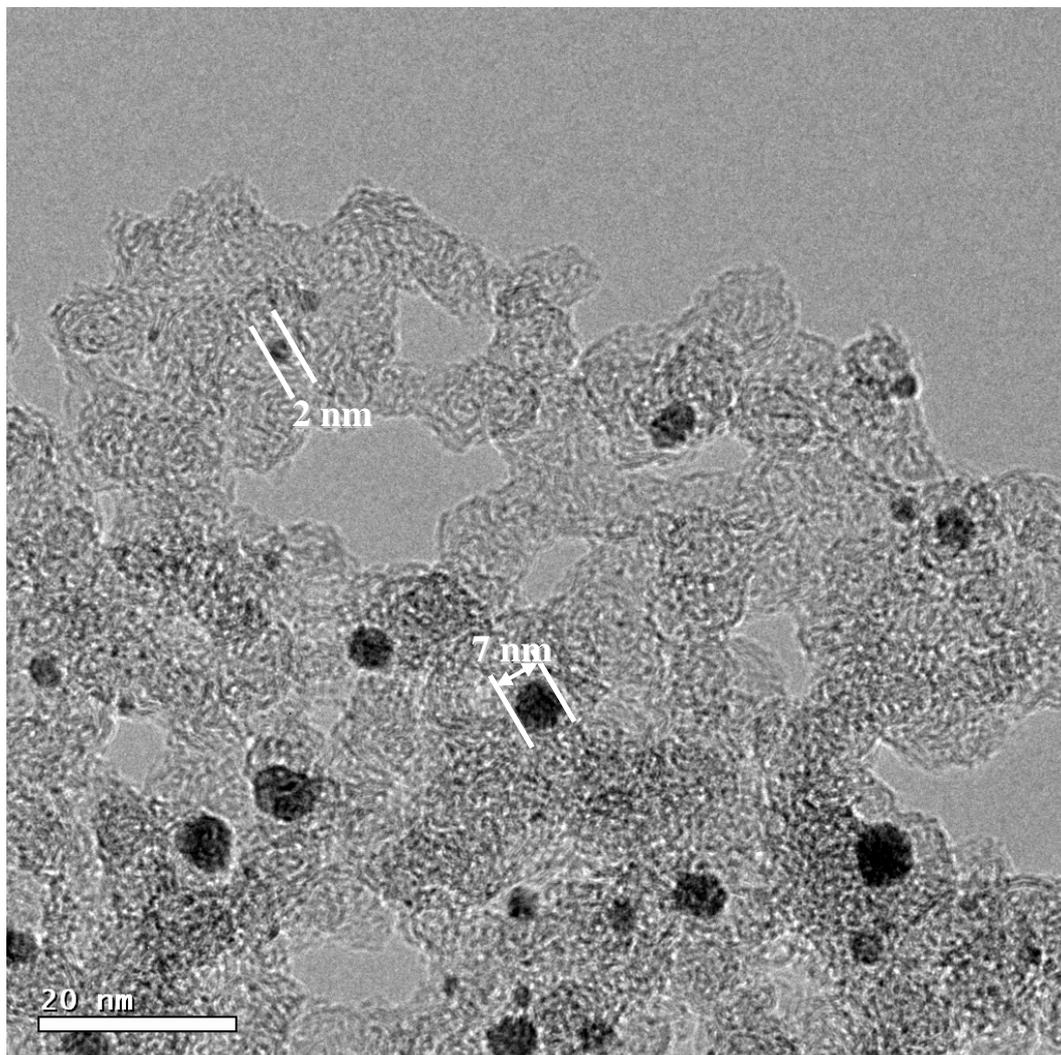
### V.3. Caractérisation des électrocatalyseurs

Pour mémoire, les électrocatalyseurs synthétisés avec les différentes méthodes présentées ci-dessus (cf. V.2) sont référencés de la manière suivante (avec la charge en platine correspondant au rapport massique  $Pt/(Pt+C)$ ) :

- Réf/(charge en Pt %m) pour la méthode de référence (réduction chimique forcée)
- Ctrl/(charge en Pt %m) pour la méthode de réduction chimique contrôlée
- SEA/(charge en Pt %m) pour la méthode « Strong Electrostatic Adsorption » (SEA)
- UV/(charge en Pt % m) pour la méthode de réduction sous UV

#### V.3.1. Observation au Microscope Electronique en Transmission (MET)

Les clichés des différents électrocatalyseurs pris au MET permettent de comparer la taille et la répartition des particules de platine. Les clichés présentés de la Figure 91 à la Figure 94 sont représentatifs des différents échantillons.



**Figure 91: Cliché obtenu au MET de l'électrocatalyseur Réf/35\_%m**

Sur la Figure 91 correspondant à l'électrocatalyseur préparé avec la méthode de référence, le platine semble assez bien réparti mais la taille des particules est hétérogène. Ce phénomène a déjà été mis en évidence dans le chapitre III. L'électrocatalyseur Réf/35\_%m est constitué de très petites particules de platine (1 à 2 nm) et de plus grosses particules (6 à 7 nm). Cela est vraisemblablement dû à la réduction forcée du platine en phase liquide par  $\text{NaBH}_4$  qui conduit le platine à s'agglomérer.

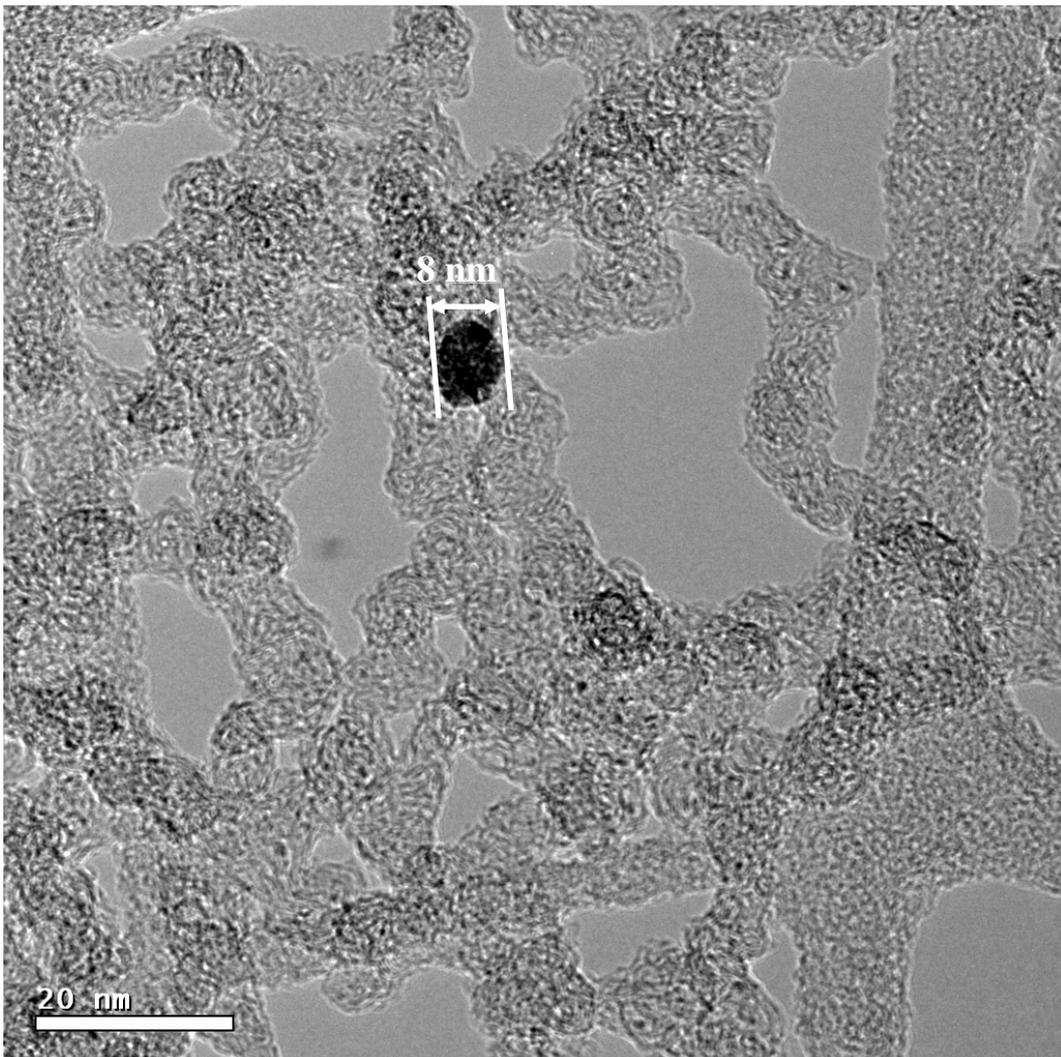
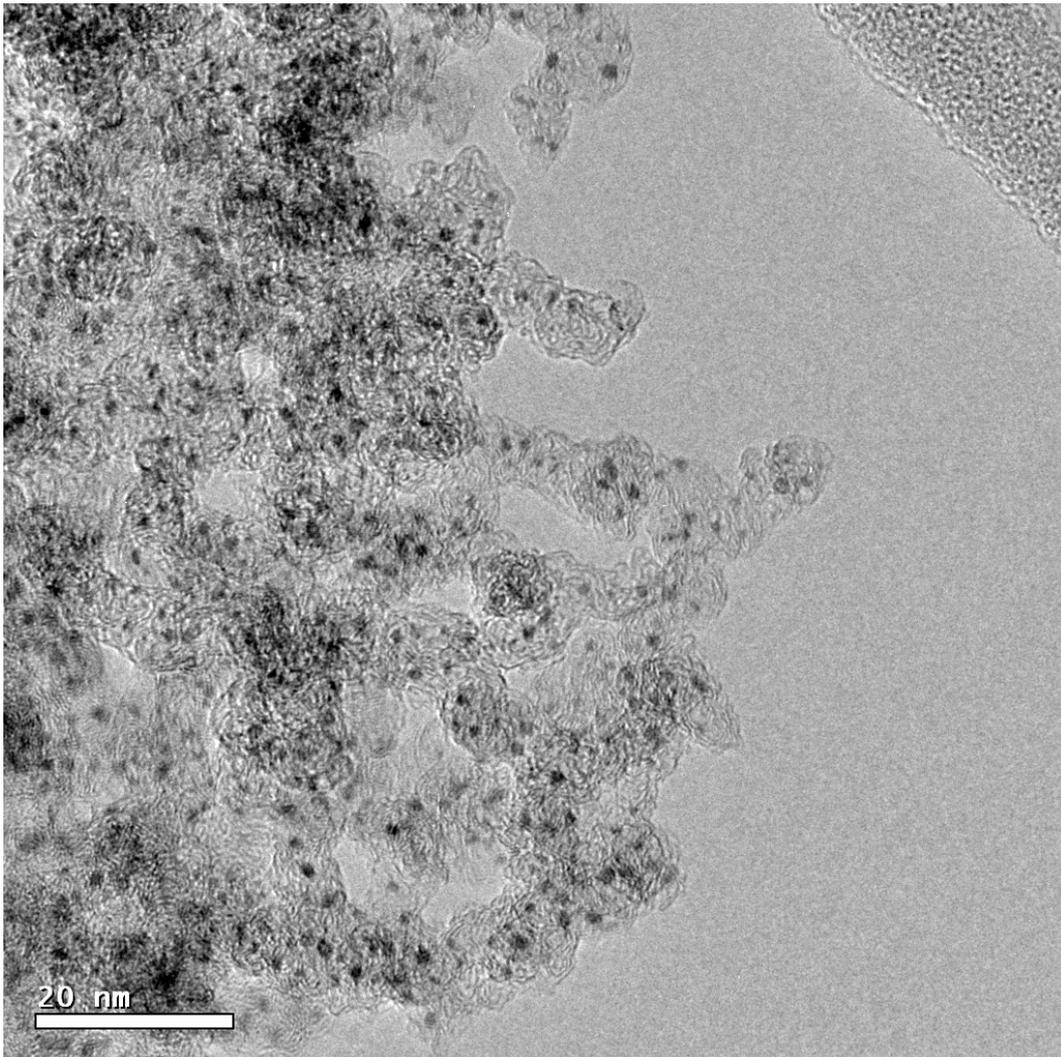


