

THESE

Présentée par

Guillaume KROSNICKI

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE STRASBOURG

Spécialité : **Physique et Chimie Physique**

**Utilisation de fullerène comme support de catalyseur pour
les piles à combustible de type PEMFC**

Thèse dirigée par **Delphine FELDER-FLESCH** et

co-encadrée par **Nicolas GUILLET**

préparée au sein du **Laboratoire des Composants pour Piles à combustible, Electrolyse, et
de Modélisation**

au **Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives de Grenoble**

Thèse soutenue publiquement le **07 décembre 2011**,

Devant le jury composé de :

Pr. Elena SAVINOVA	Présidente
Dr. François LAPICQUE	Rapporteur
Pr. Piérick HUDHOMME	Rapporteur
Dr. Jean-Louis GALLANI	Examineur
Dr. Olivier LEMAIRE	Examineur
Dr. Delphine FELDER-FLESCH	Directrice de thèse
Dr. Nicolas GUILLET	Co-encadrant de thèse

« La connaissance s'acquiert par l'expérience, tout le reste n'est que de
l'information »
Albert Einstein (1879 – 1955)

Remerciements

Pour ce travail, je tiens tout d'abord à remercier Olivier, qui a eu l'idée de ce sujet et qui m'a permis d'effectuer cette thèse en m'encadrant puis, devenu chef du laboratoire LCPEM, en me donnant les moyens de réaliser mes travaux.

Je remercie tout autant Nicolas qui a pris l'encadrement de la thèse par la suite et qui m'a prodigué de nombreux conseils concernant tout aussi bien l'électrochimie que la rédaction de ce manuscrit.

Evidemment, je remercie Delphine, ma directrice de thèse, qui m'a beaucoup aidé, en particulier en chimie, aussi bien lors des expériences à l'IPCMS qu'à distance lorsque j'étais à Grenoble. Et merci, le vin et les chocolats étaient très bons !

Je souhaiterais remercier Nicolas Bardi, en tant que chef du LCPEM à mon arrivé, pour son accueil au sein du laboratoire. De même, je remercie Jean-Louis Gallani, chef du département de chimie organique (DMO) de l'IPCMS, pour son accueil lorsque je suis venu réaliser les synthèses.

Je souhaite remercier l'Université du Roi Saud, pour avoir financé ces travaux, et Abdullah Al-Mayouf pour avoir fait le lien avec cette université.

Je remercierai également tous les membres du jury de cette thèse. François Lapique et Piétrick Hudhomme qui ont accepté de rapporter ce travail, ainsi qu'Elena Savinova d'avoir présidé le jury.

Enfin, je tiens à remercier tous les membres des deux laboratoires, LCPEM et IPCMS, qui m'ont aidé à mener à bien ce travail de thèse, aussi bien du point de vue scientifique que de l'ambiance de travail. Je citerai toute l'équipe du LCPEM, avec tout d'abord Galdric, mon alter ego de thèse, et puis, dans le désordre, Benoit et son vocabulaire châtié ; Thomas et son IMC parfait ; Eric avec qui la science avance depuis l'école ; Denis, le Dieu de la pile ; Rémi et son calme olympien ; Nassim qui fut mon mentor de début de thèse ; Fred avec ses précieux conseils et ses chats à garder, Sylvain, le seul à connaître le nombre d'états d'oxydation du vanadium ; Virginie, la « peutiote » martyrisée ; Yannick, l'autre geek du labo ; Boris qui est maintenant perdu sur son île ; Julien, le « roux » ; Karine pour son aide et sa bonne humeur ; Aurore et ses super concerts ; Mohammed, mon autre acolyte de bureau ; Caroline et sa sangria ; Florica et sa sérénité légendaire ; Sylvie pour sa grande aide, parfois à ses dépens ; Laure pour toute son aide sur les caractérisations microscopiques ; Eric pour sa patience à caractériser mes échantillons à l'XPS ; Arnaud pour ses bonnes discussions ; Jenny, Lutin Vert ; Joël, fan de Shakira et grand martyrisé de Lutin Vert ; Aline la « moche » ; ainsi que Federico, Ludo, Marion, Alison, Romain, Alejandro et toute l'équipe de modélisation, Cyril, Denis, Dominique, Samir, Anne-Gaëlle, Christelle, Seng-Kian, Nicolas, Samira, Pierre-André, Sophie, Christine et Véronique. De même, je remercie toute l'équipe du DMO de l'IPCMS.

Et je remercie mes amis, ma famille et Sophie.

Index

Acronymes :

AME : Assemblage Membrane Electrode
CB : Carbon Black = noir de carbone
CEA : Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives
CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique
Dba : dibenzylideneacetone
DoE : Department of Energy = département de l'énergie américain
DRX : Diffraction des Rayons X
ERH : Electrode de Référence à l'Hydrogène
ESH : Electrode Standard à Hydrogène
ESM : Electrode au Sulfate Mercureux
FePc : Phtalocyanine de fer
GDL : Gas Diffusion Layer = couche de diffusion gazeuse
GIEC : Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat
HOR : Hydrogen Oxidation Reaction
HR : Humidité Relative
Hupd : Hydrogen Under Potential Deposition
ICP-MS : Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy = spectroscopie par torche à plasma couplé à un spectromètre de masse
IPCMS : Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg
LCPEM : Laboratoire des Composants pour Piles à combustible, Electrolyse, et de Modélisation
LITEN : Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Énergies nouvelles et les Nanomatériaux
MEB : Microscope Electronique à Balayage
MET : Microscope Electronique à Transmission
MWNT : Multi-Wall NanoTube = nanotube multi-feuillets
OCDE : Organisation de Coopération et de Développement Économiques
OCV : Open Circuit Voltage = potentiel en circuit ouvert
ORR : Oxygen Reduction Reaction = réaction de réduction de l'oxygène
PAC : Pile A Combustible
PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell = pile à combustible à membrane échangeuse de proton
RDE : Rotating Disk Electrode = électrode tournante à disque
RRDE : Rotating Ring Disk Electrode = électrode tournante à disque-anneau
SWNT : Single-Wall NanoTube = nanotube mono-feuillet
XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy = spectroscopie photoélectronique à rayons X

SOMMAIRE

INTRODUCTION 3

CHAPITRE 1 : Contexte de la thèse 5

1.1. Contexte énergétique mondial	5
1.2. La pile à combustible	10
1.2.1. Historique	10
1.2.2. Principe de fonctionnement	13
1.2.3. Les composants du cœur de pile PEMFC	15
1.3. Le catalyseur et la couche active	17
1.3.1. Le platine et son rôle comme catalyseur des réactions électrochimiques.....	17
1.3.2. La problématique du platine	18
1.3.3. Catalyseurs à base de métaux non nobles.....	21
1.3.4. Dégradation de la couche active.....	24
1.3.5. Piles à combustibles : objectifs visés et voies d'améliorations.....	28
1.4. Améliorer la durabilité de la couche active en remplaçant le matériau support	29
1.5. Les fullerènes	37
1.5.1. Description des fullerènes.....	37
1.5.1.1. Histoire	37
1.5.1.2. Fabrication.....	38
1.5.1.3. Quelques propriétés physico-chimiques du C ₆₀	40
1.5.2. Le fullerène comme catalyseur et support de catalyseur.....	42
1.6. Objectifs de la thèse	49

CHAPITRE 2 : Synthèse des catalyseurs 51

2.1. Synthèses de catalyseur	51
2.1.1. Synthèse de catalyseurs de référence sur fullerène.....	51
2.1.2. Synthèse organométallique des metallofullerènes	51
2.1.3. Synthèses de catalyseur non-noble à base de fullerène.....	58
2.2. Caractérisations physico-chimiques	62
2.2.1. Analyses élémentaires	62
2.2.2. Spectroscopie Raman.....	63
2.2.3. Microscopie Electronique à Transmission (MET).....	64
2.2.4. Test de solubilité dans le toluène	70
2.2.5. Spectroscopie Photoélectronique X (XPS)	72
2.3. Conclusion.....	77

CHAPITRE 3 : Caractérisations électrochimiques 79

3.1. Tests sur Electrode Tournante à Disque Anneau	79
3.1.1. Principe de fonctionnement	79
3.1.2. Préparation de l'échantillon.....	80
3.1.3. Electrochimie.....	82
3.2. Demi-pile.....	93
3.2.1. Principe de fonctionnement	93
3.2.2. Préparation de l'échantillon.....	94
3.2.3. Electrochimie.....	94
3.3. Pile.....	113
3.3.1. Préparation de l'assemblage membrane électrode (AME).....	113
3.3.2. Electrochimie.....	115
3.4. Conclusions	119

CHAPITRE 4 : Résultats électrochimiques et discussion 121

4.1. Les métallofullerènes	121
4.1.1. Pt _n C ₆₀	121
4.1.2. Pd _n C ₆₀	145
4.1.3. Comparaison platine/palladium et bimétallique	160
4.2. Les catalyseurs non-nobles à base de fer	165
4.3. Comparaison des catalyseurs avec Pt/C, PtCo/C commercial et Pt/C₆₀ et Pd/C commercial.....	173
4.4. Durabilité	181
4.5. Conclusion.....	192

CONCLUSION..... 195

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 199

INTRODUCTION

Au sein du CEA Grenoble, le Laboratoire des Composants de Pile à combustible et d'Electrolyseur, et de Modélisation (LCPEM) étudie et développe, entre autre, de nombreux éléments du cœur de pile à combustible de type PEM. En particulier, l'étude de nouveaux catalyseurs, et de leurs supports, permet de diminuer le coût de la pile et d'améliorer sa longévité. Le support des catalyseurs est généralement du carbone, comme le noir de carbone, le support le plus courant, ou encore le graphite et les nanotubes de carbone.

L'usage du fullerène, troisième forme allotropique du carbone avec le graphite et le diamant, n'a été que peu exploré dans les piles à combustible. Pourtant, cet ensemble de molécule possède des propriétés physico-chimiques intéressantes, notamment en ce qui concerne la stabilité, la solubilité et le greffage. L'étude de ce carbone particulier est évidemment d'un grand intérêt dans le développement de nouveaux catalyseurs. Cette thèse, intitulée « les fullerènes comme support de catalyseur pour les piles à combustible de type PEM » a été lancée dans cette optique.

En raison du peu d'étude sur le fullerène comme support de catalyseur, nous avons choisi d'explorer deux voies utilisant le fullerène C₆₀, le plus commun.

La majeure partie de l'étude a consisté à caractériser l'utilisation des métallofullerènes de platine ou de palladium comme catalyseur pour la réaction de réduction de l'oxygène. Ces composés sont de type M_nC₆₀, avec M = Pt et Pd où l'élément métallique est greffé par une liaison de coordination au fullerène C₆₀. Cette mise en œuvre originale du platine ou du palladium, deux métaux couramment utilisés comme catalyseur de pile à combustible, permet d'espérer une meilleure tenue au vieillissement que les catalyseurs classiques tout en offrant une activité catalytique similaire. Les composés ont été synthétisés dans le Département des Matériaux Organiques (DMO) de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS – 7504).

La deuxième partie de l'étude a été une approche concernant l'utilisation de fullerène comme support de catalyseurs non-nobles à base de phtalocyanine de fer. Ces catalyseurs sans métaux précieux sont extrêmement intéressants en raison de leur coût mais diverses limitations existent, comme une plus faible activité catalytique et la nécessité de réaliser des couches actives épaisses pour palier cette faiblesse. La solubilité du fullerène C₆₀ dans certains solvants nous permet d'envisager de synthétiser des catalyseurs contenant une plus grande densité de sites actifs azotés que les catalyseurs non-nobles à base de noir de carbone. Comme précédemment, ces catalyseurs ont été testés vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène.

La présentation de ce travail de recherche est articulée en quatre chapitres :

- Le premier chapitre présente tout d'abord le contexte technique, économique et écologique de l'étude, puis décrit le fullerène et les métallofullerènes.
- Le second chapitre est consacré à la synthèse des métallofullerènes et des catalyseurs non-nobles. Nous présentons également les caractérisations physico-chimiques réalisées sur chacun de ces composés.
- Le troisième chapitre détaille la mise en œuvre dans une couche active des catalyseurs synthétisés ainsi que les caractérisations électrochimiques effectuées

INTRODUCTION

en électrode tournante à disque-anneau, en demi-pile et en pile pour les composés les plus intéressants.

- Enfin, le dernier chapitre présente les résultats des caractérisations électrochimiques menées sur les différents catalyseurs de l'étude et les conclusions qu'il est possible d'en tirer. Les meilleurs composés ont été testés en pile et les performances comparées à celles obtenues avec des catalyseurs commerciaux. De plus, nous avons réalisé des premiers essais de durabilité avec certains métallofullerènes.

Ce travail de thèse a été essentiellement réalisé au sein du LCPem au CEA Grenoble, en collaboration avec l'IPCMS à Strasbourg, et financée dans le cadre d'une collaboration avec la King Saud University, à Riyadh en Arabie Saoudite.

Contexte de la thèse

1.1. Contexte énergétique mondial

L'explosion démographique et le changement de mode de vie des pays dit « émergents » (c'est-à-dire ceux qui ne font pas partie des pays membres de l'OCDE) conduisent à une croissance importante de la demande énergétique à travers le monde (cf. Figure 1). Cette énergie peut provenir de différentes sources : pétrole, charbon, gaz naturel, nucléaire et énergies renouvelables. Parmi celles-ci, comme le présente la Figure 2, les trois premières sont les plus utilisées mais sont également des énergies fossiles.

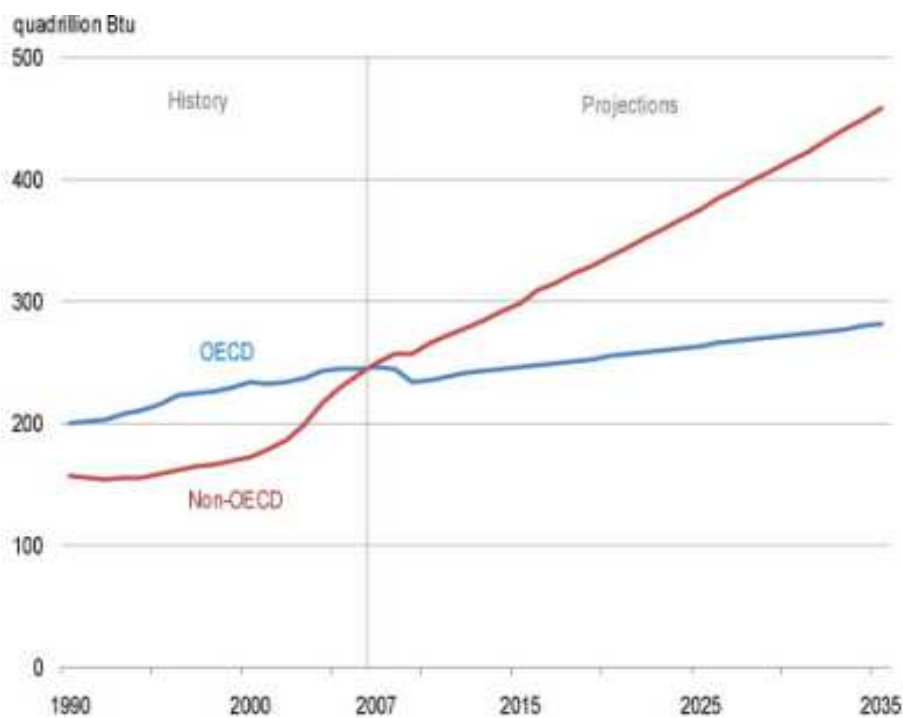


Figure 1 : évolution et estimations de la consommation énergétique des pays membres de l'OCDE et du reste du monde entre 1990 et 2035, quadrillion BTU = 10^{15} British Thermal Unit = $1,055 \cdot 10^{18}$ joules (source : International Energy Outlook 2010, U.S. Energy Information Administration)

Contexte de la thèse

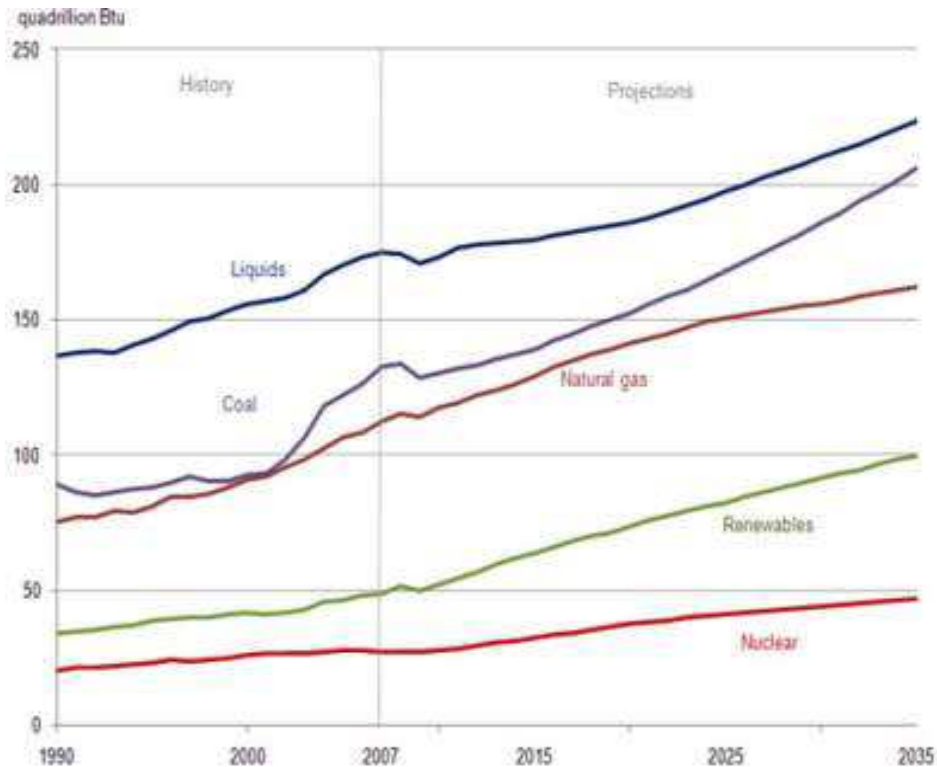


Figure 2 : évolution et estimations de la consommation mondiale des différentes énergies primaires entre 1990 et 2035 (source : International Energy Outlook 2010, U.S. Energy Information Administration)

Plusieurs problèmes découlent de cette utilisation des énergies fossiles. Tout d'abord, les stocks de ces composés, accumulés sur Terre depuis des millions d'années, ont été consommés très rapidement par l'Homme depuis la révolution industrielle (1850 à nos jours). De fait, les réserves diminuent et il devient de plus en plus coûteux d'exploiter des gisements qui sont toujours plus difficiles d'accès. En prenant l'exemple du pétrole, nous pouvons observer une importante augmentation du prix de cet hydrocarbure qui, selon les estimations, risque de se poursuivre de manière plus ou moins incontrôlée (Figure 3). Pour exemple, en 2011, avec un prix moyen du baril de pétrole en moyenne supérieur à 80 \$ (pour le premier semestre de l'année), l'augmentation se situe plutôt dans la fourchette haute des prévisions de 2009.

Contexte de la thèse

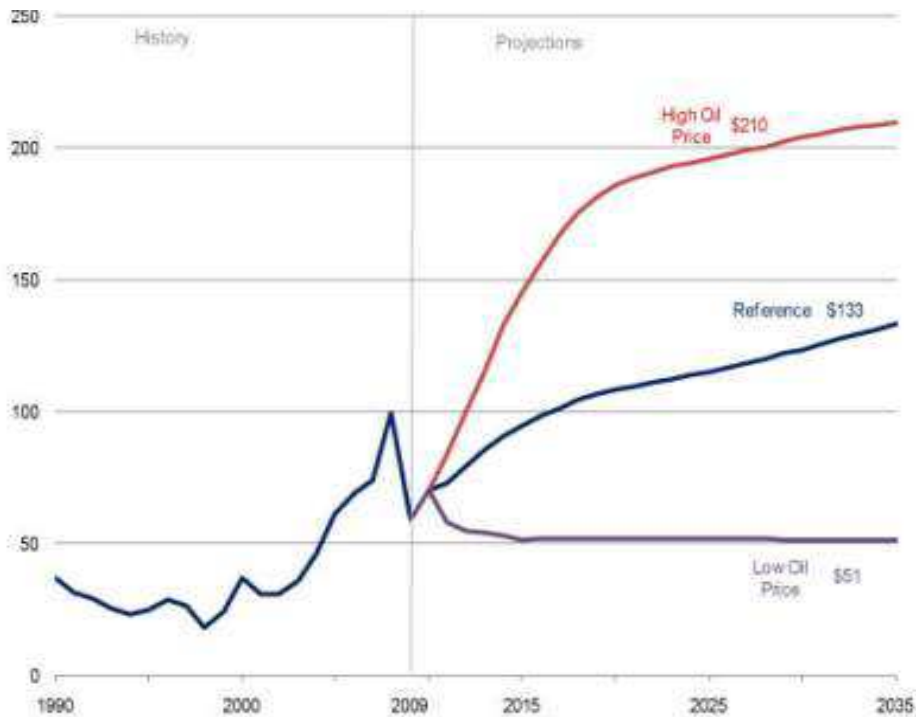


Figure 3 : évolution et estimations du prix du baril de pétrole en dollar (en ordonnée) depuis 1990 jusqu'en 2035 selon trois scénarios, en 2011, le baril est supérieur à 80 dollars (source : International Energy Outlook 2010, U.S. Energy Information Administration)

La combustion de ces matières entraîne d'importants rejets de gaz à effet de serre et de polluants atmosphériques. Depuis un siècle environ, il y a une très forte augmentation de ces rejets comme l'illustre la Figure 4.

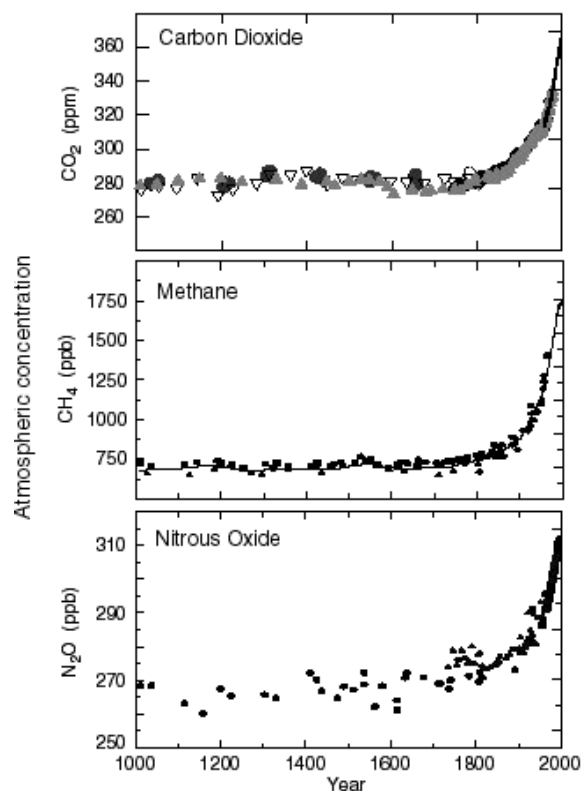


Figure 4 : variation des teneurs de l'atmosphère en gaz à effet de serre depuis 1000 (GIEC, 2001)

D'après le GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat), ces rejets sont la principale cause du réchauffement climatique, comme le montre la Figure 5 et qui correspond à l'augmentation de ces rejets, observé depuis le début du XX^{ème} siècle et qui pourrait avoir des effets écologiques¹, humanitaires¹ et financiers² catastrophiques à l'horizon 2100.

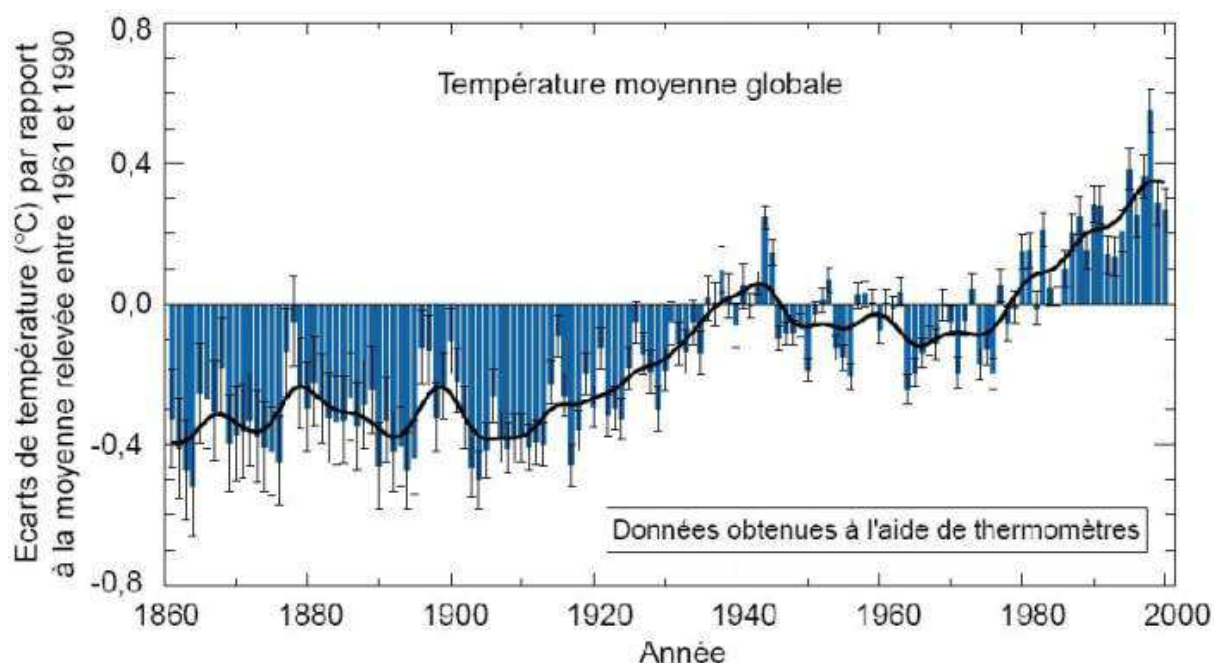


Figure 5 : variation de la température moyenne globale de la surface de la Terre au cours des 150 dernières années (source : rapport 2001 du GIEC)

S'il n'existe pas de solution unique au remplacement du pétrole et des autres énergies fossiles, il est possible d'envisager l'utilisation conjointe de plusieurs substituts énergétiques, comme, par exemple, utiliser l'hydrogène comme vecteur énergétique. Cet élément, présenté sous la forme de la molécule de dihydrogène : H_2 (qui sera nommée abusivement mais plus simplement hydrogène dans le reste du document), est extrêmement intéressant pour plusieurs raisons. Tout d'abord, c'est l'élément le plus abondant dans l'Univers (75 % en masse et 92 % en nombre d'atomes³). Sur Terre, cet élément est plus rare puisqu'il ne représente que 0,22 % du nombre d'atomes de la croûte terrestre (contre 47 % pour l'oxygène et 27 % pour le silicium) et 0,55 ppm des gaz atmosphériques⁴ mais il est l'un des deux composants de l'eau, molécule que l'on trouve en abondance sur Terre. De plus, avec une densité énergétique massique de $33,3 \text{ kWh kg}^{-1}$, l'hydrogène est près de trois fois plus intéressant que l'essence ($11,9 \text{ kWh kg}^{-1}$) et plus de deux fois que le gaz naturel (14 kWh kg^{-1}). Ce combustible est déjà largement utilisé en aérospatial (fusées) mais pourrait devenir un vecteur d'énergie (n'existant pas sur Terre sous forme dihydrogène, il faut le produire à partir d'autres énergies) intéressant pour des applications plus communes (transport, applications domestiques).

Dans cette optique, l'énergie contenue dans l'hydrogène peut être extraite de deux façons, soit par combustion dans un moteur à explosion, soit par oxydation à l'anode d'une pile à combustible. Dans le premier cas, l'énergie est extraite à l'aide d'un moteur à combustion interne identique à un moteur à essence classique mais la combustion de

Contexte de la thèse

l'hydrogène ne rejette quasiment que de l'eau, sans dioxyde de carbone et autres polluants (monoxyde de carbone, suies, particules imbrûlées) produites par la combustion des hydrocarbures. Néanmoins, le fait que la combustion a lieu en présence d'air (78 % d'azote et 21 % d'oxygène) et à haute température, provoque le rejet d'oxydes d'azote. Le rendement d'un tel moteur, utilisé par exemple dans le prototype BMW Hydrogen Série 7, est équivalent à celui d'un moteur à essence⁵ (système bicarburation consommant 1,33 kWh km⁻¹ avec de l'hydrogène et 1,36 kWh km⁻¹ avec de l'essence).

Un autre mode de combustion possible est l'utilisation d'une pile à combustible. Dans ce cas, l'hydrogène est oxydé à l'anode du dispositif et l'oxygène (pouvant provenir de l'air) est réduit à la cathode. La réaction produit alors de l'eau, de la chaleur et un courant électrique. Un tel système produit une énergie électrique avec un rendement pouvant atteindre 75 à 80 %. Ce rendement est ici exprimé par rapport au pouvoir calorifique inférieur, c'est-à-dire l'énergie thermique libérée par la réaction de combustion d'un kilogramme de combustible sous forme de chaleur à l'exclusion de l'énergie de vaporisation de l'eau présente en fin de réaction⁶.

Néanmoins, l'hydrogène ne peut être considéré comme un vecteur énergétique propre que si sa production l'est. En effet, l'hydrogène est principalement produit par reformage d'hydrocarbures fossiles et cette méthode est très émettrice de gaz à effets de serre. En revanche, il peut également être produit par électrolyse de l'eau en utilisant une énergie renouvelable, comme par exemple l'éolien (voir l'exemple de l'île norvégienne d'Utsira qui alimente une dizaine de maison par l'utilisation combinée d'éoliennes et de piles à combustible⁷).

1.2. La pile à combustible

1.2.1. Historique

Le principe de la pile à combustible a été découvert par l'allemand Christian Schönbein en 1839 et rapidement mis en application par l'anglais Sir William Grove la même année, comme l'illustre la Figure 6.

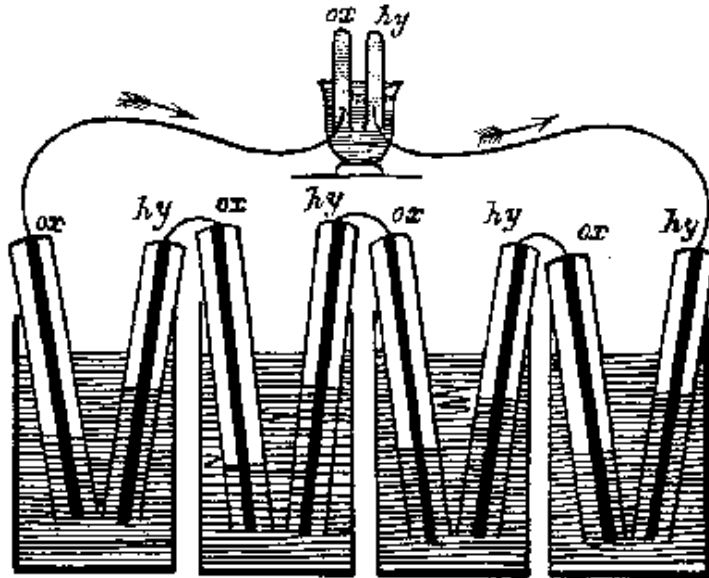


Figure 6 : schéma de pile de Sir William Grove

Cette pile était constituée de quatre cellules hydrogène – oxygène (contenus dans les tubes à essais du schéma) avec des électrodes de platine et de l'acide sulfurique comme électrolyte.

Environ cent ans plus tard, le premier modèle industriel de 1 kW a vu le jour en 1953 grâce à l'anglais Francis T. Bacon qui reprend les études sur la pile à partir de 1932. En 1959, il sort un prototype de 5 kW qui servira de modèle pour les piles utilisées dans les missions Gemini (Figure 7) puis Apollo (Figure 8).

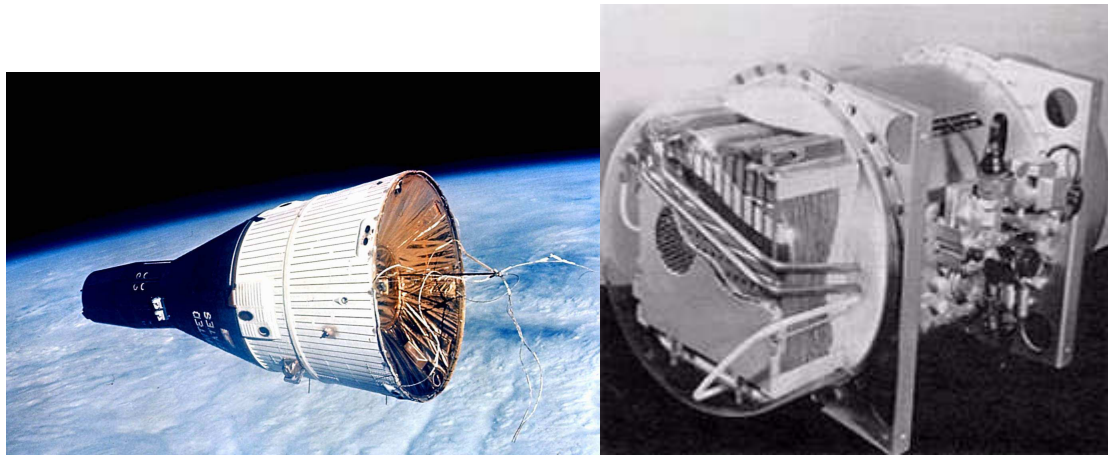


Figure 7 : à gauche, Gemini VII et à droite, une pile à combustible de 1 kW fabriquée par General Electric pour le programme Gemini (crédit : NASA)

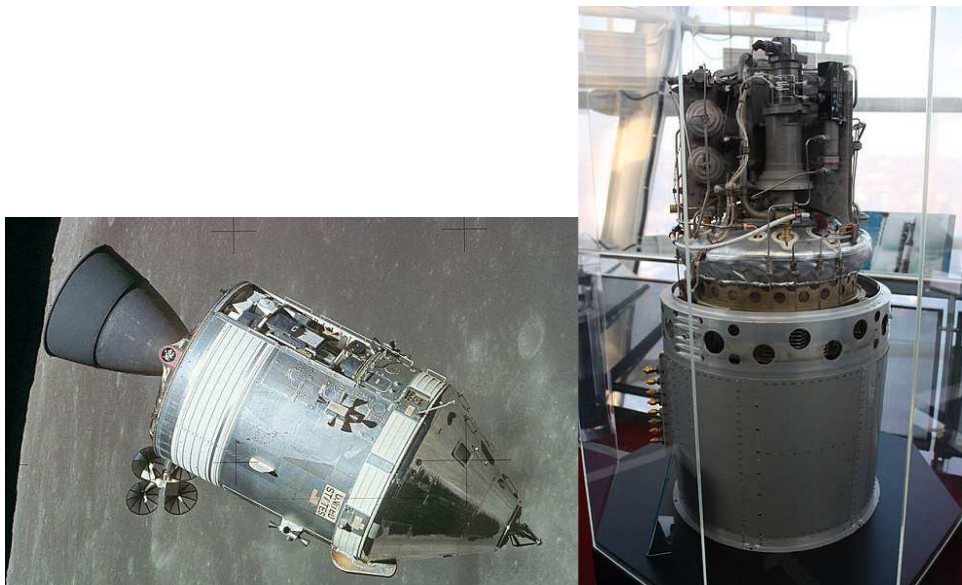


Figure 8 : à gauche, module de commande d'Apollo 15 (crédit : NASA) et à droite, une pile à combustible de 1,42 kW fabriquée par Pratt & Whitney pour le programme Apollo exposé au National Space Centre à Leicester, Angleterre (crédit : James Humphreys)

Entre 1963 et 1966, en pleine course à l'espace, le second programme spatial habité américain, Gemini, utilisa deux piles à combustibles de type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell = pile à combustible à membrane échangeuse de protons) de 1 kW, fabriquées par la société américaine General Electric, pour l'alimentation électrique des capsules et la production d'eau. Ce fût la première véritable utilisation de la pile à combustible.