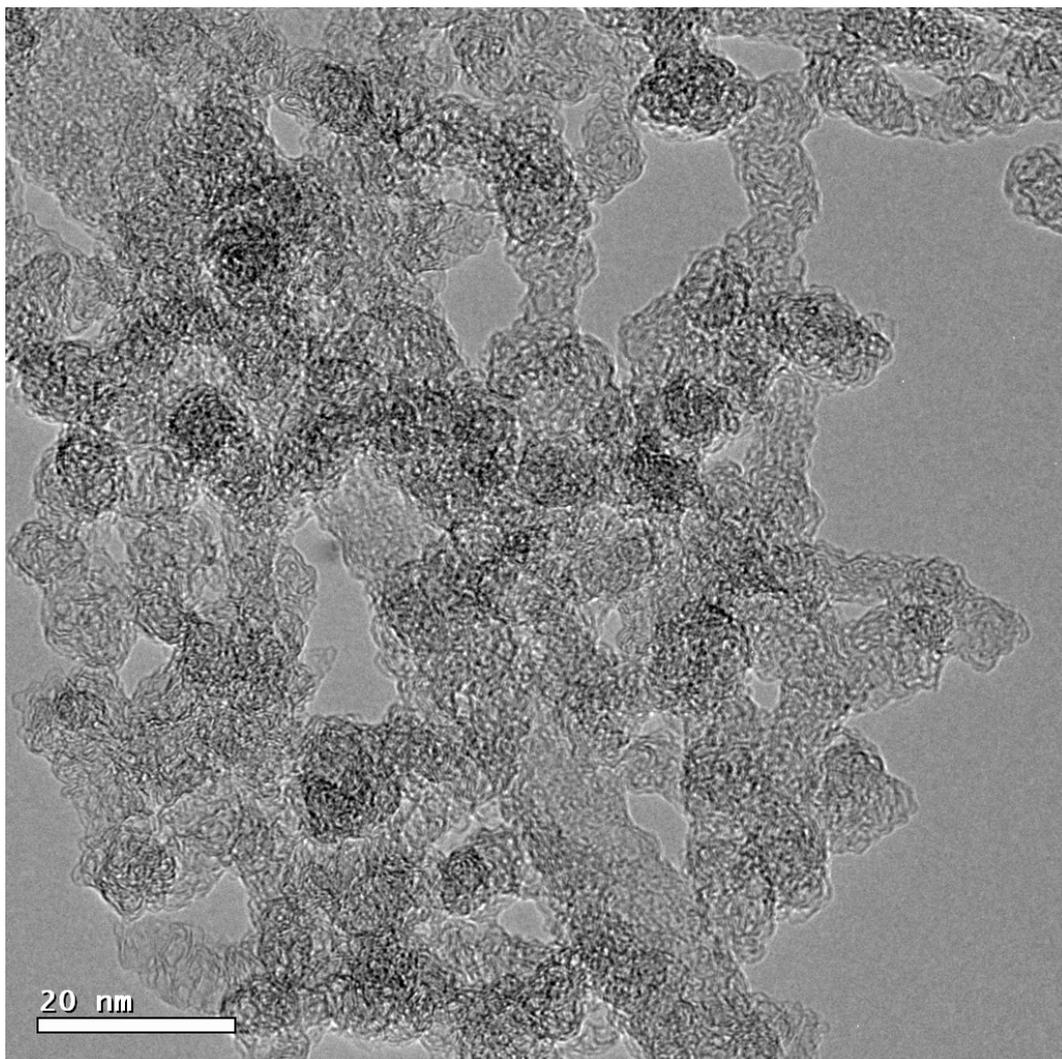
Figure 92: Cliché obtenu au MET de l'électrocatalyseur Ctrl/23\_%m

La Figure 92 présente le cliché obtenu au MET de l'électrocatalyseur préparé avec la méthode de réduction contrôlée. D'après ce cliché, nous pouvons conclure que la filtration de la solution après imprégnation permet la réduction du nombre de grosses particules par rapport à la méthode de référence. Par ailleurs, nous pouvons observer une légère croissance de la taille des petites particules (environ 2 nm) par rapport à la Figure 91, ce qui est probablement dû au fait que le processus d'imprégnation/réduction a été mené trois fois successivement afin d'atteindre la quantité de platine voulue.



**Figure 93: Cliché obtenu au MET de l'électrocatalyseur SEA/20\_%m**

Le cliché MET de l'électrocatalyseur préparé avec la méthode SEA est présenté sur la Figure 93. Par rapport à la Figure 91 et à la Figure 92, nous avons une bonne répartition des particules de platine sur la surface de l'aérogel de carbone ainsi qu'une distribution homogène de la taille des particules de platine (environ 2 nm). Cela devrait permettre d'augmenter significativement la surface de platine actif et l'activité catalytique de nos électrocatalyseurs car la taille des particules obtenue est proche de celle recommandée pour maximiser à la fois l'activité massique et surfacique [260] et ce malgré la double imprégnation/réduction nécessaire à l'obtention du pourcentage de platine déposé voulu.



**Figure 94: Cliché obtenu au MET de l'électrocatalyseur UV/21\_%m**

La Figure 94 représente un cliché MET obtenu pour l'électrocatalyseur réduit par UV. De très petites particules de platine (moins de 1 nm) semblent visibles sur ce cliché. Afin de vérifier que nous ne sommes pas en présence de sels de platine réduits uniquement sous l'action du faisceau du microscope, nous avons effectué d'autres analyses (diffraction des rayons X et électrode à disque tournant, cf. V.3.2 et V.3.3) pour apporter une réponse à cette question, comme nous le verrons par la suite.

### V.3.2. Diffraction des rayons X

La Figure 95 représente les diffractogrammes obtenus pour les différents électrocatalyseurs synthétisés. La présence de platine, mise en évidence par des pics de diffraction, n'est visible que sur 3 échantillons : Réf/35\_%m, Ctrl/23\_%m et SEA/20\_%m. Pour l'électrocatalyseur UV/21\_%m, il n'y a pas de pic de diffraction visible. Pour autant, cela ne signifie pas qu'il n'y a pas de platine, les particules sont peut-être trop petites pour être détectées (cf. Figure 94) et/ou présentes en trop faible quantité. La présence de platine réduit sur UV/21\_%m sera confirmée par les tests sur électrode à disque tournant.

En ce qui concerne les autres échantillons, les pics de diffraction sont plus ou moins marqués. Cela peut s'expliquer d'une part par la différence de charge en platine (l'électrocatalyseur de référence est beaucoup plus chargé) et d'autre part par la différence de distribution de taille entre les différents échantillons comme nous avons pu l'observer sur les clichés MET (cf. V.3.1) : les petites particules donnent des pics de diffraction plus larges que les grosses particules (visible sur les courbes 1 et 2 de la Figure 95).

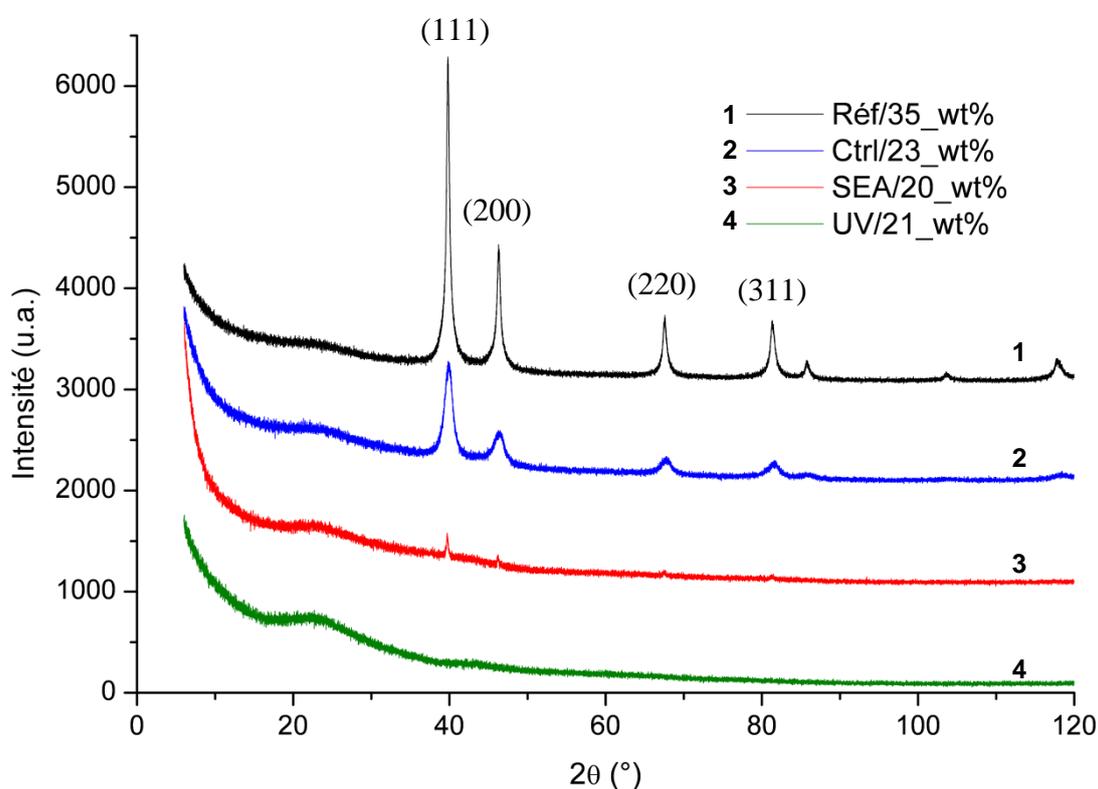


Figure 95: Diffractogrammes obtenus pour les différents électrocatalyseurs synthétisés : Réf/35\_%m (noir), Ctrl/23\_%m (bleu), SEA/20\_%m (rouge), UV/21\_%m (vert)