Par la suite, lors du fameux programme Apollo et pour les autres programmes spatiaux comme la station spatiale Skylab et la navette spatiale, la NASA remplaça les piles de type PEMFC par des modèles de type AFC (alkaline fuel cell = pile à combustible alcaline) qui étaient capables de fonctionner plus longtemps (les PEMFC utilisaient alors des membranes en polystyrène sulfonaté, vieillissant moins bien que les membranes perfluoré, comme le Nafion[®], découvert à la fin des années 1960).

Cependant en raison des coûts importants de ces piles, il n’y a pas eu d’autres applications à grande échelle que le spatial, avant les années 1990 et les premiers développements de véhicules électriques utilisant des piles à combustible.

Dans le contexte énergétique futur, la voiture fonctionnant avec un moteur à combustion interne des énergies fossiles ne trouvera plus sa place. Dans cette optique, de nombreux constructeurs automobiles ont investi dans le développement de la voiture électrique, n’émettant pas de polluants ou de gaz à effet de serre. Dans ces véhicules, le stockage de l’électricité est assuré par des batteries. Les batteries de type nickel – cadmium (Ni-Cd) puis nickel – métal hydrures (Ni-MH), utilisées pour les applications transport depuis une vingtaine d’années sont maintenant supplantées par les batteries lithium – ion (Li-ion) qui offrent des densités massiques de stockage d’énergie plus intéressantes (Figure 9).

Comme nous pouvons le voir sur le diagramme dit « de Ragone » (couramment utilisée pour classer les convertisseurs électrochimiques en fonction de l’énergie et de la puissance disponibles) présenté en Figure 9, l’énergie spécifique (quantité d’énergie par unité de masse) d’une batterie est très inférieure à celle d’un moteur à combustion interne (« IC Engine »). Ainsi, en utilisant des batteries, qui sont encombrantes et lourdes (250 kg de batterie pour la Renault Fluence ZE), la voiture possède une autonomie beaucoup plus faible qu’avec un moteur classique (160 km contre 1360 km pour la Fluence diesel). Une solution pour améliorer cette autonomie est d’utiliser une pile à combustible à l’hydrogène et à l’air, qui présente une énergie spécifique bien supérieure aux batteries Li-ion, en complément (« range extender ») de ces batteries. Ainsi, un véhicule électrique peut atteindre 500 km d’autonomie (Peugeot 307 cc FiSyPAC qui consomme 995 g_{H2} pour 100 km⁸ soit une consommation énergétique de 0,33 kWh km⁻¹).

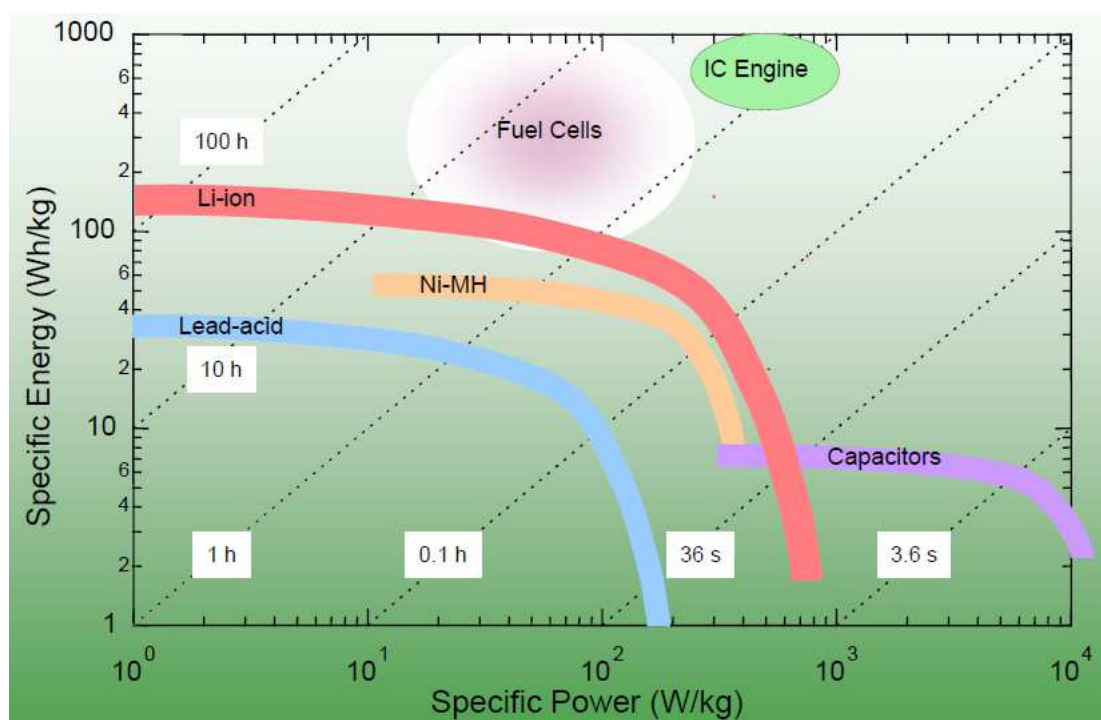


Figure 9 : diagramme de Ragone des différents convertisseurs électrochimiques et du moteur à explosion⁹.

En ordonnée, l’énergie spécifique exprime la quantité d’énergie disponible par unité de masse, et, en abscisse, la puissance spécifique exprime la puissance disponible par unité de masse. Les lignes transversales indiquent le temps de décharge des systèmes de stockage

Voyons maintenant comment fonctionne la pile à combustible à l'hydrogène.

1.2.2. Principe de fonctionnement

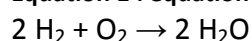
1.2.2.1. Principe général

La pile à combustible est un dispositif électrochimique permettant de convertir de l'énergie présente sous forme chimique en énergie électrique. L'oxydation du combustible à l'anode du dispositif et la réduction d'un comburant à la cathode génèrent de l'électricité, de la chaleur ainsi que certains produits de réaction. Les deux électrodes sont séparées par un électrolyte conducteur ionique. Contrairement aux piles et aux batteries, c'est un système ouvert qui doit être continuellement alimenté en réactifs combustibles et comburants. Il existe un très grand nombre de piles à combustibles, qui diffèrent principalement par la nature des réactifs utilisés et par la nature des ions transportés par l'électrolyte séparant les électrodes.

Nous allons nous concentrer sur les piles à combustibles fonctionnant avec le couple combustible/comburant hydrogène/oxygène (qui concerne également le couple H₂/air par extension), et en particulier la pile à combustible à membrane échangeuse de protons connue sous l'acronyme PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) qui fonctionnent avec un électrolyte se présentant sous la forme d'un film de polymère conducteur électronique.

Dans le cas d'une utilisation avec de l'hydrogène à l'anode et de l'oxygène à la cathode, la réaction bilan est la suivante :

Équation 1 : équation bilan d'une pile à combustible à l'hydrogène et à l'oxygène



Le produit de réaction est l'eau.

Les données thermodynamiques issues des potentiels des couples redox engagés permettent d'envisager une différence de potentiel de 1,23 V dans les conditions standard de pression et de température (25 °C et 101,3 kPa). Nous verrons néanmoins que cette valeur maximale de différence de potentiel est réduite par de nombreux paramètres cinétiques.

1.2.2.2. La PEMFC

La PEMFC, dont le schéma de fonctionnement est présenté Figure 10, est une pile à combustible utilisant une membrane polymère conductrice de proton comme électrolyte entre les deux électrodes. Cet ensemble membrane et électrodes est nommé le cœur de pile. Ce cœur est serré par deux plaques collectrices de courant qui assurent également l'approvisionnement en gaz réactifs, l'évacuation de l'eau et de la chaleur, et la cohésion mécanique de la pile.

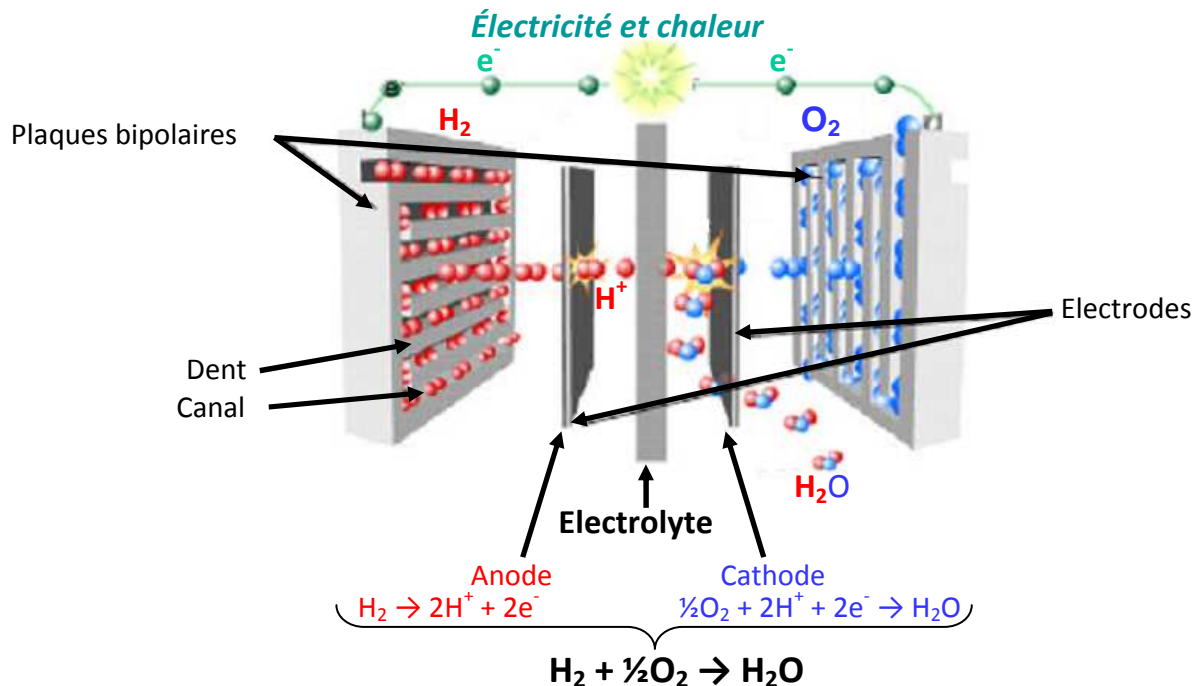


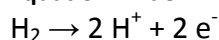
Figure 10 : schéma de fonctionnement d'une PEMFC

La membrane polymère doit permettre la conduction protonique entre les deux électrodes mais doit également être isolante électroniquement afin de faire circuler les électrons d'une électrode vers l'autre via le circuit électrique externe sur lequel sont raccordés les éléments électriques de l'utilisateur. De plus, cette membrane doit être imperméable aux gaz afin d'éviter le mélange des deux gaz qui conduirait à une combustion des réactifs au sein du dispositif et se traduirait, au mieux, par une baisse de rendement électrique de la pile.

Les électrodes sont les sièges des demi-réactions électrochimiques suivantes :

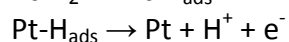
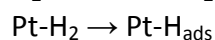
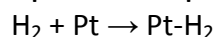
A l'anode :

Équation 2 : demi-réaction d'oxydation de l'hydrogène



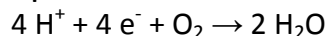
Cette réaction peut se décomposer de la façon suivante :

Équation 3 : étapes élémentaires de la demi-réaction d'oxydation de l'hydrogène¹⁰



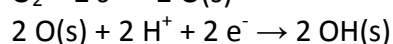
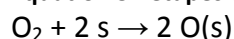
Et à la cathode :

Équation 4 : demi-réaction de réduction de l'oxygène



Dont les étapes élémentaires sont :

Équation 5 : étapes élémentaires de la demi-réaction de réduction de l'oxygène¹¹



Ces deux demi réactions font appel à des mécanismes d'adsorption à la surface de matériaux conducteurs électronique. Tous les matériaux ne sont pas égaux face à ces réactions. D'une part, ils doivent être stables dans les conditions de fonctionnement du système (température, pression, potentiel, pH) et d'autre part, ils doivent favoriser la cinétique de ces réactions (diminuer l'énergie d'activation qui est d'environ 10 kJ mol^{-1} pour l'oxydation de l'hydrogène sur du platine dans H_2SO_4 0,05 M à température ambiante¹² et 21 kJ mol^{-1} pour la réaction de réduction de l'oxygène sur le platine dans HClO_4 0,1 M à température ambiante¹³). Cette dernière fonction est le rôle d'un matériau dit « catalyseur ». Le catalyseur le plus utilisé à l'heure actuelle est, comme dans la pile de Sir William Grove en 1839, le platine.

Pouvant fonctionner sur une large gamme de température (de -20°C à plus de 100°C), les piles à combustible PEMFC ont l'avantage de pouvoir être utilisées dans beaucoup d'applications de la vie courante (du jouet électrique aux véhicules de transport en commun : bus, tramway, en passant par l'automobile). Pour obtenir la puissance électrique voulue, il suffit d'associer des cellules entre elles sous la forme d'empilement en série (d'où le terme de « piles » ; ces empilements sont aussi couramment dénommés par leur terme anglais « stacks »). Il est ainsi possible de produire des systèmes permettant de fournir des puissances de quelques watts pour les applications mobiles et nomades (téléphones mobiles, ordinateurs alimentés par des piles à combustible fabriquées par la société Paxitech par exemple¹⁴) tout comme plusieurs centaines de kilowatts pour des bus (comme le NEBUS de la société Daimler, présenté en 1997 et alimenté par une pile à combustible PEMFC de 250 kW ¹⁵)

1.2.3. Les composants du cœur de pile PEMFC

Le cœur d'une pile PEM est composé de deux électrodes séparées par une membrane. Les deux électrodes sont composées d'une couche active, contenant le catalyseur, déposée sur une couche de diffusion gazeuse (très souvent dénommées selon l'acronyme anglais de Gas Diffusion Layer : GDL), comme le montre la Figure 11. Cet

assemblage membrane et électrodes est noté AME (acronyme d'Assemblage Membrane Electrode).

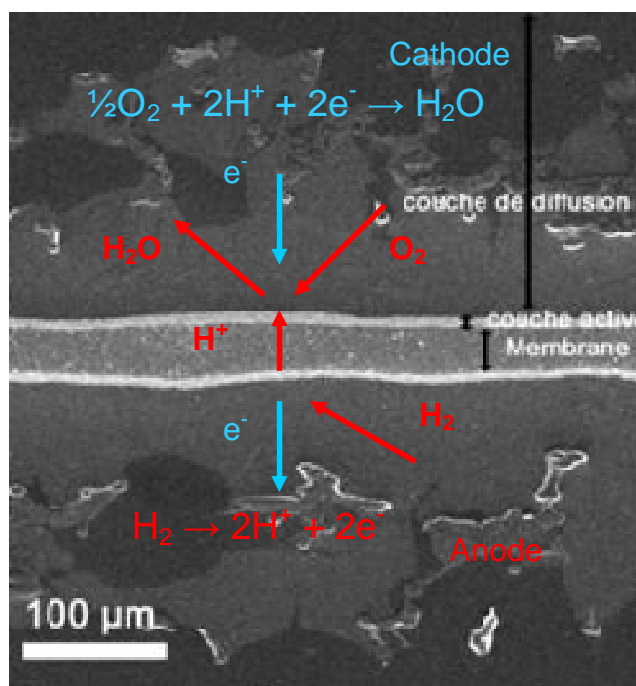


Figure 11 : observation microscopique (MEB) en coupe d'un cœur de pile

Cette couche de diffusion sert de support mécanique à la couche active et doit posséder plusieurs propriétés. Sa fonction principale est de permettre la diffusion des gaz réactifs jusqu'à la couche active ainsi que l'élimination des produits de réaction (eau sous forme liquide et/ou vapeur) et éventuellement de l'azote provenant de l'air. Elle doit cependant également être conductrice électrique évacuer la chaleur produite par les réactions électrochimiques exothermique et par effet Joule. Bien entendu, elle ne doit pas (trop) se dégrader dans les conditions normales de fonctionnement de la pile. Pour se faire, la couche de diffusion est généralement fabriquée en matériaux carbonés : fibres de carbone assemblées sous forme de tissu, de feutre (cardé, non tissé) ou de papier (non tissé auquel a été ajouté un liant).

La couche active, qui est le siège des réactions électrochimiques, possède les mêmes propriétés que la couche de diffusion avec en plus la fonction d'électrocatalyse avec le catalyseur présent à l'intérieur.

Enfin, la membrane électrolyte est constituée d'un polymère conducteur de protons. Cette conduction est assurée via l'eau contenue dans la membrane, ce qui justifie en partie les contraintes d'humidification des piles de type PEM. De plus, le polymère doit être isolant électrique et imperméable aux gaz afin de complètement séparer les deux électrodes. En pratique, cette imperméabilité n'est pas absolue et les gaz diffusent plus ou moins à travers la membrane (en fonction des conditions de température, de pression, d'humidification et des coefficients de diffusion des gaz) jusqu'à l'électrode opposée. Ce phénomène est appelé « perméation »¹⁶.

1.3. Le catalyseur et la couche active

Le catalyseur étant l'objet de cette étude, nous allons présenter plus en détail quel est son usage dans les piles de type PEM et comment il est intégré dans la couche active. De plus, nous nous intéresserons à la problématique de la dégradation de cette couche durant le fonctionnement d'une pile.

1.3.1. Le platine et son rôle comme catalyseur des réactions électrochimiques

Bien que la tension théorique d'une pile de type PEM soit de 1,23 V, elle est fortement réduite en raison de l'aspect cinétique lié à l'énergie d'activation qu'il est nécessaire de fournir pour voir se dérouler les réactions d'oxydation de l'hydrogène à l'anode et surtout par celle de la réduction de l'oxygène à la cathode.

L'utilisation de catalyseur permet de réduire la hauteur de la barrière énergétique qu'il faut franchir. L'oxydation de l'hydrogène sur le platine nécessite un apport plus faible (10 kJ mol^{-1}) que pour la réduction de l'oxygène (21 kJ mol^{-1})^{12,13}. L'énergie nécessaire pour franchir la barrière de potentiel peut être apportée sous différentes formes : thermique et/ou électrique. C'est-à-dire, soit en augmentant la température de fonctionnement, soit en sacrifiant une partie de l'énergie électrique (surtension d'activation).