### V.3.3. Caractérisation des électrocatalyseurs sur électrode à disque tournant

Les différents électrocatalyseurs synthétisés ont été caractérisés en suivant le protocole décrit dans le chapitre II. Chaque électrocatalyseur a été soumis à une série de CO strippings jusqu'à l'obtention de deux voltammogrammes identiques. Nous avons ensuite procédé au test ORR. Enfin, nous avons pratiqué des CO strippings à nouveau afin de vérifier l'obtention d'un voltammogramme identique au précédent. Dans le cas contraire, les CO strippings ont encore été répétés jusqu'à obtention de deux voltammogrammes superposables. L'expérience de CO stripping permet d'accéder à la surface de platine actif et le test ORR permet d'accéder à la pente de Tafel et aux activités catalytiques massiques et spécifiques.

En ce qui concerne l'électrocatalyseur UV/21\_%m, étant donné l'incertitude sur sa teneur en platine, nous avons réalisé un test de voltamétrie cyclique sous argon pour nous assurer de la présence de platine. Le voltammogramme obtenu est présenté sur la Figure 96.

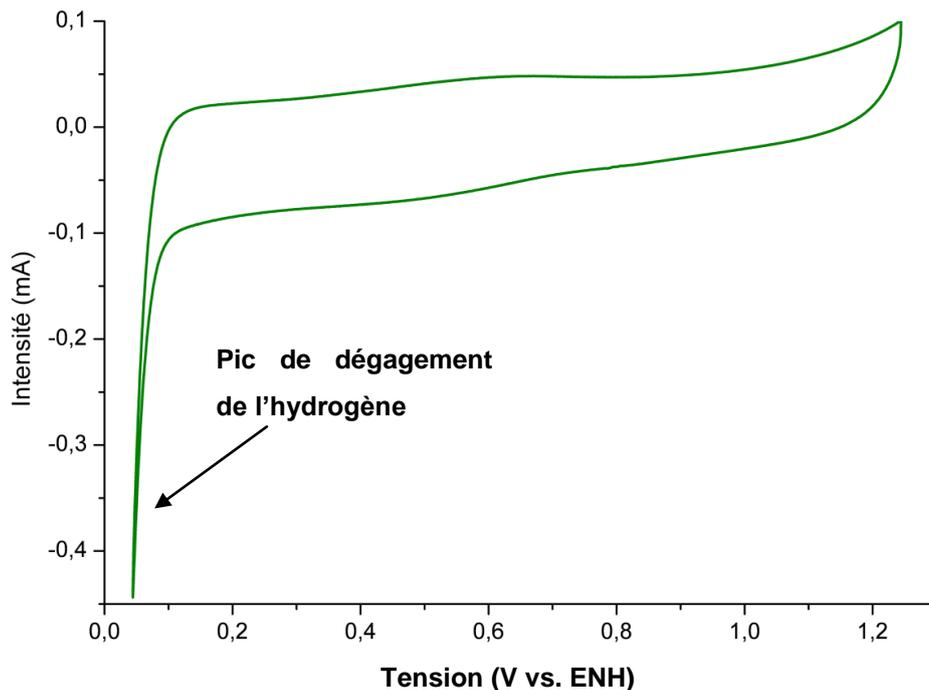


Figure 96: Voltammogramme obtenu avec le test de voltamétrie cyclique sous argon pratiqué sur l'électrocatalyseur UV/21\_%m

La présence d'un pic correspondant à un dégagement d'hydrogène signe la présence de platine sur UV/21\_%m. Cependant, le pic de désorption de l'hydrogène est très peu marqué et le calcul de la surface de platine actif n'est pas possible. Cela signifie qu'il y a une faible quantité de platine déposée sur le carbone et/ou que les particules de platine sont trop

petites. En tout état de cause, cet électrocatalyseur ne contient sans doute pas 21 % massique de platine. Ce chiffre, obtenu en faisant la différence de masse avant imprégnation et après réduction, prend certainement en compte une part importante du platine qui n'a pas été réduite. De plus, les très petites particules de platine (diamètre inférieur à 1 nm) auraient tendance à rester amorphes [261],[262] et ne sont pas intéressantes pour la catalyse de la réaction de réduction de l'oxygène.

Le fait qu'une faible quantité de sel de platine ait été réduite par les UV peut être expliqué par différentes hypothèses. Tout d'abord, il est possible que la texture des aérogels de carbone ne facilite pas la réduction des sels de platine par les UV. En effet, pour que les UV réduisent les sels de platine, ils doivent traverser le carbone et atteindre toutes les particules, ce qui est difficile avec des matériaux très tortueux tels que les aérogels de carbone malgré la diffusion importante des UV. Une autre hypothèse envisageable est tout simplement que contrairement à ce qui se passe avec le  $\text{TiO}_2$ , les UV n'ont pas d'action sur le carbone. Dans le cas du  $\text{TiO}_2$ , sous l'action des UV, les électrons sont déplacés de la bande de valence vers la bande de conduction, ce qui les rend suffisamment réactifs pour réduire les sels de platine. Par conséquent, il est vraisemblable que seule une faible quantité de sel de platine a pu être réduite. Au vu de ce résultat, nous n'avons pas caractérisé cet échantillon de manière plus approfondie et nous ne l'avons pas mis en œuvre en assemblage membrane électrodes.

Les caractéristiques électrochimiques des autres électrocatalyseurs sur électrode à disque tournant sont présentées dans le Tableau 21. A titre de comparaison, nous avons rapporté les caractéristiques de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E utilisé dans cette thèse et qui ont déjà été présentées dans le chapitre III.

Electrocatalyseur	$S_{Pt-CO}$ ( $m^2/g_{Pt}$ ) $\pm 5 \%$	$S_{Pt-H}$ ( $m^2/g_{Pt}$ ) $\pm 5 \%$	$b$ ( $mV/dec$ ) $\pm 5 \%$	$i_m @ 0.9$ V vs. ENH ( $A/g_{Pt}$ ) $\pm 10 \%$	$i_s @ 0.9$ V vs. ENH ( $\mu A/cm_{Pt}^2$ ) $\pm 10 \%$	$i_m @ 0.85$ V vs. ENH ( $A/g_{Pt}$ ) $\pm 10 \%$	$i_s @ 0.85$ V vs. ENH ( $\mu A/cm_{Pt}^2$ ) $\pm 10 \%$
Réf/35_%m	13	10	- 69	1.4	10.8	7.5	57.4
Ctrl/23_%m	67	34	- 82	2.3	3.5	9.5	14.2
SEA/20_%m	105	76	- 79	2.9	2.8	12.3	11.8
TEC10E40E/36_%m	159	135	- 70	8.8	5.5	45.6	28.7

**Tableau 21:** Caractéristiques électrochimiques des électrocatalyseurs préparés avec différentes méthodes de dépôt de platine et obtenues sur électrode à disque tournant.  $S_{Pt-CO}$  : surface active de platine mesurée sur le pic d'oxydation du CO lors de l'expérience dite de CO stripping,  $S_{Pt-H_2}$  : surface active de platine mesurée sur le pic de désorption de l'hydrogène lors de l'expérience dite de CO stripping,  $b$  : pente de Tafel,  $i_m @ 0.9$  V vs. ENH : activité catalytique massique à 0.9 V vs. ENH,  $i_s @ 0.9$  V vs. ENH : activité catalytique spécifique à 0.9 V vs. ENH,  $i_m @ 0.85$  V vs. ENH : activité catalytique massique à 0.85 V vs. ENH,  $i_s @ 0.85$  V vs. ENH : activité catalytique spécifique à 0.85 V vs. ENH

### V.3.3.1. Analyse des résultats des tests de CO stripping

Les valeurs de surface de platine actif données dans le Tableau 21 correspondent aux valeurs maximales obtenues lors des différents CO strippings. Il est important de noter que le nombre de CO strippings nécessaire pour obtenir ces valeurs varie en fonction de l'électrocatalyseur. Ainsi pour les électrocatalyseurs Réf/35\_%m et Ctrl/23\_%m, cette valeur a été obtenue lors du 3<sup>e</sup> CO stripping avant le test ORR. Par contre, pour l'échantillon SEA/20\_%m, la valeur a été obtenue lors du 6<sup>e</sup> CO stripping pratiqué après le test ORR. De plus, la différence de surface de platine actif entre le premier (86  $m^2/g_{Pt}$ ) et le dernier CO stripping (105  $m^2/g_{Pt}$ ) est très importante (Figure 97). Ce phénomène est le signe d'une pollution importante de l'électrocatalyseur comme cela a déjà été noté avec des xérogels de carbone [255]. Lors du premier CO stripping, le CO ne recouvre pas entièrement le platine [185]. Au fur et à mesure des CO strippings, la surface est « nettoyée », le recouvrement par le CO augmente et permet de découvrir de plus en plus la surface de Pt actif. En tout cas, il n'est pas dû à un problème de contact entre l'électrolyte et l'électrode puisque la réponse du carbone (i.e. intensité mesurée « en dehors » du pic d'oxydation du CO) varie assez peu.