Actuellement, le catalyseur le plus couramment utilisé est le platine. Les réactions électrocatalytiques se produisant en surface, ce métal est maintenant le plus souvent utilisé sous forme de nanoparticules, de quelques nanomètres de diamètre, afin d'obtenir un rapport surface par rapport au volume le plus grand possible. Ces nanoparticules sont déposées sur des agrégats de noir de carbone, de quelques dizaines de nanomètres de diamètre, afin d'assurer la conduction électrique par percolation à l'intérieur de toute la couche active. La Figure 12 présente une photographie TEM de ce carbone platiné auquel a été ajouté du Nafion®.

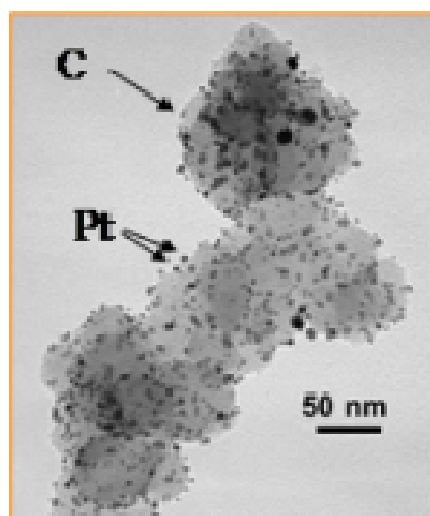


Figure 12 : photographie MET d'une couche active à base de carbone platiné et de Nafion®

Les demi-réactions font intervenir l'hydrogène ou l'oxygène sous forme gazeuse, des protons et des électrons. Il est donc nécessaire de garantir l'existence de zone d'accès à ces trois éléments, communément appelée zone de « point triple » qui sera le lieu de la réaction. Pour cela, la couche active, conductrice électronique au travers des particules de carbone platiné doit également être poreuse pour favoriser l'accès au gaz réactif et évacuer les éléments pouvant s'y accumuler (eau, azote). Enfin, elle doit permettre un accès des protons. Cette dernière fonction est assurée en mélangeant la poudre de catalyseur avec un électrolyte. Cet électrolyte est généralement, une suspension du même polymère que celui utilisé en membrane. Ce polymère étant plus ou moins imperméable aux gaz, la composition de la couche active est donc un compromis entre la quantité d'électrolyte nécessaire pour la conduction protonique, la quantité de carbone platiné qui assure conduction électronique et la porosité à la couche active. Ce compromis n'est pas établi de manière fixe mais l'ensemble des études s'accorde autour d'une valeur d'environ 30 % en masse pour chacun des trois éléments : carbone, platine et électrolyte.

1.3.2. La problématique du platine

Le platine est un métal noble et extrêmement rare sur Terre. Sa concentration dans la croûte terrestre est seulement de 0,005 ppm¹⁷ dont il ne resterait plus que 14000 t exploitables (dans le minerai de nickel essentiellement) sur une base de 48000 t¹⁸. Deux pays se partagent la majeure partie de la production des 200 tonnes de platine extraites annuellement : l'Afrique du Sud (75 %) et la Russie (15 %). Le cours du platine, de plus en plus utilisé en industrie (25 % de la production) et pour l'automobile (les pots catalytiques représentent 55 % de la production) a tendance à croître fortement même si ce cours est en partie artificiellement gonflé par la spéculation des marchés (voir chute des cours en 2008 – 2009 sur la Figure 13).

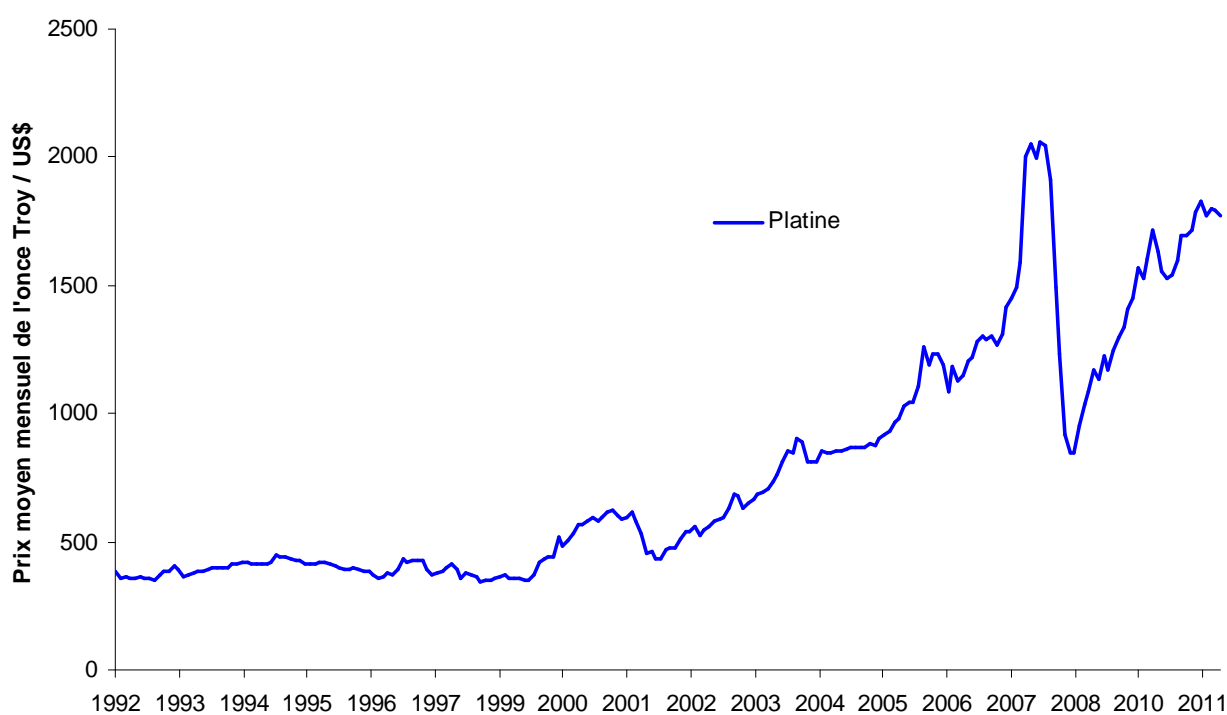


Figure 13 : évolution du prix de l'once (≈ 31 g) de platine en dollar depuis 1992 (source : Johnson Matthey)

Le platine étant un catalyseur très efficace pour l'oxydation de l'hydrogène, seule une très faible quantité est nécessaire à l'anode de la pile à combustible (quelques dizaines de microgrammes par centimètre carré¹⁹). Malheureusement, ce n'est pas le cas à la cathode où les surtensions d'activation restent élevées. Il est donc nécessaire d'utiliser au mieux le métal utilisé. La solution consistant à accroître la masse de platine utilisé dans l'électrode n'est pas nécessairement la meilleure.

Alors que le coût des électrodes augmente linéairement avec le chargement en platine, les performances des piles à combustible se stabilisent au-delà de 100 à 150 $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ comme le montre la Figure 14²⁰, en fonctionnement sous oxygène comme sous air.

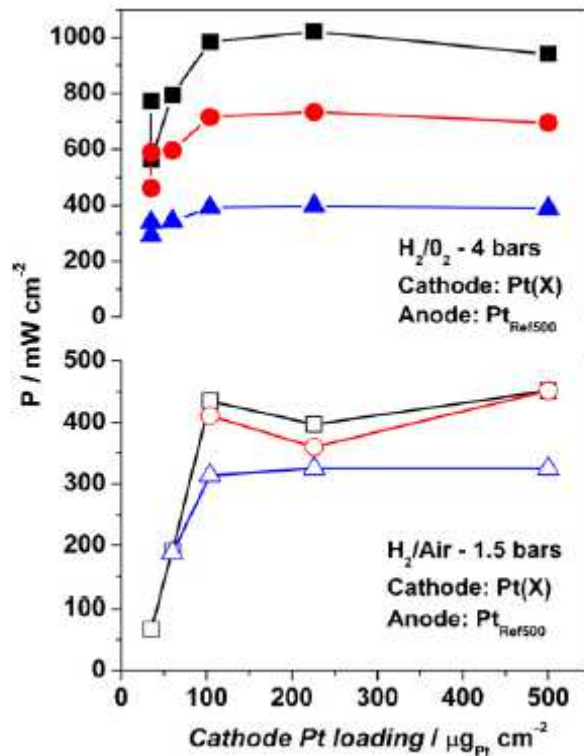


Figure 14 : performance d'une PEMFC en fonction du chargement de catalyseur à la cathode selon Billy et al.²⁰

Une autre solution consiste à utiliser des composés ayant une activité catalytique supérieure à celle du platine seul. Ces composés peuvent être du platine allié avec d'autres métaux du groupe du platine, comme par exemple l'iridium²¹ ou le palladium²² bien que le coût de ces métaux rares soit également en forte augmentation (Figure 15).

Contexte de la thèse

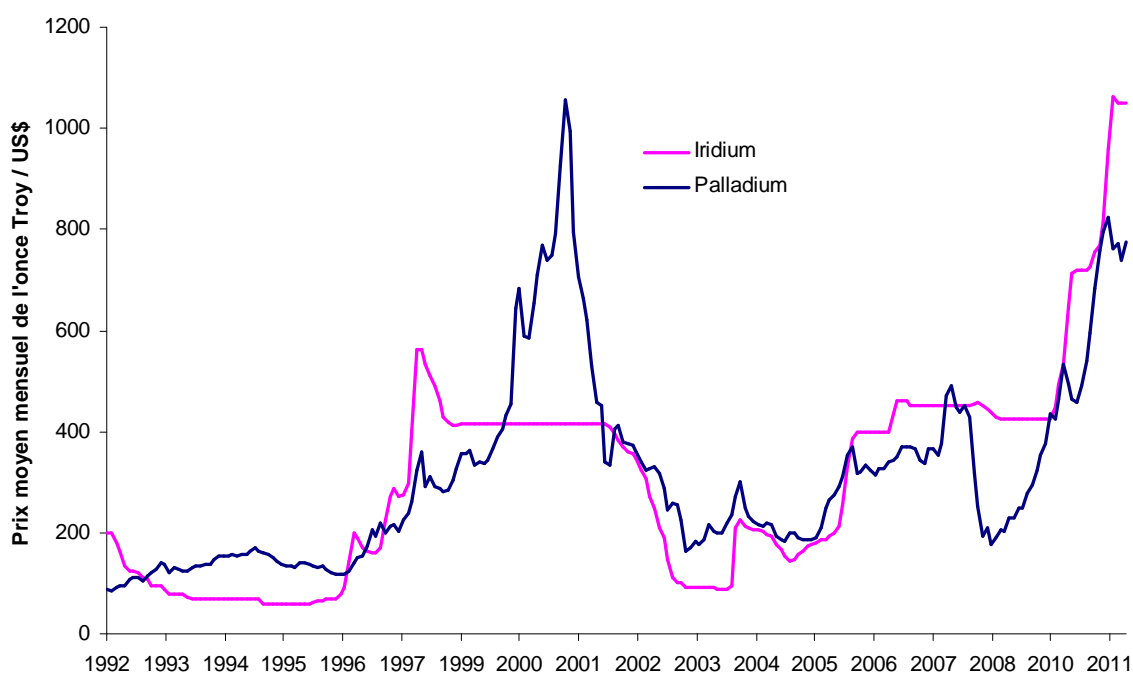


Figure 15 : évolution du prix de l'once ($\approx 31,1$ g) de l'iridium et du palladium en dollar depuis 1992 (source : Johnson Matthey)

En conséquence, il peut être intéressant d'allier le platine avec des métaux moins nobles tels que le cobalt²³, le fer²³, le cuivre²³ ou le nickel²⁴ sous forme de bimétallique²³ voire même de trimétallique²³. Ces alliages permettraient, à quantité de platine constante, d'augmenter l'activité catalytique²⁵, comme le montre le diagramme de type volcan de la Figure 16.

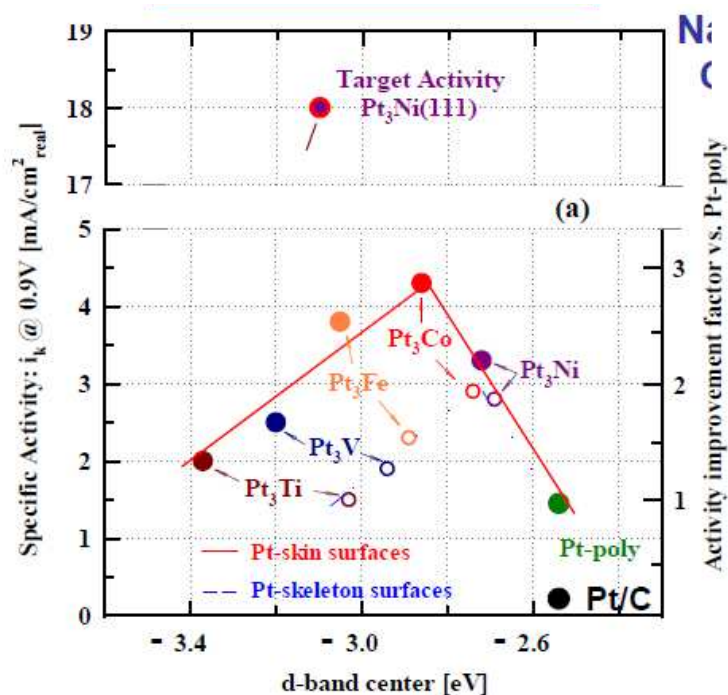


Figure 16 : diagramme de type volcan représentant l'activité spécifique de catalyseurs bimétalliques à base de platine en comparaison du platine seul. A droite, amélioration relative de l'activité par rapport au platine pur polycristallin²⁵

1.3.3. Catalyseurs à base de métaux non nobles

Enfin, une dernière solution pour abaisser le coût de la couche active consiste à utiliser des catalyseurs non-nobles tels que des composés contenant une structure métal-azote ou simplement azotée (à base de cyanamide par exemple). Bien que l'activité catalytique de ces produits soit plus faible que celle des catalyseurs à base de platine, leur prix est également beaucoup plus faible car ils ne contiennent que des éléments abondants sur Terre, comme l'azote, le fer ou le cobalt.

Ces catalyseurs métal-azote sont souvent synthétisés à partir de porphyrines, dont la molécule est visible sur la Figure 17 ou de phtalocyanines métalliques (Figure 18), des composés complexes qui sont déposés sur du noir de carbone et pyrolysés pour ne conserver que la structure métal-azote.

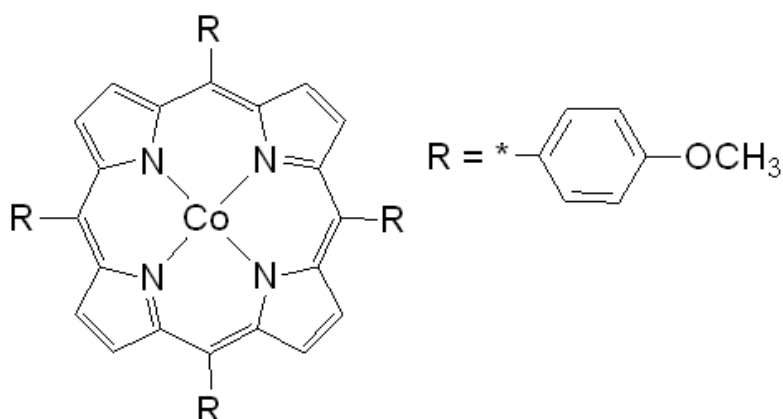


Figure 17 : schéma d'une molécule de porphyrine de cobalt (5,10,15,20-Tetrakis(4-méthoxyphényl)-21H,23H-porphine cobalt(II))

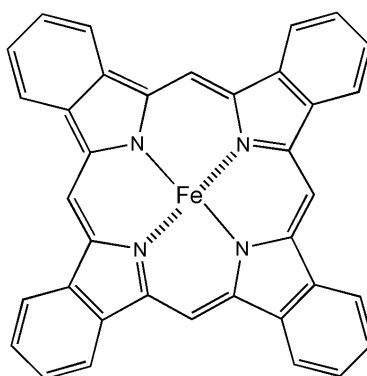
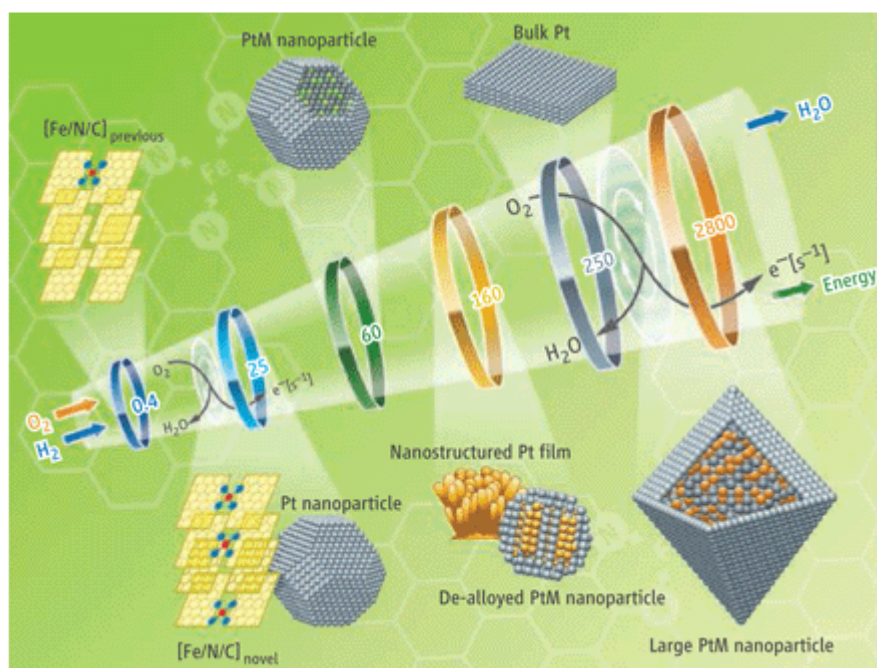


Figure 18 : schéma d'une molécule de phtalocyanine de fer

L'utilisation de ces molécules est inspirée de la nature. En effet, la molécule de porphyrine de fer est la partie hème de l'hémoglobine, la protéine dont la principale fonction est le transport de l'oxygène dans le sang²⁶. Il existe des catalyseurs non nobles équivalents, utilisables pour l'oxydation de l'hydrogène. C'est le cas de nickelates inspirés d'enzymes hydrogénases synthétisées par des cyanobactéries²⁷.

Il faut toutefois considérer que les performances atteintes avec des catalyseurs non nobles sont encore très éloignées de celles qui sont couramment observées avec des catalyseurs à base de platine.

Cette différence d'activité catalytique peut être caractérisée par la fréquence de conversion catalytique d'un matériau (appelée « turn over frequency » en anglais et notée par l'acronyme « TOF »). Elle est calculée²⁸ dans une condition donnée, par le nombre d'électrons produits par seconde sur chaque site actif²⁹ et s'exprime en s^{-1} . Cette donnée permet de classer les catalyseurs. Les meilleurs catalyseurs non-nobles³⁰ ont ainsi une fréquence de conversion de l'ordre de $25 s^{-1}$, soit dix fois inférieur à celui du platine massif (voir figure 19). En conséquence, pour obtenir une activité catalytique équivalente, il est nécessaire d'augmenter la quantité de sites actifs dans la couche active et pour cela, d'augmenter le chargement en catalyseur non-noble.



Le problème est qu'il est difficile d'obtenir une importante quantité de sites actifs dans un volume donné de la couche active car la proportion de structure azote-fer (par exemple) déposé sur le carbone est faible. Ainsi, le chargement maximal en métal sur le carbone, avant pyrolyse, est généralement de 0,05 à 10 % en masse³², à comparer aux 20 à 70 % de platine sur le noir de carbone pour les catalyseurs usuellement utilisés en pile à combustible. L'optimum qui dépend, entre autres, du précurseur azoté, du support carbone et du traitement thermique, se situe aux alentours de quelques pourcents³³, par exemple à 0,2 % comme sur la Figure 20.

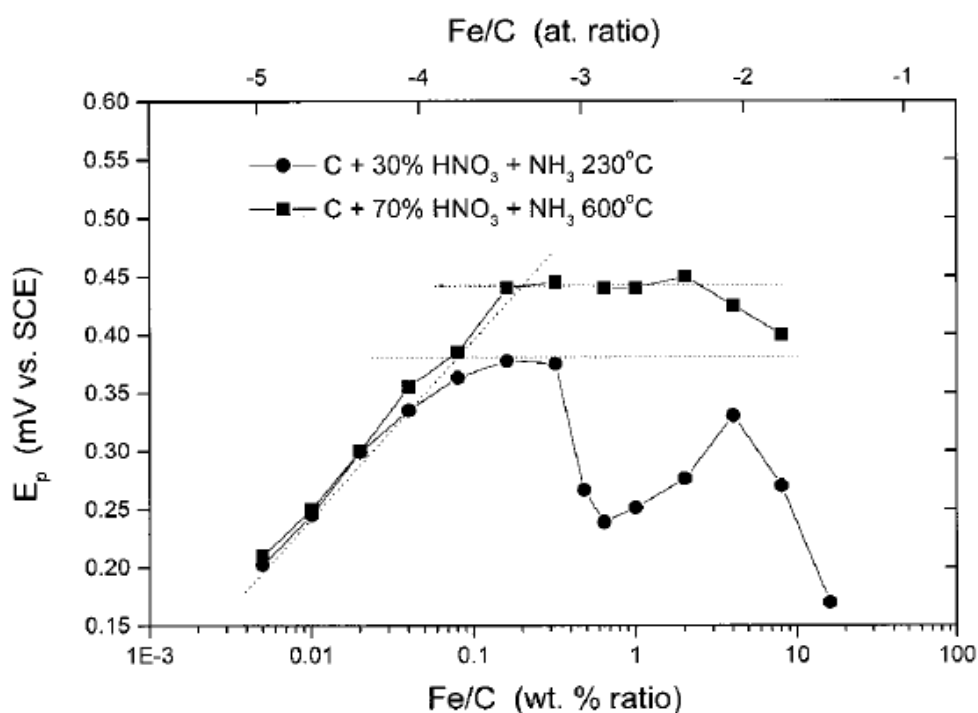


Figure 20 : effet du chargement initial en fer, en pourcentage massique, sur l'activité électrocatalytique vis à vis de la réaction de réduction de l'oxygène (déplacement du potentiel du pic de réduction E_p^{33})

Pour obtenir une grande quantité de sites actifs, il est alors nécessaire de réaliser des dépôts catalytiques d'une épaisseur importante (plusieurs dizaines de μm voire centaines de μm). De telles structures ne sont pas sans poser des problèmes importants au niveau de la diffusion des réactants (gaz et protons essentiellement) jusqu'aux sites actifs. Le ministère de l'énergie américain (Department of Energy : DoE) a d'ailleurs fixé des objectifs différents pour les catalyseurs non-nobles par rapports aux catalyseurs utilisant des métaux du groupe du platine (voir paragraphe 1.3.5). La performance pour ces catalyseurs non-nobles est exprimée en courant par unité de volume de couche active alors que pour les métaux nobles, il s'agit de densité de courant et de courant par unité de masse de métal. Cette différence reflète bien la problématique de l'épaisseur pour les catalyseurs non-nobles.

Une autre problématique concernant la couche active est le vieillissement de celle-ci lors du fonctionnement en pile.

1.3.4. Dégradation de la couche active

Lors de son fonctionnement, les performances d'une PEMFC diminuent au cours du temps. Ce ci est dû, entre autre, à la dégradation des matériaux qui composent le cœur de la pile. En particulier, il est possible d'observer, par exemple, la dégradation de la membrane pouvant aller jusqu'au perçage de celle-ci.

Nous nous intéresserons surtout ici à la dégradation de la couche active qui implique plusieurs phénomènes physico-chimiques.

Tout d'abord, la présence d'eau dans la couche active peut conduire à la corrosion du carbone support du catalyseur (Équation 6). Ce mécanisme d'oxydation est thermodynamiquement possible dès 0,207 V vs. ERH à 25 °C, condition que l'on retrouve en particulier à la cathode.

Équation 6 : équation de la corrosion du carbone en présence d'eau



Cette corrosion est accentuée lorsque la pile est soumise à des modes de fonctionnement présentant des variations brutales de courant³⁴.

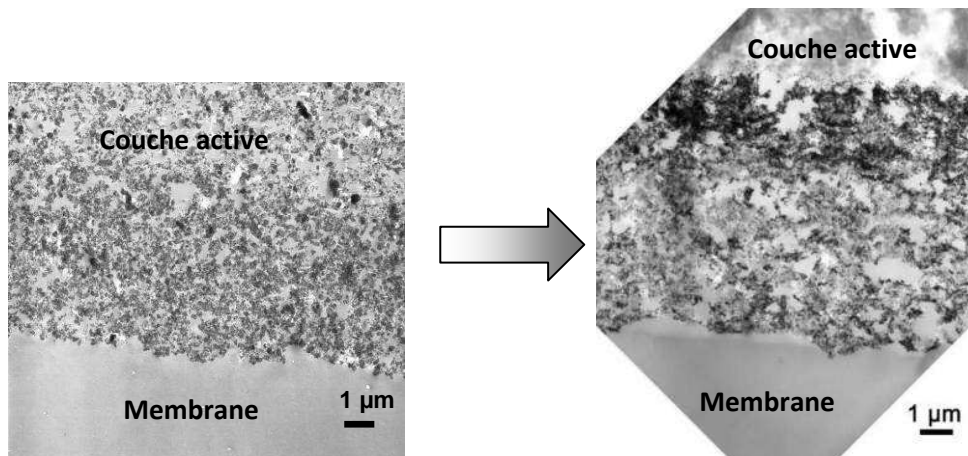


Figure 21 : observation microscopique MET d'un AME avant et après vieillissement³⁵

Sur la Figure 21, nous pouvons observer l'évolution de la morphologie d'une couche active au cours du fonctionnement, attribuée aux conséquences de la corrosion du carbone. La porosité de la couche active apparaît plus importante, une partie du platine n'est plus supporté par le carbone et semble avoir formé de larges agglomérats.

La corrosion du carbone support n'est pas la seule cause de perte de performance. Le platine est lui aussi soumis au vieillissement lors du fonctionnement de la pile. Dans ce cas, plusieurs phénomènes sont observés :

- Le premier est la maturation d'Ostwald dont le moteur est la tension de surface. Elle se traduit par la dissolution des plus petites particules de platine au profit des plus grosses. Les cations platiniques sont transportés au sein de la couche via l'eau et l'ionomère conducteur cationique et sont réduites à la surface des plus grosses particules de platine, comme l'explique la Figure 22.

(a) Growth via Modified Ostwald Ripening

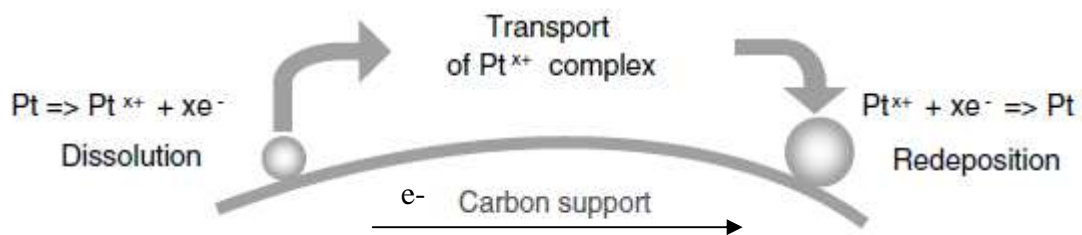


Figure 22 : schéma de la croissance des particules de platine par maturation d'Ostwald³⁶

- Un deuxième phénomène est la coalescence des particules de platine, par migration à la surface du carbone (Figure 23), transformant ainsi un grand nombre de petites particules en un petit nombre d'agglomérats de particules.

(b) Coalescence via Crystal Migration



Figure 23 : schéma de la coalescence du platine par migration à la surface du carbone support³⁶

Dans ces deux cas, les conséquences sont un grossissement des particules métalliques est, de fait, une diminution de la surface électroactive qui se traduit par une diminution des performances de la pile.

Enfin, le dernier mécanisme d'instabilité des particules, Figure 24, est la dissolution du platine de la cathode et sa précipitation dans la membrane. Le platine, oxydé en cations Pt^{2+} et Pt^{4+} , est transporté dans l'eau et l'ionomère de la couche active jusque dans la membrane. Au sein de la membrane les cations peuvent entrer en contact avec de l'hydrogène provenant de l'anode par diffusion gazeuse. Ils subissent alors une réduction (phénomène redox) qui conduit à la formation de particules cristalline de platine métallique dispersées dans la membrane, comme nous pouvons l'observer sur la Figure 25.

(d) Dissolution and Precipitation in the Ion Conductor

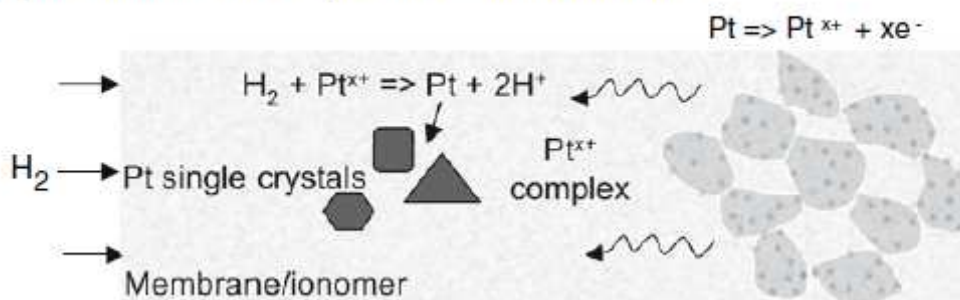


Figure 24 : schéma de la dissolution du platine à la cathode et de la formation de particules métallique au sein de la membrane³⁶

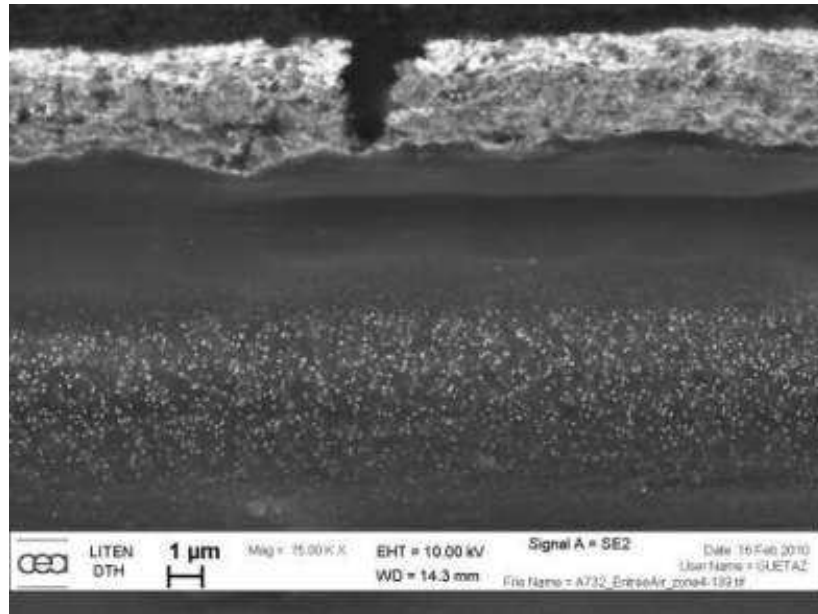


Figure 25 : photographie MEB montrant le platine précipité (points brillants) dans la membrane en entrée air de la cathode³⁵

La taille de ces cristaux de platine ainsi formés peut atteindre une centaine de nanomètres, comme nous pouvons l'observer sur la Figure 26. Les particules de platine ainsi isolées dans la membrane ne sont plus actives pour les réactions électrochimiques se produisant aux électrodes. En revanche, elles peuvent avoir quelques conséquences quant à la perméation des gaz à travers la membrane (recombinaison catalytique H_2/O_2).

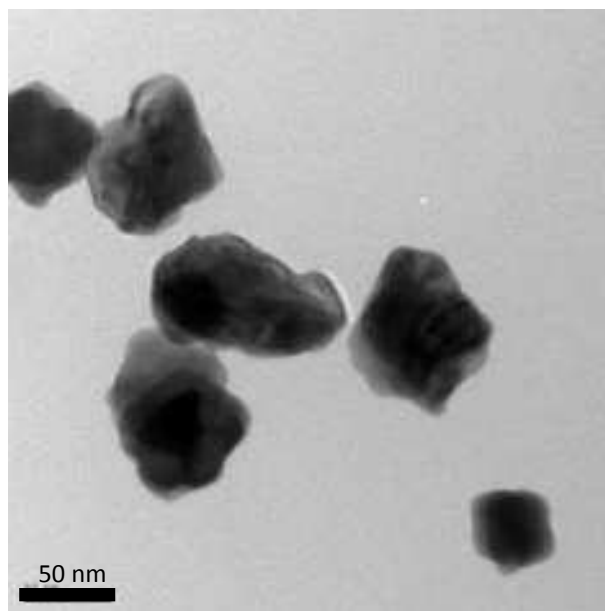
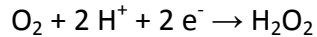


Figure 26 : photographie MET de cristaux de platine précipités dans la membrane

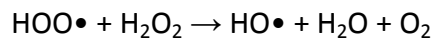
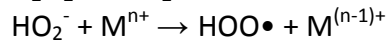
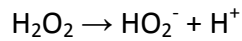
Enfin, un dernier phénomène de dégradation des performances de la pile est lié à la formation de peroxyde d'hydrogène et de radicaux libres OH^\bullet au sein de la couche active. Le peroxyde d'hydrogène est produit lors de la réduction de l'oxygène selon un mécanisme faisant intervenir deux électrons (Équation 7) au lieu du mécanisme à quatre électrons qui

conduit à la formation d'eau. Cet oxydant puissant peut endommager la couche active mais aussi la membrane³⁷. Cet endommagement est notamment attribué aux radicaux OH° produits lors de la décomposition de l'eau oxygénée en présence d'éléments métalliques de transition (Équation 8).

Équation 7 : réaction de réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène



Équation 8 : mécanisme de décomposition du peroxyde d'hydrogène en radicaux^{38,39}



Avec M^{n+} : cation métallique de transition

La sélectivité de la réaction de réduction de l'oxygène, à deux ou quatre électrons, est dépendante du catalyseur qui favorise plus ou moins l'une ou l'autre réaction⁴⁰. Il y a donc un réel intérêt à travailler à améliorer les propriétés electrocatalytiques de la couche active tant pour résoudre les problèmes liés au coût des matières que pour augmenter la durée de vie de la pile à combustible.

1.3.5. Piles à combustibles : objectifs visés et voies d'améliorations

Dans le cadre de son programme hydrogène, le ministère de l'énergie américain (DoE) a élaboré à partir de la situation des piles à combustible en 2005, des objectifs chiffrés à atteindre pour 2010 et 2015 dans le développement des matériaux de la pile. Ces objectifs sont très souvent repris dans la littérature concernant les catalyseurs et servent donc de référence, y compris en dehors des Etats-Unis.

En particulier, des objectifs ont été fixés pour l'utilisation des piles à combustible PEM pour les applications liées au transport.

Caractéristique	Unité	Etat en 2005	Objectifs	
			2010	2015
Chargement total en métal du groupe du platine	g kW ⁻¹	1,1	0,3	0,2
Coût	\$ kW ⁻¹	55	5	3
Durabilité avec cycles à une température ≤ 80 °C	heures	2000	5000	5000
Perte de surface électrochimique après durabilité	%	90	< 40	< 40
Perte de support électrocatalytique	mV après 100 h @ 1,2 V	N/A	< 30	< 30
Activité massique	A mg _{Pt} ⁻¹ @ 900 mV avec correction de la chute ohmique	0,11	0,44	0,44
Activité spécifique	μA cm ⁻² @ 900 mV avec correction de la chute ohmique	180	720	720
Activité volumique pour les catalyseurs non-nobles	A cm ⁻³ @ 800 mV avec correction de la chute ohmique	N/A	> 130	300

Tableau 1 : objectifs techniques du DoE. pour les catalyseurs de pile dans les stacks en vue de l'application automobile⁴¹

Ces objectifs, présentés Tableau 1, en particulier ceux pour 2015, sont souvent repris comme point de référence dans la littérature pour comparer les catalyseurs. Pour atteindre ces objectifs, en ce qui concerne l'abaissement du coût (voir paragraphe 1.3.2) et la durabilité, de nombreuses solutions sont proposées, et beaucoup concernent le catalyseur. Ainsi, la réduction de la perte de surface et de la perte de support implique d'utiliser un catalyseur, avec son support, plus résistant à la corrosion que les catalyseurs actuels. En particulier, le test à 1,2 V impose des conditions très oxydantes.