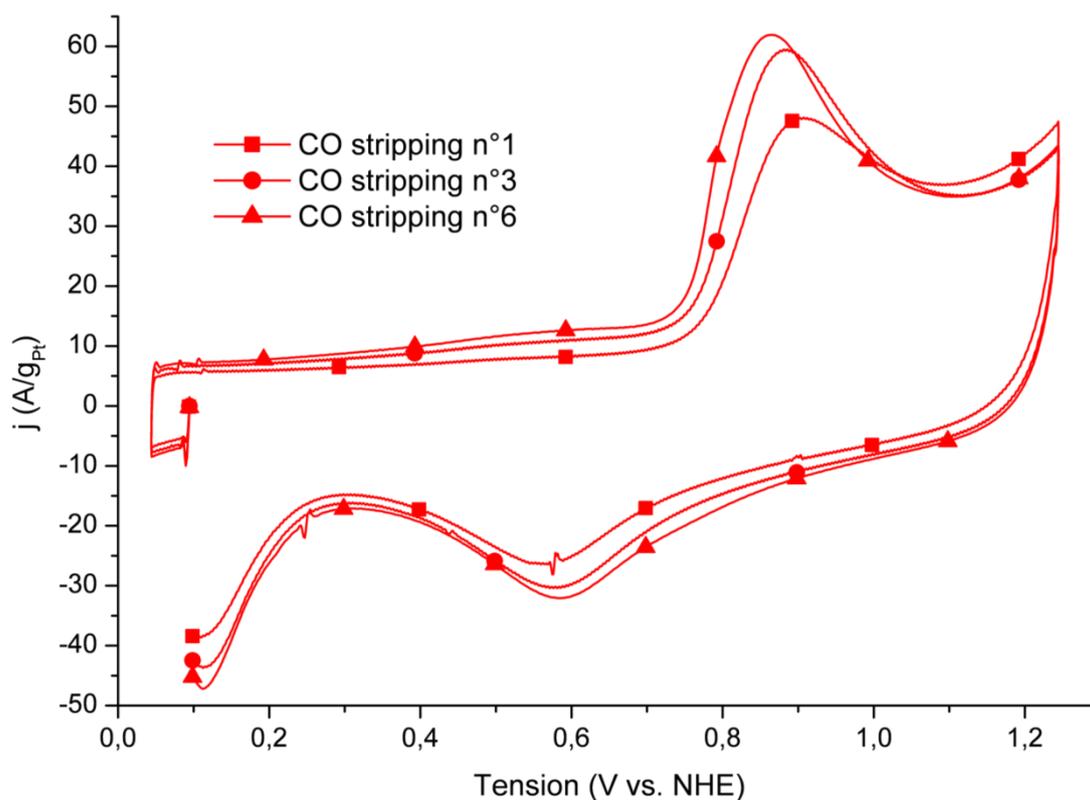
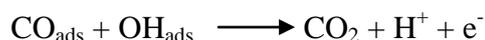


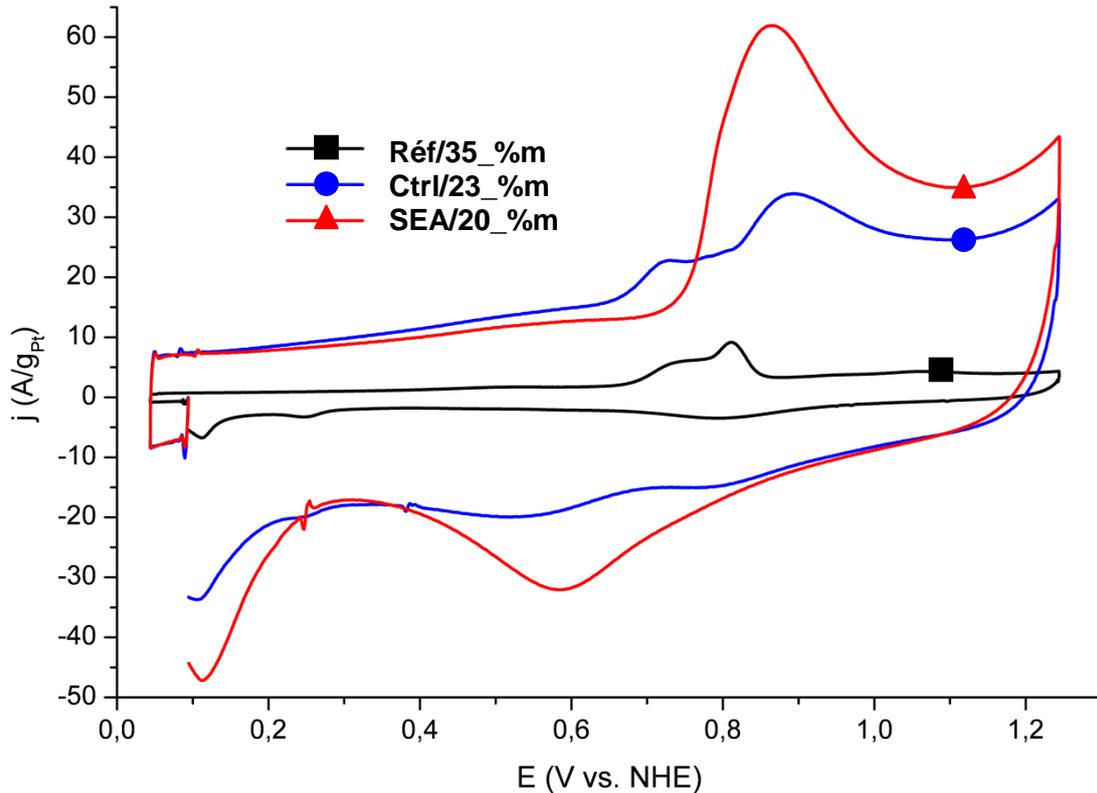
Figure 97: CO strippings successifs réalisés sur SEA/20\_%m

Lors de l'expérience de CO stripping, le CO s'adsorbe en une monocouche sur les atomes de platine et il est oxydé suivant le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood [185],[187]:



La réaction d'oxydation du CO est sensible à la structure du platine. La comparaison des CO strippings obtenus pour les différents électrocatalyseurs (Figure 98) permet donc d'obtenir des informations sur la taille des particules de platine et sur la présence éventuelle d'agglomérats [185],[187],[186]. En effet la position du pic d'oxydation du CO varie en fonction de la taille des particules : il est décalé vers des potentiels plus élevés à mesure que la taille des particules diminue (en l'absence de pollution) [185],[187],[186]. L'électrocatalyseur SEA/20\_%m est le seul échantillon présentant un seul pic d'oxydation du CO qui indique qu'il y a une seule gamme de taille de particules de platine sur cet échantillon. Ce pic, que l'on retrouve également pour l'électrocatalyseur Ctrl/23\_%m est positionné à environ 0.9 V vs. ENH, ce qui correspond à des petites particules de platine (environ 2 nm) [263]. Le pic

visible à 0.8 V vs. ENH pour l'échantillon Réf/35\_%m correspond à des tailles de particules de 3 à 4 nm. Enfin le pic visible à environ 0.73 V vs. ENH pour les échantillons Réf/35\_%m et Ctrl/23\_%m marque la présence d'agglomérats de particules de platine. Ainsi ces deux échantillons possèdent plusieurs gammes de taille de particules. Ces différents résultats sont cohérents avec les clichés pris au MET (cf. V.3.1).



**Figure 98:** Voltamogrammes obtenus lors des CO strippings (1<sup>er</sup> cycle) réalisés sur Réf/35\_%m (noir), Ctrl/23\_%m (bleu), SEA/20\_%m (rouge). Les voltamogrammes sont ceux utilisés pour calculer la surface de platine actif  $S_{Pt-CO}$  présentée dans le Tableau 21.

Sur la Figure 98, la réponse de l'aérogel de carbone est beaucoup plus faible pour Réf/35\_%m que pour les autres électrocatalyseurs. Cela est dû à la différence de charge en platine des électrocatalyseurs et au fait que le courant est rapporté à la masse de platine sur l'électrode.

Les valeurs de surface de platine actif du Tableau 21 confirment qu'en diminuant la taille des particules de platine et en diminuant le nombre d'agglomérats, il est possible d'augmenter significativement la surface de platine actif (d'un facteur 8 entre Réf/35\_%m et SEA/20\_%m). Cela permet ainsi de se rapprocher des valeurs de surface de platine actif déterminées pour l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E/36\_%m.

La surface de platine actif varie selon qu'elle est mesurée sur le pic d'oxydation du CO ou sur le pic de désorption de l'hydrogène (cf. chapitre III). La première explication de ce phénomène est l'existence de petites particules de platine [207]. En effet, l'hydrogène s'adsorbe ( $H_{ad}$ ) préférentiellement sur un site "triple" de Pt [264],[265] (chaque atome de Pt du site triple adsorbant 3 fois  $1/3$  de  $H_{ad}$  avec ses voisins sur la même facette de la surface de Pt, Figure 99) et CO s'adsorbe de manière linéaire sur un atome de Pt (i.e. une molécule de CO adsorbée sur un atome de platine, Figure 99).

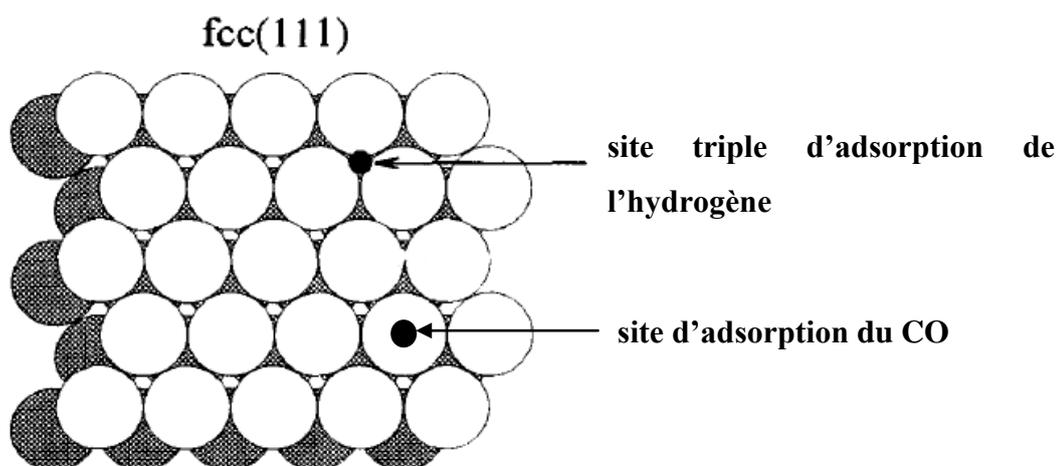


Figure 99: Schéma montrant le site triple d'adsorption de l'hydrogène et le site d'adsorption du CO sur la facette (111) du platine. D'après [264].

Par conséquent, lorsqu'on a de très petites nanoparticules de Pt (avec des petites facettes), le nombre de sites triples d'adsorption de l'hydrogène devient inférieur au nombre total de sites d'adsorption du CO, la charge liée à l'adsorption du CO mesurée peut donc être supérieure à la charge sous le pic de désorption de l'hydrogène. Ce phénomène est sensible pour des particules de moins de 3 nm [207]. Cette première hypothèse est certainement valable puisque la différence entre  $S_{Pt-CO}$  et  $S_{Pt-H}$  est beaucoup plus faible pour Réf/35\_%m (qui contient peu de petites particules) que pour Ctrl/23\_%m ou SEA/20\_%m (Tableau 21). Cependant, cela ne peut pas être la seule explication puisque l'écart entre les deux valeurs est plus important pour Ctrl/23\_%m qui contient moins de petites particules que pour SEA/20\_%m.

L'autre hypothèse pouvant expliquer cet écart est la présence d'impuretés [208]. En effet, le monoxyde de carbone s'adsorbe beaucoup plus fortement que l'hydrogène et peut même déplacer certaines impuretés [192],[266] (qui peuvent ensuite s'adsorber à nouveau)

contrairement à l'hydrogène adsorbé. Ainsi, il existe une compétition entre les impuretés présentes et l'adsorption des espèces OH qui initient l'électro-oxydation du CO. Par conséquent, lors du premier CO stripping, le CO ne recouvre pas entièrement le platine [185]. Au fur et à mesure des CO strippings, le recouvrement par le CO augmente et permet de découvrir de plus en plus la surface de Pt actif comme nous l'avons vu sur la Figure 97. La nature de ces impuretés reste à déterminer. Job et al. [255] ont utilisé la méthode SEA pour déposer le platine sur des xérogels de carbone et ont observé le même phénomène. Dans leur cas, ils attribuent ce résultat à la présence d'ions  $\text{Cl}^-$  provenant des sels de platine utilisés ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ). Les ions  $\text{Cl}^-$  bloquent l'adsorption de l'hydrogène et diminuent donc la valeur de  $S_{\text{Pt-H}}$ . Par ailleurs, seul un nombre limité de sites actifs à la surface du platine serait capable de former les espèces OH et d'initier l'électro-oxydation du CO (cf. mécanisme de Langmuir-Hinshelwood présenté plus haut) [185],[267]. La présence d'ions  $\text{Cl}^-$  en surface diminuerait ainsi artificiellement le nombre de sites actifs, ce qui aurait pour conséquence de décaler le début d'électro-oxydation du CO et le pic principal d'électro-oxydation du CO vers des valeurs de potentiel plus importantes [255],[211] (lorsque le potentiel est suffisamment élevé, le chlore adsorbé est déplacé par les espèces OH qui s'adsorbent alors [268]). Par ailleurs, la présence d'impuretés adsorbées peut gêner la diffusion du CO, ce qui augmente l'asymétrie du pic d'oxydation du CO. Ces phénomènes sont visibles lorsque les CO strippings sur SEA/20\_%m sont répétés: le pic d'électro-oxydation du CO est décalé négativement et devient plus symétrique entre le premier et le dernier CO stripping, ce qui signifie que la surface est progressivement « nettoyée » (Figure 97).

Des analyses XPS ont été réalisées sur des xérogels de carbone imprégnés de platine avec la méthode de référence (cf. V.2.1) et la méthode SEA (cf. V.2.3) [255]. La présence de chlore est détectée sur ces échantillons, en quantité plus importante pour l'électrocatalyseur préparé avec la méthode SEA que pour l'électrocatalyseur préparé avec la méthode de référence. Ce résultat renforce l'hypothèse que nos échantillons sont empoisonnés par du chlore. Cette pollution est moins importante pour l'électrocatalyseur de référence, certainement grâce à l'emploi d'une double réduction (chimique et thermique) d'une part et à la présence de plus grosses particules d'autre part. En ce qui concerne l'électrocatalyseur Ctrl/23\_%m, la nature des impuretés n'est pas déterminée avec certitude. Contrairement aux deux autres échantillons, Ctrl/23\_%m n'a subi aucun traitement au-delà de 100 °C, il peut donc rester de l'acide borique, des sels de platine non réduits ou d'autres polluants organiques en plus du chlore certainement présent. Sur ces échantillons, le pic d'électro-oxydation du CO

n'est pas décalé comme pour l'électrocatalyseur SEA/20\_%m alors qu'il existe un écart important entre  $S_{Pt-CO}$  et  $S_{Pt-H}$ . Une analyse XPS sur cet échantillon permettrait de lever le doute sur la nature de ces impuretés.

Les interactions  $Pt-Cl_{ads}$  sont différentes en fonction du positionnement de ces interactions : sur les facettes (111) ou (100) ou encore aux sommets ou sur les arêtes. Les interactions  $Pt-Cl_{ads}$  sont plus faibles sur la facette (111) que sur les facettes moins denses et les atomes de coin ou d'arête (de faible coordination). Cela pourrait expliquer pourquoi l'empoisonnement par le chlore dépend de la taille des particules de platine étant donné que le nombre relatif de sommets ou d'arêtes vis à vis du nombre de facettes (111) dépend de la taille des particules [269]. Dans notre cas, la pollution par le chlore semble bien plus sensible lorsqu'il y a de petites particules de platine (SEA/20\_%m).

### V.3.3.2. Analyse des résultats des tests ORR

La réaction de réduction de l'oxygène présente une forte sensibilité à la présence d'anions adsorbés ( $Cl^-$  par exemple) [210],[270],[268],[269]. Wroblowa et al. [271] ont proposé un mécanisme simplifié de la réaction de réduction de l'oxygène (Figure 100). Il existe plusieurs chemins réactionnels de réduction de l'oxygène. L'oxygène peut être réduit directement sans intermédiaire réactionnel avec la vitesse de réaction  $k_1$  dans le cas d'un mécanisme à 4 électrons. L'oxygène peut également être réduit via la formation de  $H_2O_2$  avec la vitesse de réaction  $k_2$  dans le cas d'un mécanisme à 2 électrons.

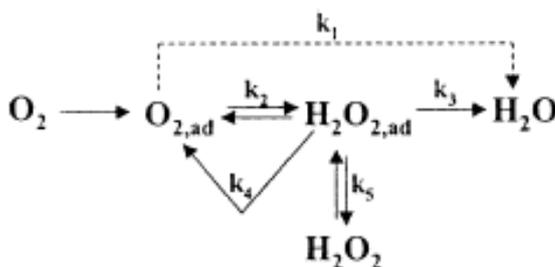


Figure 100: Mécanisme de la réaction de réduction de l'oxygène simplifié, proposé par Wroblowa et al. [268]

Suivant la facette sur laquelle le chlore est adsorbé ((111) ou (100)), le chemin réactionnel est différent [270]: la réaction de réduction de l'oxygène est plus active lorsque le chlore est adsorbé sur la facette (111) et se déroule suivant un mécanisme à 4 électrons alors que lorsque le chlore est adsorbé sur la facette (100), la réaction suit un mécanisme à 3.5 électrons, i.e. qu'une partie de l'oxygène est réduit via la formation de  $H_2O_2$  (mécanisme intermédiaire entre un mécanisme à 4 électrons et un mécanisme à 2 électrons). Suivant la valeur du potentiel, il peut même y avoir un mécanisme à 2 électrons lorsque le chlore est adsorbé sur la facette (100). Par conséquent, la présence de chlore peut modifier les valeurs de pente de Tafel comme c'est le cas pour Ctrl/23\_%m et SEA/20\_%m (Tableau 21). Pour ces deux échantillons, la pente de Tafel est plus élevée que les valeurs habituellement constatées pour les électrocatalyseurs contenant du platine (environ - 70 mV/dec [27] correspondant à un mécanisme à 4 électrons, cf. les valeurs données pour Réf/35\_%m et TEC10E40E/36\_%m). Cela semble indiquer qu'une partie de l'oxygène est réduit via la formation de  $H_2O_2$  (mécanisme « mixte »), ce qui pourrait jouer un rôle sur la durabilité de l'AME (formation de radicaux issus de  $H_2O_2$ , cf. chapitre I, Tableau 4).

Malgré ces valeurs légèrement plus élevées, l'activité catalytique massique à 0.9 V vs. ENH et 0.85 V vs. ENH est améliorée avec la diminution de la taille de particules et la réduction du nombre d'agglomérats. En ce qui concerne l'activité catalytique surfacique à 0.9 V vs. ENH et 0.85 V vs. ENH, nous constatons pour nos échantillons une diminution à mesure que la taille des particules diminue (Tableau 21). Il s'agit d'un effet connu attribué à la structure géométrique [260] et/ou électronique du platine [272]. Selon Kinoshita et al. [260], l'effet géométrique est dû à la réduction de la proportion de facettes favorables à la réaction de réduction de l'oxygène ((111) et (100)) lorsque la taille des particules de platine diminue et passe sous la taille optimale (3-4 nm). En ce qui concerne les effets électroniques, l'énergie de chimisorption et la vitesse de réaction sont corrélées à l'occupation et au décalage de la bande d'énergie correspondant aux électrons d (mesurée par XPS) qui dépend de la taille des particules [272]. L'interaction entre le platine et l'oxygène adsorbé est plus forte lorsque la taille des particules de platine diminue car l'écart entre le plus haut niveau d'énergie occupé par l'oxygène (orbitale 2p ; environ 6 eV en-dessous du niveau de Fermi du platine massif) et le haut de la bande de valence du platine diminue lorsque la taille des particules de platine diminue [202].

L'étude sur électrode à disque tournant de nos électrocatalyseurs semble indiquer la présence de chlore dans tous nos échantillons, en plus ou moins grande quantité. Or, la

présence de chlore dans l'électrocatalyseur peut s'avérer extrêmement dommageable pour les performances en pile : une contamination de l'ordre de 4 ppm pourrait entraîner une chute de tension de 50 mV [210]. Cette chute de tension serait également visible en circuit ouvert. Par ailleurs, la présence de chlore favoriserait la production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en modifiant le mécanisme de réaction de réduction de l'oxygène, ce qui est dommageable pour la stabilité de la membrane et de l'ionomère utilisé dans la couche catalytique [210].

#### V.4. Tests en pile

Après les tests sur électrode à disque tournant, nous avons évalué les performances de nos électrocatalyseurs dans la couche catalytique cathodique d'AME.

##### V.4.1. Préparation des AME

Les différents électrocatalyseurs ont été utilisés pour préparer trois encres catalytiques avec un ratio massique Nafion<sup>®</sup>/Carbone (N/C) fixé à 1. Pour permettre les comparaisons entre les AME, nous avons choisi d'avoir des charges en platine dans les AME équivalentes. Or, les électrocatalyseurs ont des charges en platine différentes. Par conséquent, la charge surfacique en carbone et nafion<sup>®</sup> varie d'un AME à l'autre.