L'augmentation de l'activité spécifique et de l'activité massique va de pair avec la réduction du chargement en métal noble et donc la diminution du coût du système. Dans le cas des catalyseurs non-nobles, ce n'est pas le coût qui dicte les objectifs mais le fait d'arriver à produire une couche électroactive performante sans être trop épaisse.

1.4. Améliorer la durabilité de la couche active en remplaçant le matériau support

Pour améliorer la stabilité du platine vis-à-vis de des mécanismes de maturation d'Ostwald et de coalescence, une solution est de s'affranchir de l'usage de nanoparticules par l'utilisation de nanofilms nano structurés, de nanofils ou de nanotubes de platine. De part leur morphologie, ces structures seront moins sujettes à ces phénomènes de vieillissement.

Pour réduire la corrosion du support, il existe plusieurs possibilités. En premier lieu, nous pouvons envisager le remplacement du carbone par un autre matériau plus résistant aux conditions oxydantes, comme un oxyde métallique.

Ces oxydes pouvant être à base de titane ou d'étain, ils sont généralement moins conducteurs que le noir de carbone et sont donc généralement dopés, avec du niobium ou de l'antimoine, comme le $\text{Sn}_{0,96}\text{Sb}_{0,04}\text{O}_{2-\delta}$ par exemple⁴². Ainsi, selon une étude récente de l'université de Caroline du Sud⁴³, le dioxyde de titane dopé au niobium ($\text{Nb}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$) pourrait être utilisé comme support de catalyseur avec des performances, en électrode tournante, similaires à celles du noir de carbone. La Figure 27, issue de cette étude, représentant la densité de courant mesurée en fonction du potentiel lors de voltampérométries cycliques en électrode tournante, montre que l'utilisation du dioxyde de titane dopé comme support de catalyseur ne modifie pratiquement pas les performances par rapport à du noir de carbone. En particulier, les résultats sont identiques dans la partie activation (vers 0,9 V).

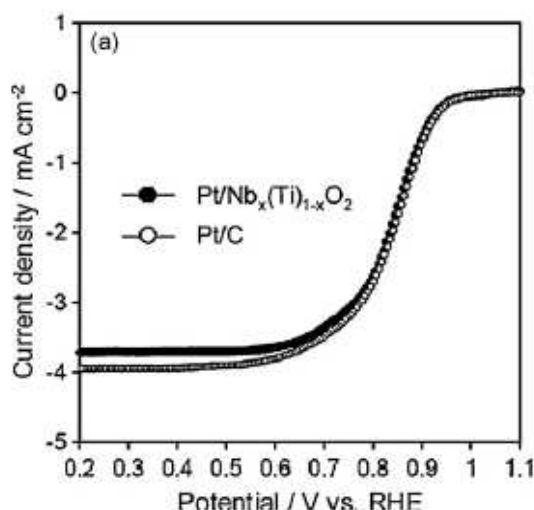


Figure 27 : voltampérométries cycliques à 5 mV s^{-1} sous oxygène en électrode tournante à 900 tr min^{-1} dans H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$ pour du platine déposé ($100 \mu\text{g cm}^{-2}$) sur deux supports différents : noir de carbone et dioxyde de titane dopé au niobium⁴³

Ce support à base d'oxyde métallique dopé présente l'avantage d'être beaucoup plus résistant à la corrosion que le noir de carbone. La Figure 28, issue de Curtin *et al.*³⁷, représente le potentiel en fonction du logarithme de la densité de courant mesurée en électrode tournante, pour un catalyseur déposé sur deux supports différents. Cette figure

met en évidence l'effet du vieillissement sur la valeur du potentiel en fonction de la densité de courant, en particulier dans la partie activation du catalyseur (à faible densité de courant). Nous pouvons constater qu'après 2500 cycles de vieillissement accéléré (cycles voltampérométrique entre 0 et 1,2 V à 5 mV s^{-1}), la perte d'activité sous oxygène se limite à 59 % pour le dioxyde de titane contre 96 % pour le noir de carbone.

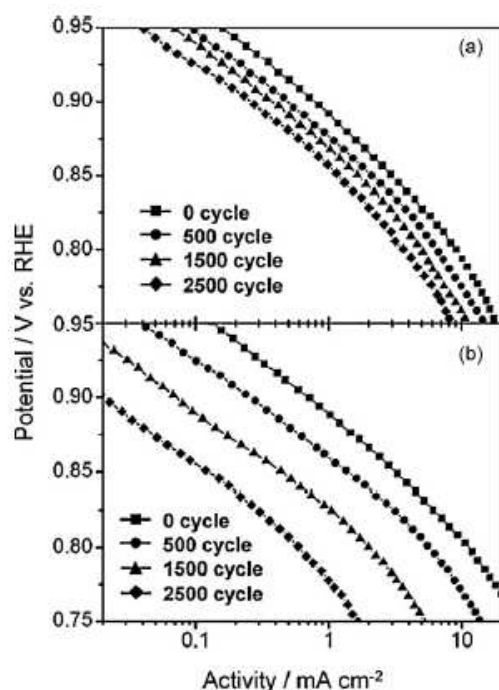


Figure 28 : activité sous oxygène à 5 mV s^{-1} , entre 0 et 1,2 V, en électrode tournante à 900 tr min^{-1} dans H_2SO_4 0,5 M pour du platine déposé ($100 \mu\text{g cm}^{-2}$) sur deux supports différents : a) dioxyde de titane dopé au niobium et b) noir de carbone⁴³

Si l'utilisation d'oxydes conducteurs électronique peuvent être une solution de remplacement du carbone, il est également possible d'améliorer la résistance du carbone à la corrosion en utilisant des composés carbonés différents du le noir de carbone, amorphe, habituellement employé.

Pour cela, les matériaux carbonés dit « graphitisés », c'est-à-dire, portés à très haute température pour obtenir des structures en plans graphitiques organisés présentent une meilleure stabilité à la corrosion que les noirs de carbone^{44,45}.

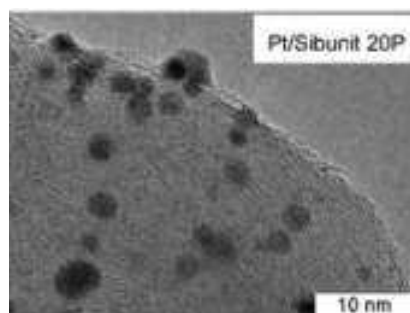


Figure 29 : photographie MET de platine déposé sur du carbone graphitisé Sibunit⁴⁶

Un exemple est l'utilisation du carbone de type Sibunit® comme support au platine. Une image au microscope électronique à transmission est présentée Figure 29 par Cherstiouk *et al.*⁴⁶. Le Sibunit® est un carbone poreux graphitisé de grande surface spécifique (200 à 350 m² g⁻¹)⁴⁷. Il est synthétisé par pyrolyse d'hydrocarbures légers déposés sur un support de noir de carbone, suivi d'une activation à la vapeur du produit composite obtenu⁴⁸. Les auteurs de cette étude ont réalisé des tests de corrosion accélérée consistant à fixer le potentiel à 1,2 V vs. ERH durant 8 h dans un électrolyte de H₂SO₄ 2 M à 80 °C. Ils ont conclu qu'il est possible de réduire les pertes de surface active dues à la corrosion d'un facteur trois par rapport au noir de carbone Vulcan XC-72®. La Figure 30 représente la perte relative de surface électroactive après huit heures de corrosion en fonction des paramètres microstructuraux mesurés par diffraction des rayons X. Nous pouvons constater que pour le platine supporté par du carbone Sibunit®, la perte relative de surface active est comprise entre 10 % pour le 19P et 25 % pour le 150, contre environ 35 % de perte pour le noir de carbone Vulcan®.

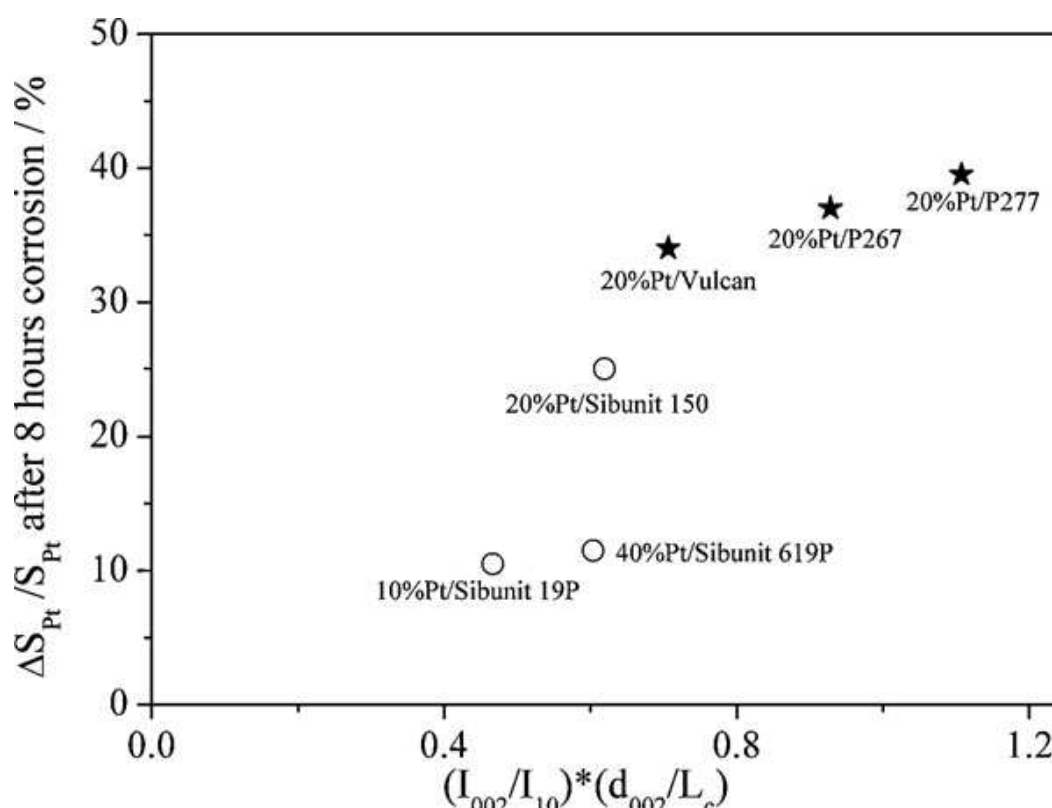


Figure 30 : perte relative de surface active mesurée par Hupd après 8 h de corrosion en fonction du type de carbone support⁴⁶

Il est également possible d'utiliser des nanofibres ou des nanocages de carbone. Les nanofibres sont obtenues par croissance sous forme vapeur et sont des structures graphitisées de quelques dizaines de nanomètres de diamètre et de quelques micromètres de longueur. Les nanocages sont également des structures de carbone graphitisé mais de forme fermée, à peu près sphérique. Les trois types de structures sont schématiquement représentés sur la Figure 31.

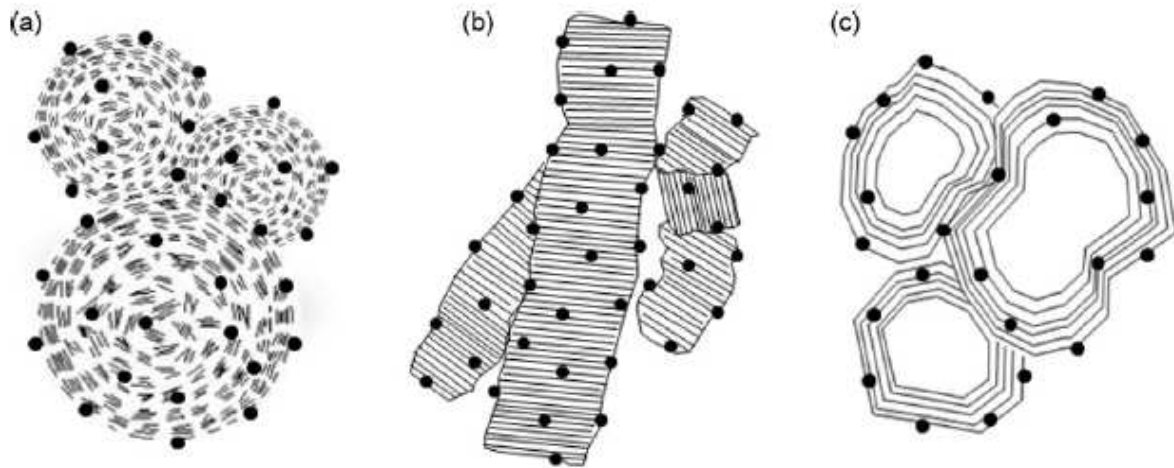


Figure 31 : schémas de trois types de carbone platiné : a) noir de carbone, b) nanofibres de carbone et c) nanocages de carbone⁴⁹

La graphitisation de ces structures permet d'obtenir une meilleure tenue à la corrosion du carbone lors du fonctionnement en pile avec une perte de surface active de 8 % et de 2 % pour les nanofibres et les nanocages contre 60 % pour le noir de carbone, ainsi qu'une perte de densité de courant à 0,6 V de 34 % et de 2 % contre 90 % pour le noir de carbone⁴⁹. Utilisant un spectromètre de masse, les auteurs ont comparé la quantité de CO₂ émise en 30 min à un potentiel fixé à 1,4 V, un potentiel très oxydant pour le carbone. Les valeurs, exprimées en microlitres de CO₂ par les auteurs sont données à titre comparative entre les trois supports. Ainsi, la quantité de dioxyde de carbone est seulement de 49 et 4 μ l pour les nanofibres et les nanocages contre 651 μ l pour le noir de carbone⁴⁹.

Bien que les deux structures soient graphitisées, les nanocages présentent une meilleure résistance que les nanofibres. Ceci s'explique par le fait que les nanocages sont également plus hydrophobes que les nanofibres, ce que démontre la Figure 32. En effet, dispersés dans un mélange d'eau et d'hexane, le noir de carbone et les nanofibres décantent dans la phase aqueuse alors que les nanocages de carbone se stabilisent dans la phase organique et ne sont pas présents dans l'eau. L'eau intervenant dans le mécanisme de corrosion du carbone (Équation 6), l'hydrophobicité des nanocages limite la corrosion.

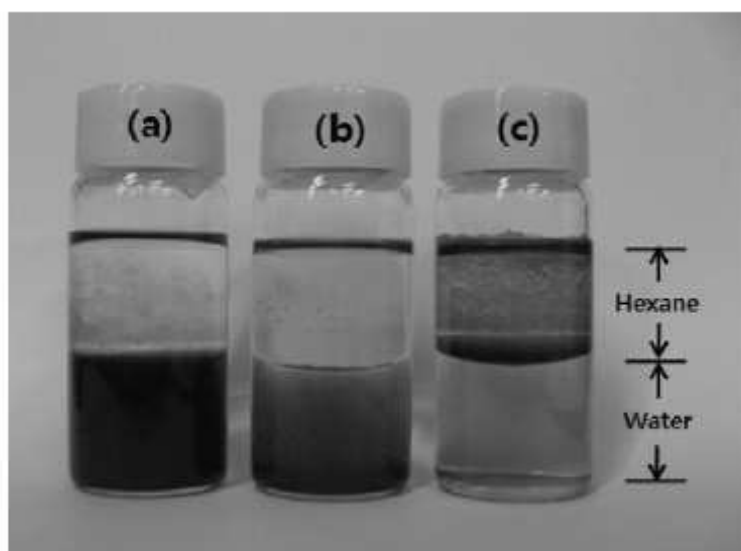


Figure 32 : dispersion de carbones dans un mélange (1 : 1) eau et hexane après 1 min dans un bain à ultrasons : a) noir de carbone Ketejen Black® 300J, b) nanofibres de carbone et c) nanocages de carbone⁴⁹

De morphologie relativement proche des nanofibres, il est également possible d'utiliser les fameux nanotubes de carbone, découverts en 1991⁵⁰. Alors que les nanofibres et les nanocages sont des structures particulières de graphite, les nanotubes font partie d'une autre forme allotropique, celle des fullerènes⁵¹. Un nanotube est un enroulement d'un monofeuillet de graphite (SWNT = single-wall nanotube) ou de plusieurs feuillets (MWNT = multi-wall nanotube). Pour permettre l'enroulement, ces feuillets présentent des défauts et sont donc constitués de pentagones de carbone en plus des hexagones.



Figure 33 : schéma de nanotube monofeuillet

Ces nanotubes ont des propriétés physico-chimiques exceptionnelles dans différents domaines. Ainsi, les nanotubes seraient plus résistants que l'acier, ont une meilleure conductivité thermique que le diamant⁵² ($3500 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ contre $2600 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) qui est l'un des meilleurs conducteurs thermiques, et ont une très grande conductivité électrique, sans doute mille fois supérieure à celle du cuivre⁵³ en théorie. Il faut toutefois remarquer que la conductivité électrique des nanotubes de carbone monofeuillets dépend de la structure du nanotube. Ainsi, un nanotube monofeuillet présentant une structure dite « fauteuil »

(« armchair » en anglais) sera considéré comme métallique alors que d'autres seront semi-conducteurs. Les nanotubes multifeuillets sont conducteurs.

Utilisés comme support carbone de catalyseur pour les piles de type PEM, les nanotubes sont très prometteurs, tant au niveau des performances que de la durabilité. La Figure 34 représente la tension et la densité de puissance d'une pile en fonction de la densité de courant pour du platine déposé sur des nanotubes de carbone. Ces valeurs sont comparées à celles obtenues pour un catalyseur commercial à base de noir de carbone. Les nanotubes de carbone permettent d'obtenir une densité de puissance maximale de $0,4 \text{ W cm}^{-2}$ à 1 A cm^{-2} contre moins de $0,3 \text{ W cm}^{-2}$ à $0,7 \text{ A cm}^{-2}$ pour le catalyseur commercial. Les auteurs estiment que le gain est obtenu grâce à la structure tridimensionnelle obtenue grâce aux nanotubes, favorisant ainsi le transport du courant électrique et l'accès des gaz réactifs.