Les encres catalytiques ont ensuite été utilisées pour fabriquer des couches catalytiques cathodiques puis des AME en suivant le protocole décrit dans le chapitre II. La composition de la couche catalytique cathodique de ces AME est donnée dans le Tableau 22. Les AME sont référencés de la manière suivante : AME-(référence de l'électrocatalyseur).

AME	Pt/(Pt+C) (%m) ± 0.5	Charge en platine (mg/cm <sup>2</sup> ) ± 0.02	Charge en carbone (mg/cm <sup>2</sup> ) ± 0.02	Charge en nafion <sup>®</sup> (mg/cm <sup>2</sup> ) ± 0.02
AME-Réf/35_%m	35	0.22	0.42	0.42
AME-Ctrl/23_%m	23	0.22	0.73	0.73
AME-SEA/20_%m	20	0.20	0.78	0.78

**Tableau 22: Composition de la couche catalytique cathodique des trois AME préparés à partir des électrocatalyseurs préparés avec différentes méthodes de dépôt de platine**

### V.4.2. Caractérisation des AME

La Figure 101 représente les courbes de polarisation obtenues pour les trois AME avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode.

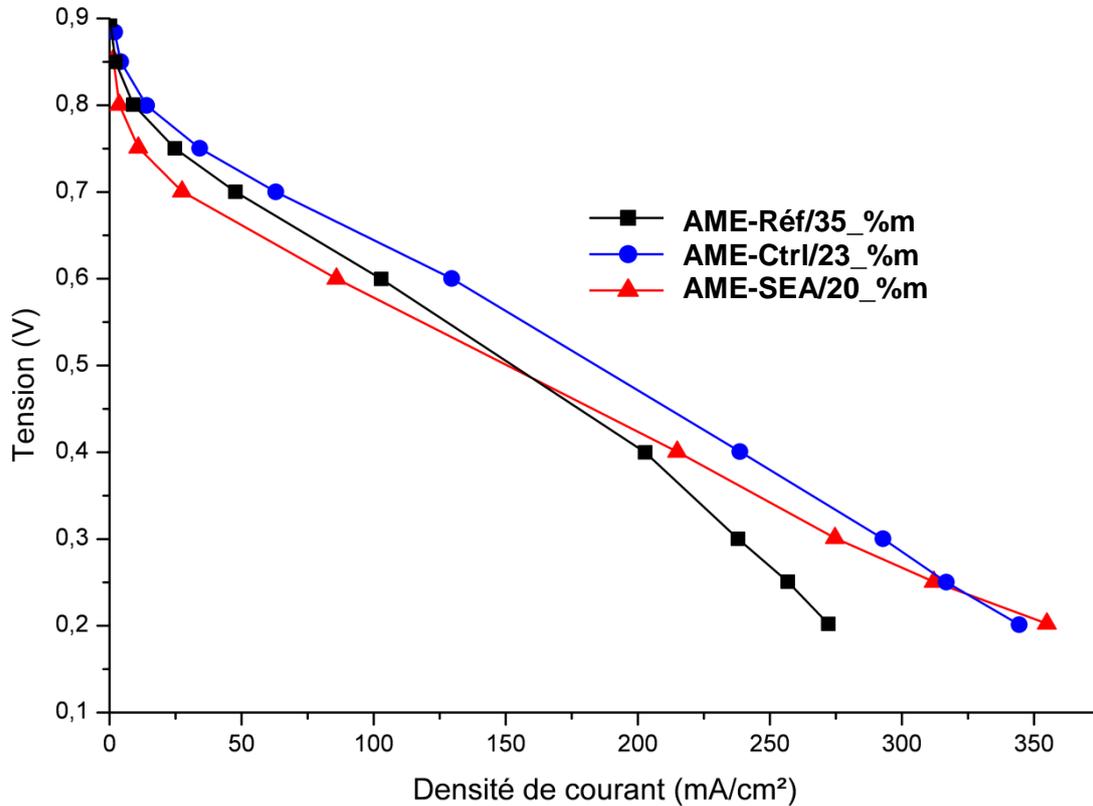


Figure 101: Courbes de polarisation (en fonction de la densité de courant) des AME réalisés avec les électrocatalyseurs préparés avec différentes méthodes de dépôt de platine. Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode et une charge en platine d'environ 0.2 mg/cm<sup>2</sup><sub>électrode</sub> (stœchiométrie H<sub>2</sub>/air=2/2.5, P=1.3 bar, T=70 °C).

Aux faibles densités de courant, AME-SEA/20\_%m présente une chute de performance importante. Etant donné les caractéristiques de SEA/20\_%m déterminées sur électrode à disque tournant (cf. V.3.3), nous supposons que ce résultat est lié à la présence de chlore qui modifie le chemin et la cinétique réactionnel de la réaction de réduction de l'oxygène. La réduction à plus haute température sous hydrogène n'a pas permis d'éliminer le chlore. Par ailleurs, avec cet AME nous observons une diminution de la tension en circuit ouvert (0.85 V pour AME-SEA/20\_%m contre 0.9 V pour AME-Réf/35\_%m et AME-Ctrl/23\_%m), ce qui est cohérent avec l'hypothèse de la pollution par le chlore [210].

Aux fortes densités de courant, les performances d'AME-SEA/20\_%m s'améliorent et dépassent même les performances des 2 autres AME. Ce résultat ne peut pas être dû à la texture du support carboné en elle-même puisque tous les électrocatalyseurs testés sont

fabriqués avec des aérogels de carbone ayant les mêmes paramètres de synthèse (%sol=5, R/C=200). Une modification de la texture par un agrandissement des pores de l'électrocatalyseur SEA/20\_%m lors de sa réduction sous hydrogène (450 °C contre 350 °C pour l'échantillon de référence) est envisageable.

Une autre hypothèse à considérer concerne un moindre engorgement de la porosité par l'eau produite. En effet, si nous considérons les courbes de polarisation obtenues avec une humidité relative de 50 % à la cathode (Figure 102), nous n'obtenons pas les mêmes résultats aux fortes densités de courant que sur la Figure 101. Par conséquent, nous supposons que le phénomène constaté sur la Figure 101 est dû au fait que pour une tension donnée AME-SEA/20\_%m produit moins d'eau (car ses performances sont moindres aux faibles densités de courant) et donc pour cet AME, les pores ne sont peut-être pas encore engorgés par de l'eau (contrairement aux autres AME qui produisent plus d'eau). Cette hypothèse est renforcée par le fait que la diminution de l'humidité relative permet de s'affranchir de ce phénomène (Figure 102). Une analyse de la porosité des couches catalytiques serait toutefois intéressante pour confirmer cette hypothèse.

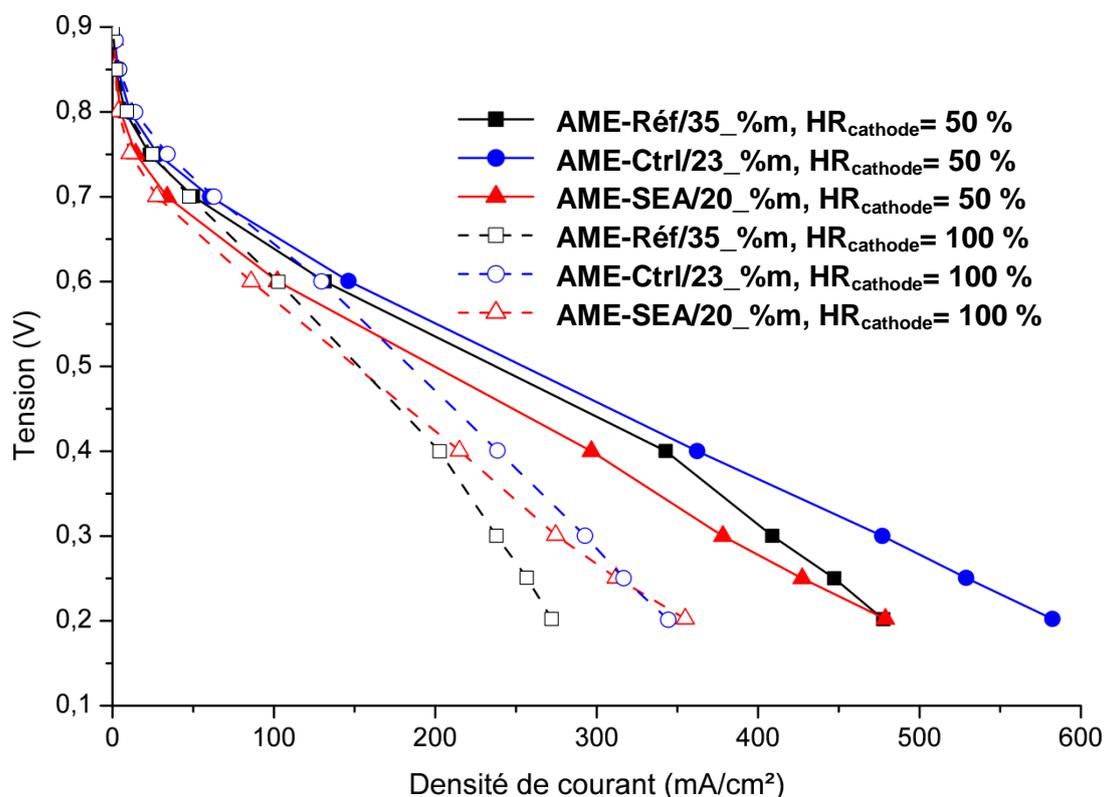


Figure 102: Courbes de polarisation (en fonction de la densité de courant) des AME réalisés avec les différents électrocatalyseurs. Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et de 50 % ou 100 % à la cathode, et une charge en platine d'environ 0.2 mg/cm<sup>2</sup> électrode (stœchiométrie H<sub>2</sub>/air=2/2.5, P=1.3 bar, T=70 °C).

Il est intéressant de noter que AME-Ctrl/23\_%m présente de meilleures performances que AME-Réf/35\_%m sur toute la gamme de densité de courant. Ce résultat semble indiquer que les diverses pollutions (chlore et autres éléments subsistants du fait de l'absence de traitement thermique) supposées pour Ctrl/23\_%m ne sont pas préjudiciables pour les performances en pile ou qu'elles sont contrebalancées par la réduction de la taille des particules. L'inflexion de la courbe de polarisation observée aux fortes densités de courant pour AME-Réf\_35%m est probablement due à un problème de mise en œuvre de la couche catalytique.

La détermination des différentes caractéristiques des AME sur le banc monocellule (Tableau 23) permet d'approfondir notre compréhension des phénomènes en jeu.