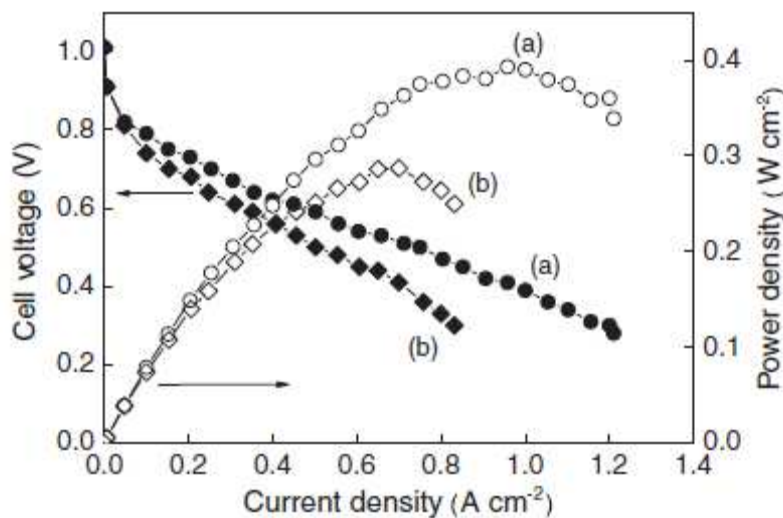


Figure 34 : courbes de polarisation et de densité de puissance de deux carbones platinés : a) nanotubes de carbone, b) catalyseur commercial à base de noir de carbone⁵⁴

De plus, comme la structure d'un nanotube de carbone est proche de celle du graphite, la tenue à la corrosion à haut potentiel est également très bonne. Sur la Figure 35, la perte de surface active est moins importante pour le platine supporté par les nanotubes de carbone que celui supporté par le noir de carbone.

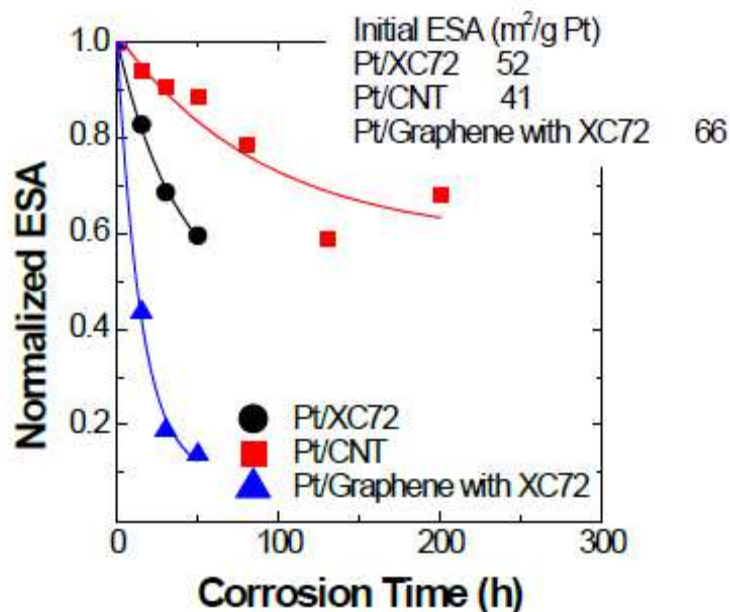


Figure 35 : perte de surface active en fonction du temps de corrosion pour du platine supporté sur du noir de carbone Vulcan XC-72®, des nanotubes de carbone et du graphène mélangé avec du noir de carbone. Test en pile à 1,2 V en H₂/N₂, 150 kPa, 82 °C, 100 % HR⁵⁵

Un autre carbone, dans cette liste non exhaustive, est actuellement beaucoup étudié. Il s'agit du monofeuillet de graphite, plus connu sous le nom de graphène, isolé pour la première fois en 2004⁵⁶. Ce matériau présente également des caractéristiques très intéressantes pour des usages en micro-électronique ou en électrochimie, et notamment comme support de catalyseur pour les piles à combustible.

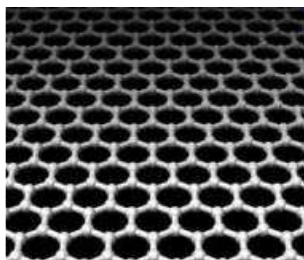


Figure 36 : schéma d'un plan de graphène

La Figure 37 qui présente les courbes de polarisation (tension en fonction de la densité de courant) en pile de platine déposé sur trois supports différents : du graphène, un mélange de graphène et de noir de carbone, et du noir de carbone (catalyseur commercial). La tension mesurée sur du platine déposé sur le graphène (1) chute beaucoup plus rapidement lorsque la densité de courant augmente que celle du catalyseur commercial (3) alors que l'activation semble à peu près similaire. Les performances sont plus intéressantes avec le mélange de graphène et de noir de carbone (2). D'après les auteurs, le noir de carbone permet d'espacer les différents plans de graphène platinés.

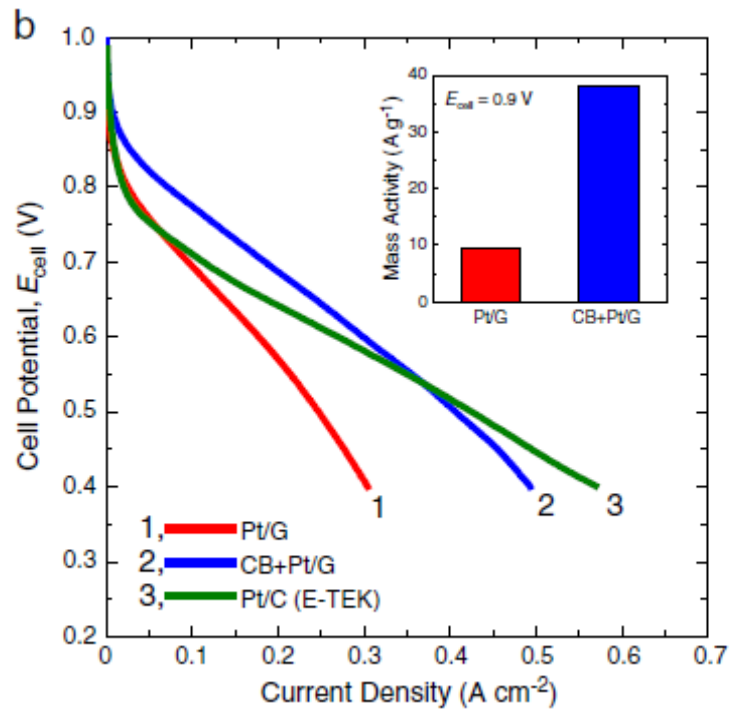


Figure 37 : courbes de polarisation de différents catalyseurs : 1) platine sur graphène, 2) platine sur graphène avec ajout de noir de carbone, 3) catalyseur commercial⁵⁷

En revanche, la Figure 35 présentée précédemment, montre que la tenue à la corrosion du mélange graphène et noir de carbone est beaucoup moins bonne que pour le noir de carbone, avec une perte de surface active plus de deux fois plus importante.

Du fait de la découverte récente du graphène est encore un matériau très cher et n'est pas encore très étudié pour l'application pile à combustible mais la situation pourrait très rapidement évoluer grâce à l'amélioration des techniques de fabrication.

Il existe donc de nombreuses façons d'améliorer le fonctionnement et la durabilité de la couche active, notamment en modifiant le carbone support du catalyseur comme avec l'utilisation de nouvelles formes de carbone que sont le graphène et les nanotubes. Parmi ces formes de carbone, nous pouvons également citer les fullerènes, qui n'ont pas été beaucoup étudiés comme composants de pile à combustible et qui font l'objet de cette étude.

1.5. Les fullerènes

Représentant une forme allotropique du carbone, les fullerènes sont des molécules de carbone qui prennent différentes formes géométriques comme la sphère, l'ellipsoïde ou le tube (les nanotubes de carbone dans ce dernier cas).

1.5.1. Description des fullerènes

Dans ce paragraphe, nous allons décrire les fullerènes et notamment, son histoire et sa fabrication, puis nous présenterons certaines propriétés physico-chimiques du C_{60} qui nous intéresse plus particulièrement.

1.5.1.1. Histoire

Dès 1970, l'existence du fullerène fut prédite⁵⁸ par le professeur de chimie numérique Eiji Osawa qui formula, lors de ses travaux sur la molécule de corannulène qui est décrite Figure 38, l'hypothèse de l'existence d'une molécule en forme de ballon de football.

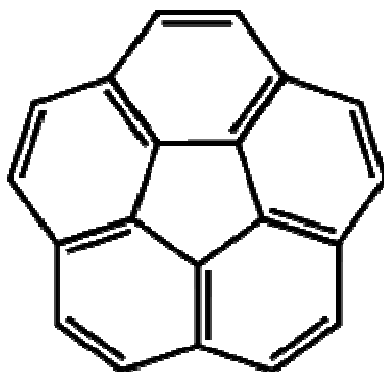


Figure 38 : structure du corannulène

Par la suite, en cherchant à comprendre comment les longues chaînes carbonées se formaient dans l'espace, Harold Kroto et son équipe à l'Université de Rice (Texas, U.S.A.) vaporisèrent un disque de graphite par ablation laser. Dans les résidus obtenus, ils découvrirent des agrégats de soixante atomes de carbone particulièrement stables, la molécule de C_{60} ^{59,60} qu'ils décriront comme un ballon de football (la comparaison est visible sur la Figure 39) et nommèrent buckminsterfullerene en l'honneur de Richard Buckminster Fuller. Cet architecte américain qui a étudié et conçu un grand nombre de bâtiment sur la base de structures géodésique et qui a notamment conçu le dôme de la Biosphère, visible Figure 40, qui était un pavillon américain de l'exposition universelle de 1967 à Montréal. Pour cette découverte, Harold Kroto, Robert Curl et Richard Smalley furent récompensés par le prix Nobel de chimie en 1996.

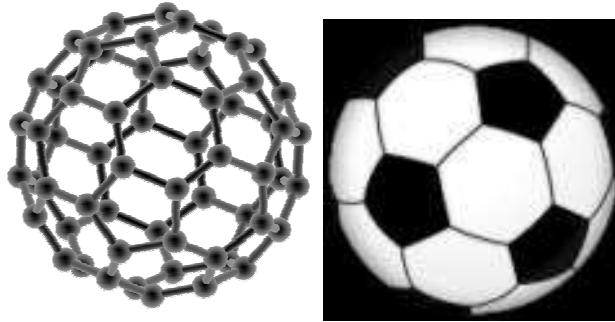


Figure 39 : structure chimique du fullerène C_{60} ; un ballon de football dont la structure est similaire à celle de la molécule de C_{60}



Figure 40 : la Biosphère de Montréal

Plus tard, des fullerènes plus grands, comme le C_{70} et le C_{84} , furent identifiés. On observa également la présence naturelle des fullerènes dans la nature, produits dans des suies de combustion ou par des éclairs. En 2010, on en découvrit également dans l'espace interstellaire⁶¹.

Depuis la première synthèse par ablation laser d'Harold Kroto, de nouveaux procédés ont été développés.

1.5.1.2. Fabrication

La principale méthode de fabrication a été développée par Wolfgang Krätschmer et Donald Huffman⁶² et le réacteur de fabrication porte leur nom. Ce réacteur, représenté sur la Figure 41 consiste en une chambre étanche remplie d'un gaz inerte dans laquelle un arc électrique est produit entre deux électrodes de graphite. L'anode se vaporise alors et forme plasma dont la température atteint $6000\text{ }^{\circ}\text{C}$ et se redépose en filaments sur la cathode. C'est dans cette suie ainsi formée que l'on peut retrouver diverses tailles de fullerènes, ainsi que des nanotubes de carbone.

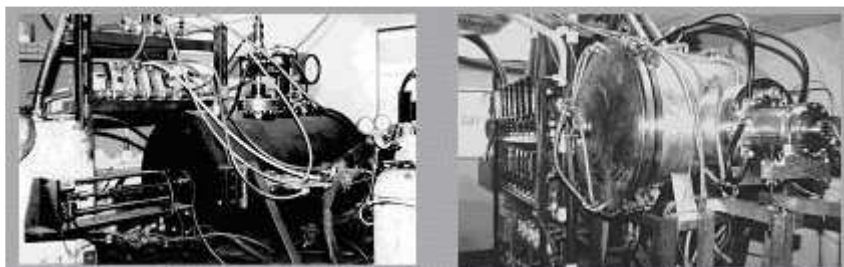


Figure 41 : photographies d'un réacteur Krätschmer-Huffman (MER Corporation)

Ce procédé permet d'obtenir des quantités de fullerènes de l'ordre de quelques grammes.

Les deux autres techniques de fabrication les plus importantes sont l'ablation laser telle qu'illustrée sur la Figure 42 dans le cas de nanotubes, et qui a été mise au point par Harold Kroto et Richard Smalley, ainsi que le réacteur solaire. Dans les deux cas, le principe consiste à apporter suffisamment d'énergie pour sublimer le carbone et récupérer les suies formées par condensation. Ces suies, contiennent, entre autres, les fullerènes.



Figure 42 : ablation laser dans un réacteur de nanotubes de l'ONERA

Le réacteur solaire consiste à focaliser les rayons du soleil sur un substrat de graphite. Cette méthode permet d'obtenir des fullerènes en faible quantité (100 mg h^{-1})⁶³.

Une entreprise fondée par Mitsubishi Chemical Corporation, Mitsubishi Corporation et Nanotech Partners sous le nom de Frontier Carbon Corporation (FCC) a été créée au Japon en 2003 pour produire des fullerènes à grande échelle. En 2003, elle annonçait pouvoir produire 40 tonnes de fullerène par an⁶⁴.

La conséquence de la mise en place de tels moyens de production a été une diminution sensible du prix des fullerènes. Ainsi, le prix du C_{60} est passé de plusieurs milliers de dollars le gramme en 1996 à seulement 45 dollars le gramme en 2010⁶⁵ pour un produit dont la pureté en carbone est passé de 90 % à plus de 99,5 %⁶⁵. A titre de comparaison, les nanotubes de carbone (simple feuillet et multi feuillets) sont vendu 150 dollars le gramme⁶⁶.

Ce gain de purification a pu être obtenu grâce aux progrès des techniques de séparation des produits par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC = High Performance Liquid Chromatography). En effet, la suie produite par l'arc électrique

contient essentiellement du fullerène C_{60} mais également des fullerènes de plus grandes tailles, ainsi que des nanotubes de carbones et d'autres impuretés. Avec la technique HPLC, il est possible de séparer les différents types de fullerène selon leur taille du fullerène. Plus le fullerène est petit, plus il sera simple d'obtenir une pureté élevée. Ceci explique notamment les prix plus importants pour des fullerènes plus gros que le C_{60} alors qu'ils sont vendus avec une pureté moindre⁶⁵.

1.5.1.3. Quelques propriétés physico-chimiques du C_{60}

La famille des fullerènes est particulièrement étendue : le plus petit est le C_{20} , en forme de dodécaèdre régulier, l'un des plus grand est le C_{540} de forme isocaédrale. Nous pouvons observer ces deux structures sur la Figure 43. Le C_{60} est toutefois le plus commun car probablement le plus stable.

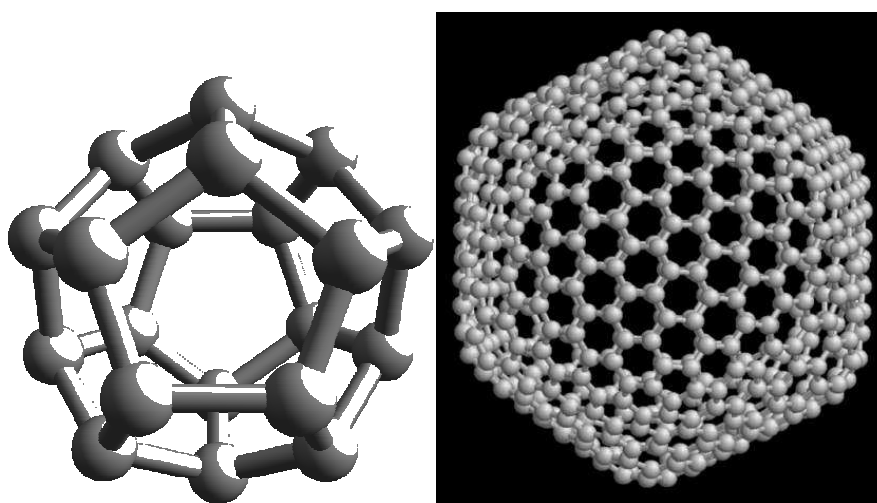


Figure 43 : structures du C_{20} et d'un C_{540}

La forme géométrique générale des fullerènes est un polyèdre convexe trivalent avec des faces pentagonales et hexagonales, ce que l'on ne retrouve ni dans le diamant, ni dans le graphite. Cette structure est décrite par la caractéristique d'Euler concernant les polyèdres avec $V - E + F = 2$ où V , E et F sont le nombre de sommets (vertices en anglais), côtés (edges) et faces (faces). Pour que le fullerène soit stable, il ne doit pas y avoir de pentagones adjacents. De ce fait, tous les fullerènes possèdent exactement 12 pentagones.

Ainsi, on peut définir un fullerène C_{2n} comme étant une structure composée de $(2n-20)/2$ hexagones et de 12 pentagones.

Le C_{60} a la forme d'un icosaèdre tronqué. Formé de 12 pentagones et 20 hexagones, chaque pentagone étant entouré de 5 hexagones, le C_{60} est une molécule très symétrique dans laquelle tous les atomes de carbone sont équivalents. Il peut aussi être noté qu'il existe deux types de liaisons carbone-carbone dans cette molécule : les liaisons, apparaissant en rouge sur la Figure 44, situées à la jonction de deux hexagones (liaisons [6,6]) et celles situées à la jonction d'un hexagone et d'un pentagone (liaisons [5,6]). De fait, les liaisons [6,6] (1.38 Å) sont plus courtes que les liaisons [5,6] (1.45 Å) (Figure 48). En d'autres termes, les liaisons [6,6] ont un caractère de liaison double alors que les liaisons [5,6] ont un caractère de liaison simple. Cette localisation des électrons π résulte de la pyramidalisation des atomes de carbone sp^2 du fait de la structure sphérique empêchant un bon recouvrement orbitalaire.