AME	$S_{Pt}$ ( $m^2/g_{Pt}$ ) $\pm 10 \%$	$C_{dl}$ ( $F/g_c$ ) $\pm 10 \%$	$b$ ( $mV/dec$ ) $\pm 10 \%$	$R$ ( $\Omega.cm^2$ ) $\pm 0.05$	$R_p$ ( $\Omega.cm^2$ ) $\pm 0.5$	$i_{crossover}$ ( $mA/cm^2$ ) $\pm 0.1$	$i_m @ 0.9 V$ ( $A/g_{Pt}$ ) $\pm 10 \%$	$i_s @ 0.9 V$ ( $\mu A/cm_{Pt}^2$ ) $\pm 10 \%$
AME-Réf/35_%m	18.1	123	- 93	0.19	5.9	1.7	5.4	30.0
AME-Ctrl/23_%m	18.7	147	- 160	0.22	5.0	1.5	12.4	66.2
AME-SEA/20_%m	35.8	79	- 256	0.22	11.3	1.3	9.6	26.8

**Tableau 23: Caractérisation électrochimique des AME réalisés avec différents électrocatalyseurs sur le banc monocellule.  $S_{Pt}$  : surface de platine actif à la cathode mesurée par voltamétrie cyclique,  $C_{dl}$  : capacité de la double couche,  $b$  : pente de Tafel,  $R$  : résistance de l'AME,  $R_p$  : résistance de polarisation,  $i_{crossover}$  : densité de courant de crossover,  $i_m @ 0.9 V$  : activité catalytique massique à 0.9 V,  $i_s @ 0.9 V$  : activité catalytique spécifique à 0.9 V**

Malgré une charge en carbone plus importante (et donc une couche catalytique plus épaisse) pour AME-Ctrl/23\_%m et AME-SEA/20\_%m que pour AME-Réf/35\_%m, il n'y a pas d'impact significatif sur la valeur de la résistance de l'AME.

La mesure de surface de platine actif en pile ne permet pas de déceler de différence significative entre AME-Réf/35\_%m et AME-Ctrl/23\_%m alors que d'importants écarts ont été constatés sur électrode à disque tournant (V.3.3). Or Ctrl/23\_%m contient moins d'agglomérats que Réf/35\_%m pour une même charge en platine (0.22 de  $mg/cm^2$ ), ce qui aurait dû permettre de gagner en surface de platine actif. Ce résultat peut être expliqué par l'hypothèse d'une pollution plus importante (en raison de l'absence de réduction thermique, cf. V.3.3.1) pour Ctrl/23\_%m que pour Réf/35\_%m qui a pu être partiellement éliminée sur électrode à disque tournant mais n'a pu l'être en pile. Malgré la pollution au chlore de SEA/20\_%m, la réduction de la taille des particules permet de doubler la surface de platine

actif en AME par rapport à AME-Réf/35\_%m (contre un facteur 8 sur électrode à disque tournant). Toutefois la valeur mesurée pour AME/SEA\_20%m n'atteint pas les valeurs déterminées sur électrode à disque tournant d'une part car l'électrolyte est un polymère (contre un liquide sur électrode à disque tournant) qui atteint plus difficilement toutes les particules de platine et d'autre part car les impuretés n'ont pu être éliminées comme elles l'ont été lors des CO strippings.

Il existe un écart important au niveau de la capacité de double couche pour AME-Réf/35\_%m et AME-Ctrl/23\_%m d'une part et AME/SEA\_20%m d'autre part. Ce résultat est le signe d'un moindre contact entre le nafion® et le carbone pour AME/SEA\_20%m, qui pourrait s'expliquer par une modification de la chimie de surface du carbone lors de la longue étape de réduction sous hydrogène (5 heures). Le carbone étant plus réduit, il est plus hydrophobe ce qui expliquerait l'amélioration des performances aux fortes densités de courant. Ce problème de contact pourrait également expliquer la valeur plus importante de la résistance de polarisation ( $11.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Une analyse XPS ou un dosage des groupes acides de surface de SEA\_20%m seraient intéressants pour confirmer cette hypothèse.

Les valeurs de pente de Tafel sont données à titre indicatif car les valeurs calculées pour AME-Ctrl/23\_%m et AME/SEA\_20%m sont très élevées et il y a donc un doute sur leur validité. Par conséquent, dans ce chapitre, nous n'avons pas détaillé les différentes contributions aux pertes. De même, les valeurs d'activité catalytique (calculées à partir des courbes de Tafel) sont elles aussi données à titre indicatif. La valeur calculée pour AME-Réf/35\_%m est proche de celle calculée dans le chapitre III, ce qui valide cette valeur.

Afin de déterminer si les pentes de Tafel élevées étaient dues à des pertes diffusives non négligeables aux faibles densités de courant ou bien à un mécanisme réactionnel plus lent, nous avons comparé les représentations de Tafel des courbes de polarisation obtenues sous air et sous oxygène pour AME-Ctrl/23\_%m (Figure 103) et AME-SEA/20\_%m (Figure 104).

Le fonctionnement de la pile sous oxygène donne lieu à des pertes diffusives moins importantes, ce qui diminue le risque d'erreur sur le calcul de la pente de Tafel. Normalement, la valeur de la pente de Tafel est la même sous air et sous oxygène. Le décalage entre les courbes visible sur la Figure 103 et la Figure 104 est dû à la variation du potentiel réversible de la cellule sous l'effet du changement de la pression partielle d'oxygène à la cathode (en fonctionnant sous oxygène, la pression partielle est 5 fois plus élevée qu'en fonctionnant sous air).

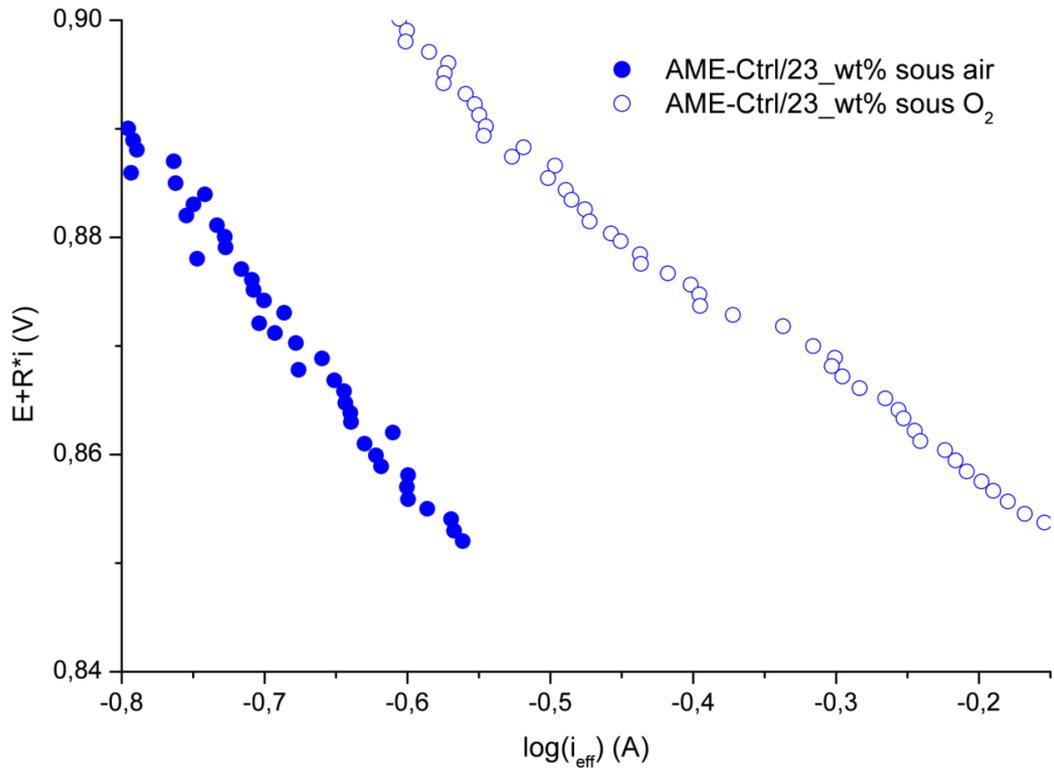


Figure 103: Représentation de Tafel des courbes de polarisation (en fonction de la densité de courant) de l'AME réalisé avec l'électrocatalyseur Ctrl/23\_%m, obtenues sous air et sous O<sub>2</sub>. Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode (P=1.3 bar, T=70 °C, stœchiométrie H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>=2/12.5 ; H<sub>2</sub>/air=2/2.5).

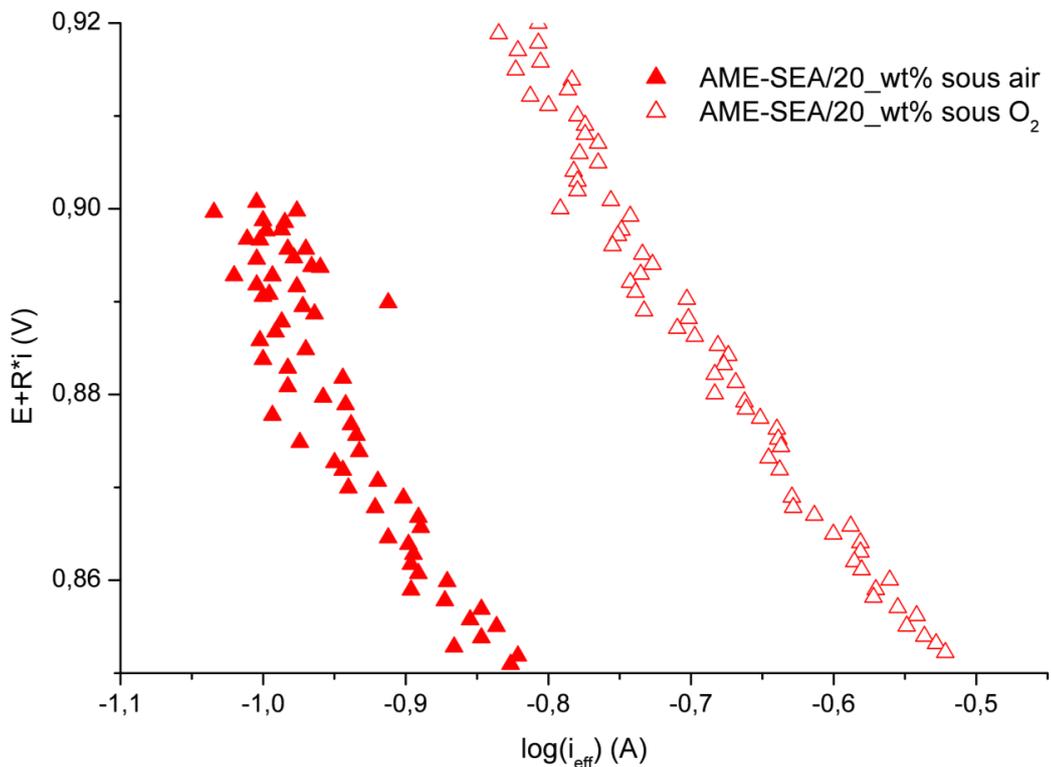


Figure 104: Représentation de Tafel des courbes de polarisation (en fonction de la densité de courant) de l'AME réalisé avec l'électrocatalyseur SEA/20\_%m, obtenues sous air et sous O<sub>2</sub>. Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode (P=1.3 bar, T=70 °C, stœchiométrie H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>=2/12.5 ; H<sub>2</sub>/air=2/2.5).

Sur la Figure 103, le changement de pente de Tafel est visible : la pente de Tafel obtenue sous oxygène est de -107 mV/dec contre -160 mV/dec sous air. Cela signifie que les pertes diffusives ne sont pas négligeables même aux faibles densités de courant pour AME-Ctrl/23\_%m. La valeur mesurée sous oxygène reste tout de même plus élevée que celle mesurée pour AME-Réf/35\_%m, ce qui est le signe d'un mécanisme réactionnel favorisant la production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Sur la Figure 104, nous n'observons pas de changement visible de la pente de Tafel. Le calcul donne une pente de Tafel de -254 mV/dec sous oxygène contre -256 mV/dec sous air. Par conséquent, la valeur élevée de la pente de Tafel n'est pas due à des pertes diffusives importantes mais bien à un mécanisme de réduction de l'oxygène à 2 électrons en raison de la pollution par le chlore. Il peut paraître étonnant que la pente de Tafel mesurée en pile soit si différente de celle mesurée sur électrode à disque tournant (cf. V.3.3). Cependant, il faut garder à l'esprit que les tests ORR (permettant le calcul de la pente de Tafel sur électrode à disque tournant) ont été réalisés après une série de CO strippings qui ont « nettoyé » l'électrocatalyseur, ce qui n'a pas été le cas lors des tests en pile. Par conséquent, une quantité importante de chlore est restée adsorbée lors des tests en pile, ce qui modifie le chemin réactionnel de la réaction de réduction de l'oxygène et donc la pente de Tafel. Il serait intéressant de mettre en place une procédure de nettoyage des AME préparés avec cet électrocatalyseur avant leur utilisation.

## V.5. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'amélioration de l'activité catalytique de nos électrocatalyseurs que nous avons préparés, dans un premier temps, avec la méthode de référence. Ils présentent en effet des défauts tels que la présence de grosses particules et d'agglomérats plus ou moins bien répartis. Par conséquent, leur surface de platine actif et leur activité catalytique sont bien inférieures à celles de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E déjà testé (cf. chapitre III). Il s'agit de paramètres cruciaux à améliorer car le développement commercial des piles PEM ne peut se faire sans la réduction de la charge en platine des AME et par voie de conséquence sans l'amélioration de l'activité catalytique des électrocatalyseurs. Pour cette étude, nous avons travaillé à partir de la meilleure texture d'aérogel de carbone étudiée et déterminée dans le chapitre III, et nous avons modifié la méthode de dépôt de platine (imprégnation et/ou réduction). Nous avons ainsi synthétisé trois électrocatalyseurs différents, dont nous avons comparé les propriétés et les performances à celles de notre électrocatalyseur de référence (i.e. préparé avec la méthode décrite dans le chapitre II : imprégnation par  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  suivie d'une réduction chimique par  $\text{NaBH}_4$  puis d'une réduction thermique à  $350^\circ\text{C}$  sous  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2$ ).

Le premier électrocatalyseur a été fabriqué à partir de la méthode dite de réduction chimique contrôlée avec pour objectif de réduire la taille des particules de platine et le nombre d'agglomérats. L'imprégnation est réalisée de la même manière que dans la méthode de référence mais la solution est filtrée avant de procéder uniquement à une réduction chimique par  $\text{NaBH}_4$ . Le second électrocatalyseur a été synthétisé en utilisant la méthode dite « Strong Electrostatic Adsorption » ou SEA. Cette méthode favorise la bonne dispersion du précurseur métallique lors de la phase d'imprégnation et permet d'obtenir de petites particules bien réparties. Pour cet électrocatalyseur, seule une réduction thermique a été pratiquée. Le troisième électrocatalyseur a été préparé en adoptant un protocole d'imprégnation identique à celui de la méthode de référence suivie d'une réduction sous UV. L'objectif de cette méthode était de s'affranchir de la réduction chimique en phase liquide qui peut former de grosses particules et de la réduction thermique qui peut modifier la chimie de surface du carbone.

Les électrocatalyseurs ainsi préparés ont ensuite subi différentes caractérisations afin de comparer leurs propriétés. Le Tableau 24 récapitule les caractéristiques des différents électrocatalyseurs.

Méthode de dépôt de Pt	Quantité de Pt		Taille des particules (pic sur CO stripping <sup>3</sup> ) (nm)	$S_{Pt-CO}$ (m <sup>2</sup> /g <sub>Pt</sub> )	$b_{EDT}$ (mV/dec)	$S_{Pt-AME}$ (m <sup>2</sup> /g <sub>Pt</sub> )	$b_{AME}$ (mV/dec)
	déposée en 1 imprégnation/ réduction (%m)	Présence d'agglomérats de Pt					
Référence	35	oui	3 - 4	13	- 69	18.1	- 93
Réduction contrôlée	7	oui	2	67	- 82	18.7 <sup>4</sup>	- 160
SEA	10	non	2	105	- 79	35.8 <sup>4</sup>	- 256
Réduction par UV	15	non	NA	NA	NA	NA	NA

**Tableau 24: Récapitulatif des caractéristiques des électrocatalyseurs préparés avec différentes méthodes de dépôt de platine.  $S_{Pt-CO}$  : surface de platine actif mesurée sur le pic d'oxydation du CO lors du CO stripping sur électrode à disque tournant,  $b_{EDT}$  : pente de Tafel déterminée sur électrode à disque tournant,  $S_{Pt-AME}$  : surface de platine actif mesurée en AME,  $b_{AME}$  : pente de Tafel déterminée en AME.**

Leur analyse au microscope électronique en transmission et par diffraction des rayons X a permis d'obtenir des informations sur la dispersion et la taille des particules de platine déposées. L'emploi d'une méthode de réduction chimique contrôlée permet de diminuer la taille des particules de platine (1 à 2 nm) ainsi que le nombre d'agglomérats par rapport à la méthode de référence. La méthode SEA est la meilleure en termes de répartition et de taille de particules (environ 2 nm). Enfin, la méthode de réduction UV donne naissance à de très petites particules de platine (moins de 1 nm).

La caractérisation sur électrode à disque tournant des électrocatalyseurs a confirmé les observations déjà réalisées sur la taille et la répartition des particules de platine. Par ailleurs, l'étude de ces électrocatalyseurs indique la présence d'une pollution par les ions  $Cl^-$  adsorbés sur les particules de platine. Cette pollution est légère pour l'électrocatalyseur de référence et devient sensible pour les électrocatalyseurs préparés avec la méthode de réduction chimique contrôlée et la méthode SEA. Par ailleurs, l'électrocatalyseur préparé avec la méthode de réduction contrôlée semble être également pollué par d'autres éléments que le chlore, probablement car il n'a pas été réduit thermiquement. Ces différentes pollutions se traduisent par une augmentation des pentes de Tafel et par un écart important sur les valeurs de surface

<sup>3</sup> cf. Figure 98

<sup>4</sup> Ces valeurs pourraient être améliorées en faisant une procédure de « nettoyage » du catalyseur

de platine actif mesurées sur le pic de désorption de l'hydrogène et sur le pic d'électro-oxydation du CO. Malgré cette pollution, la réduction de la taille des particules et l'amélioration de leur répartition ont permis d'augmenter la surface de platine actif ainsi que l'activité catalytique massique. Enfin, l'analyse préliminaire sur électrode à disque tournant (voltamétrie cyclique) de l'électrocatalyseur réduit sous UV a montré que la quantité de platine déposée était trop faible. Par conséquent, nous n'avons pas approfondi les caractérisations pour cet électrocatalyseur, que ce soit sur électrode à disque tournant ou en AME.

Finalement les performances des électrocatalyseurs utilisés dans la couche catalytique cathodique d'AME ont été évaluées sur le banc de test monocellule. Cette étude a montré que la pollution au chlore de l'électrocatalyseur préparé avec la méthode SEA était préjudiciable pour ses performances en pile : le chlore bloque les sites actifs et sa présence modifie le mécanisme réactionnel de la réaction de réduction de l'oxygène en favorisant la production de  $H_2O_2$ . Par contre, l'électrocatalyseur préparé avec la méthode de réduction chimique contrôlée (également pollué) présente de meilleures performances que l'électrocatalyseur de référence. Cette différence de comportement peut s'expliquer d'une part par la différence de distribution de taille de particules (par rapport à la méthode SEA) : la présence de particules plus grosses et/ou agglomérées rendrait la pollution au chlore moins sensible car sur ces grosses particules, car la répartition du chlore est moins dense et donc l'adsorption est moins gênée. D'autre part, il est possible que la réduction chimique par  $NaBH_4$  en phase liquide soit plus efficace pour éliminer le chlore que la réduction thermique sous hydrogène. En conclusion, les deux meilleures méthodes de dépôt de platine sur notre aérogel de carbone pour une application en pile à combustible PEM sont la méthode de réduction chimique contrôlée et la méthode de référence. Par conséquent, ces deux électrocatalyseurs seront utilisés dans le chapitre VI pour évaluer le vieillissement des aérogels de carbone et l'impact des deux méthodes de dépôt de platine sur le vieillissement sera étudié. Néanmoins, la méthode SEA a montré qu'elle permettait de donner naissance à des particules de platine de taille adaptée et bien réparties. Il serait donc intéressant de prendre le meilleur des différentes méthodes pour bénéficier de leurs atouts respectifs, à savoir : imprégnation en utilisant la méthode SEA, suivie d'une réduction chimique contrôlée par  $NaBH_4$  puis d'une réduction thermique sous hydrogène. Par ailleurs, il serait intéressant de tester un autre précurseur platinique ne contenant pas de chlore pour essayer de maintenir les performances tout en s'affranchissant des problèmes de pollution.



# Chapitre VI – Analyse du vieillissement des Assemblages Membrane Electrodes étudiés

---