Cette localisation des doubles liaisons de la sphère, est très importante au niveau de la réactivité chimique du fullerène.

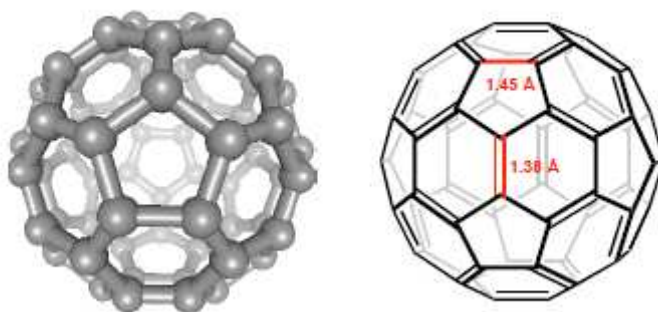


Figure 44 : structure du C₆₀⁶⁷

Le diamètre d'une molécule C₆₀ est de 0,7 nm.

Le fullerène a la propriété d'être une structure carbonée soluble dans certains solvants organiques. Le C₆₀ est insoluble dans les solvants polaires tels que l'acétone, l'acétonitrile, les alcools, très faiblement soluble dans les alcanes comme le pentane, l'hexane, le décane. Les solvants les plus appropriés à la solubilisation du C₆₀ sont les dérivés aromatiques et le disulfure de carbone (voir Tableau 2).

Solvant	[C ₆₀] mg ml ⁻¹	Solvant	[C ₆₀] mg ml ⁻¹
1-Chloronaphtalène	51	Tétrachlorométhane	0,32
1-Méthylaphtalène	33	Dichlorométhane	0,26
1,2-Dichlorobenzène	27	Chloroforme	0,16
Tétraline	16	n-Décane	0,071
Disulfure de Carbone	7,9	n-Hexane	0,043
Chlorobenzène	7	Cyclohexane	0,036
Anisole	5,6	N-Pentane	0,005
Decalines	4,6	Acétone	0,001
Toluène	2,8	Méthanol	0
Benzène	1,7	Tétrahydrofurane	0
Benzonitrile	0,41	Eau	1,3×10 ⁻¹¹

Tableau 2 : solubilité du C₆₀ dans différents solvants⁶⁸

La solubilité de ces composés, leur grande stabilité et les autres propriétés physico-chimiques, comme la non-linéarité optique⁶⁹ ou les possibilités de greffage⁷⁰ sont extrêmement intéressantes pour utiliser le fullerène dans divers domaines comme le photovoltaïque plastique ou la pharmaceutique. Contrairement aux nanotubes de carbone, les fullerènes ne sont pas encore utilisés industriellement. Néanmoins, ils sont prometteurs dans de nombreux domaines, comme par exemple la pharmaceutique, l'électronique ou encore le photovoltaïque. Un des domaines d'utilisation possible est la catalyse où les

fullerènes peuvent être utilisés comme support de catalyseur ou, après modification chimique, comme catalyseur.

1.5.2. Le fullerène comme catalyseur et support de catalyseur

Le fullerène peut être utilisé pour la catalyse chimique, comme récepteur solaire ou comme catalyseur pour les piles à combustible.

1.5.2.1. Les complexes de métaux nobles

Des complexes de C_{60} et de métaux nobles peuvent être utilisés comme catalyseur pour des réactions chimiques comme par exemple l'hydrogénation de liaisons acétyléniques^{71,72}. Dans ce cas, les complexes de palladium et de rhodium utilisés sont $(\eta^2-C_{60})Pd(PPh_3)_2$, présenté Figure 45 et $(\eta^2-C_{60})RhH(CO)(PPh_3)_2$ où PPh_3 = triphénylphosphine.

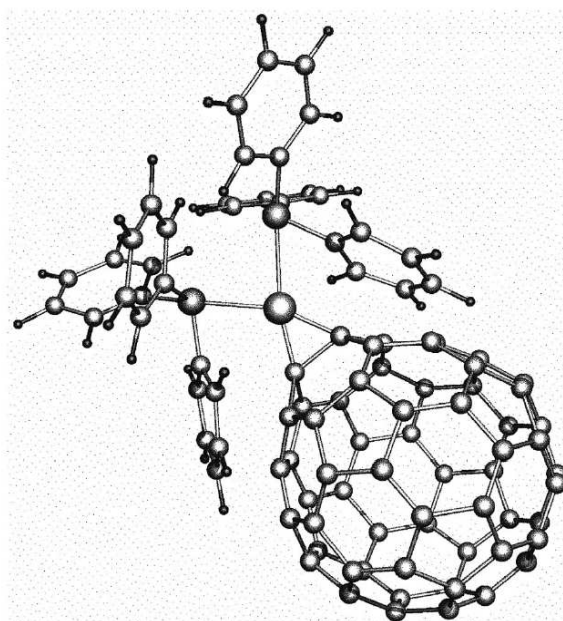


Figure 45 : complexe $(C_{60})Pd(PPh_3)_2$ ⁷¹

Ces molécules comportent deux ligands présentant une liaison de coordination à chaque atome métallique. C'est une liaison à caractère covalent (une liaison covalente ne peut pas faire intervenir un atome métallique) mais impliquant le doublet d'électron d'un seul des deux atomes qui est mis à la disposition du deuxième atome.

Ce genre de complexe est intéressant en catalyse et on les retrouve à l'état naturel dans les métalloprotéines comme par exemple l'hémoglobine (porphyrine de fer) ou la chlorophylle (porphyrine de magnésium).

1.5.2.2. Les catalyseurs bio-inspirés

Des catalyseurs s'inspirant des molécules mises en œuvre dans le vivant ont été synthétisés avec des fullerènes. Une des utilisations possible pour ce genre de molécule est la conversion de l'énergie solaire en électricité (photovoltaïque organique). Ainsi, l'addition d'une phtalocyanine à un fullerène C₆₀ permet d'obtenir un composé, présenté en Figure 46, utilisable dans les cellules photovoltaïques plastiques multi-jonction (plusieurs couches minces d'autant de composés permettant de convertir les photons en électricité dans un plus grand domaine de longueurs d'ondes)⁷³.

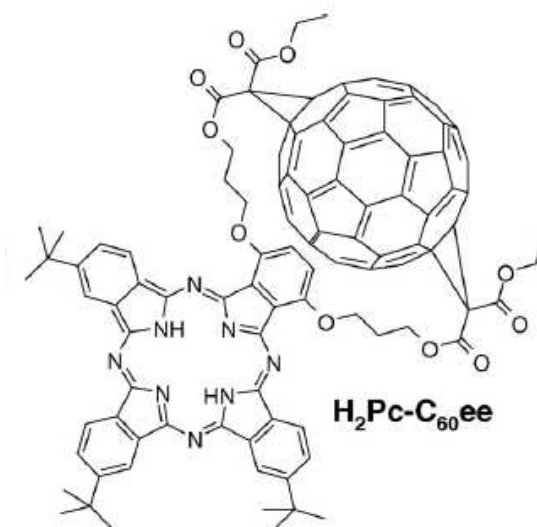


Figure 46 : molécule H₂Pc-C₆₀ee utilisable dans le domaine du photovoltaïque plastique⁷³

1.5.2.3. Le platine réduit sur fullerène

Pour être utilisé comme catalyseur de pile à combustible, un sel de platine peut être réduit sous la forme métallique à la surface d'agrégats de C₆₀. La synthèse de ce catalyseur a été réalisée dès 2003 selon le même procédé que pour les catalyseurs classiques à base de noir de carbone Vulcan®, c'est-à-dire par réduction chimique par l'acide formique 0,1 M d'un sel de platine H₂PtCl₆ en solution dans l'eau sur une suspension de suie de fullerène à 80 °C⁷⁴.

Les caractérisations électrochimiques vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène montrent que l'utilisation de fullerène comme support du platine présente des performances légèrement inférieures à celles du noir de carbone. La Figure 47, réalisée en électrode tournante, représente le potentiel mesuré en fonction du logarithme de la densité de courant, corrigée du chargement en platine ainsi que du coefficient de transport, pour les trois supports. Nous pouvons ainsi constater que, pour le fullerène, la réduction de l'oxygène débute à un potentiel de 50 mV inférieur à celui noté pour deux autres noirs de carbone (Shawinigan® et Vulcan XC-72®).

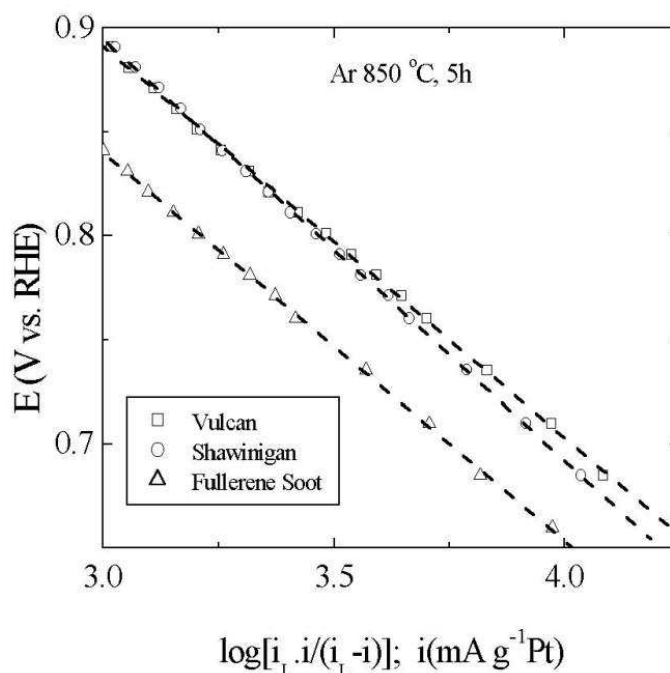


Figure 47 : représentation de Tafel de la réduction de l'oxygène pour différents support carbone⁷⁴

D'après les auteurs, cette différence de performance proviendrait de la présence d'impuretés à la surface de la suie de fullerène. En effet, la suie de fullerène (mélange de fullerène provenant directement de la suie obtenue à la sortie du réacteur Krätschmer-Huffman), utilisée dans l'étude, est relativement impure avec seulement 88 % de carbone. L'analyse élémentaire de cette suie montre la présence de 0,3 % d'azote et de 0,4 % d'hydrogène, le reste étant certainement constitué, d'après une analyse en spectroscopie infrarouge, de groupes oxygénés à la surface du carbone. Les auteurs ont également noté la faible conductivité de la suie de fullerène par rapport au noir de carbone ($50 \Omega \text{ cm}$ contre $4 \Omega \text{ cm}$)⁷⁵.

1.5.2.4. Les métallofullerènes M_nC_{60} ($M = \text{Pt}, \text{Pd}$)

Les métallofullerènes de type M_nC_{60} sont un cas particulier des complexes métalliques. Ils ont été synthétisés et décrit pour la première fois par H. Nagashima *et al.*, en 1992⁷⁶, en vue d'être utilisé comme catalyseurs pour une réaction d'hydrogénation de l'acétylène. Depuis, ces complexes n'ont été que brièvement étudiés et caractérisés.

Les complexes M_nC_{60} avec du palladium ou du platine sont synthétisés en mélangeant du C_{60} solubilisé dans le toluène et un précurseur organométallique, $Pd_2(\text{dba})_3$ (dba = dibenzylideneacetone ou 1,5-diphényl-1,4-pentadien-3-one ; représentation chimique semi développée sur la Figure 48) ou $Pt(\text{dba})_2$, également en solution dans le toluène. Après 6 h d'agitation pour le palladium et 60 h pour le platine, une fine suspension marron foncée est obtenue. La poudre ainsi obtenue est insoluble dans tous les solvants testés⁷⁷.

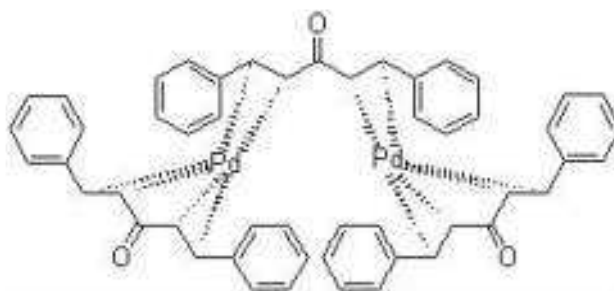


Figure 48 : précurseur $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$

Cette synthèse permet d'obtenir des composés dont le ratio métal / C_{60} est proche de l'unité. Pour obtenir des composés de stœchiométrie supérieure, il est nécessaire de réaliser une disproportionation du produit (mis à reflux du produit dans le toluène pendant plusieurs jours). Ainsi, il est possible d'obtenir des composés Pd_nC_{60} avec $n = 1$ à 7 et Pt_nC_{60} avec $n = 1$ et 2⁷⁷. Au-delà, une analyse par décomposition montre qu'il reste encore du ligand dba sur le complexe.

La Figure 49 présente l'hypothèse des auteurs sur la structure obtenue en fonction du ratio métal / C_{60} lors de la synthèse. Lorsque ce ratio est égal à un, le composé obtenu est décrit comme étant un polymère organométallique unidimensionnel. L'augmentation de la quantité de palladium jusqu'à un ratio compris entre deux et trois conduit au pontage du polymère unidimensionnel en un polymère bidimensionnel. L'obtention de C_{60}Pd_3 par disproportionation est décrite comme un polymère tridimensionnel. Enfin, l'ajout d'une plus grande quantité de palladium conduirait à déposer des atomes de palladium à la surface de C_{60}Pd_3 . Dans ces polymères, le palladium jouerait le rôle de liant par la coordination des électrons π à la surface aromatique des C_{60} .

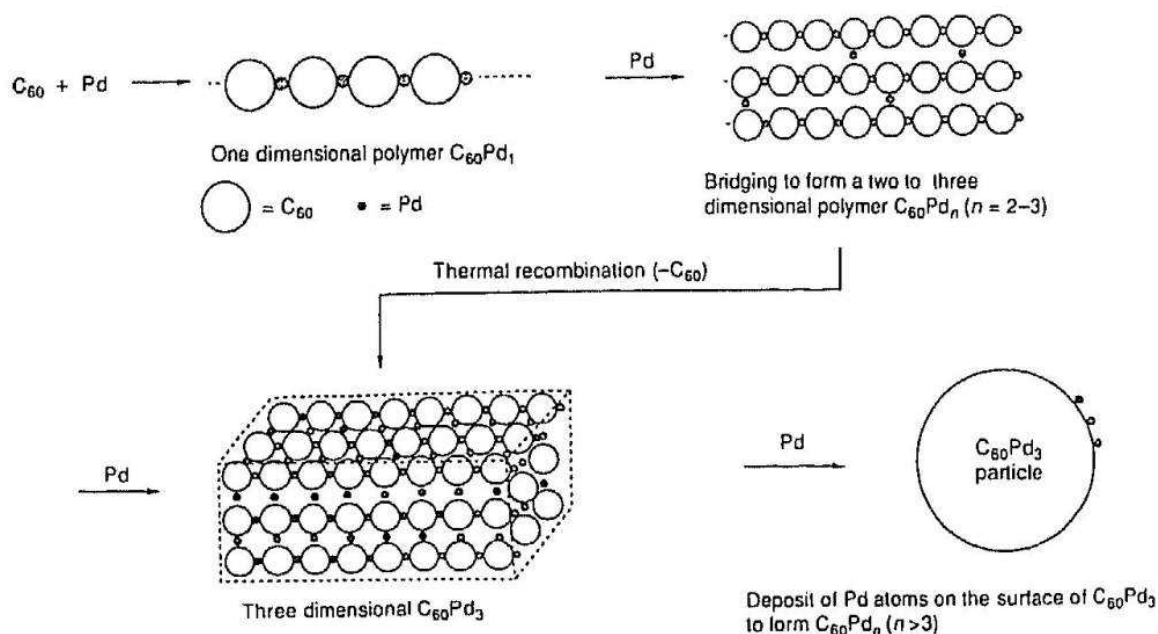


Figure 49 : structures du polymère organométallique de Pd_nC_{60} en fonction de la stœchiométrie n ⁷⁶

D'autres auteurs ont également analysés ces composés. Ainsi, Cowley *et al.*⁷⁸ proposent la structure présentée sur la Figure 50, obtenue par diffraction des électrons.

Dans cette structure, la distance mesurée entre le centre du C₆₀ et l'atome de palladium est de 0,565 nm.

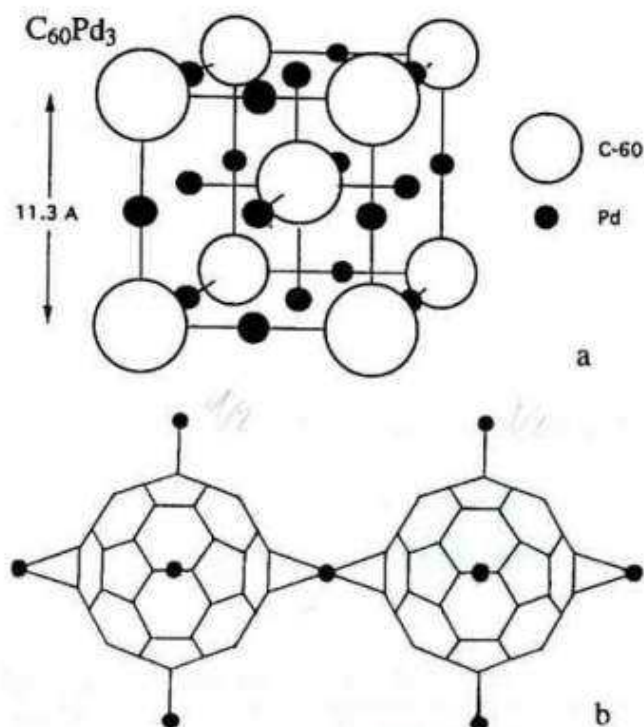


Figure 50 : structure proposée de Pd₃C₆₀

Les études de Chernov *et al.*⁷⁹ en spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) utilisant un rayonnement synchrotron sur un polymère Pd_nC₆₀ ont montré que l'atome de palladium servait de pont, par la coordination de la double liaison carbone-carbone [6,6], entre deux hexagones de la molécule de C₆₀ tel que représenté sur la Figure 51. Cela confirme que c'est bien un complexe de type π. La distance interatomique entre le palladium et le carbone a également pu être déterminée, à 2,27 Å.

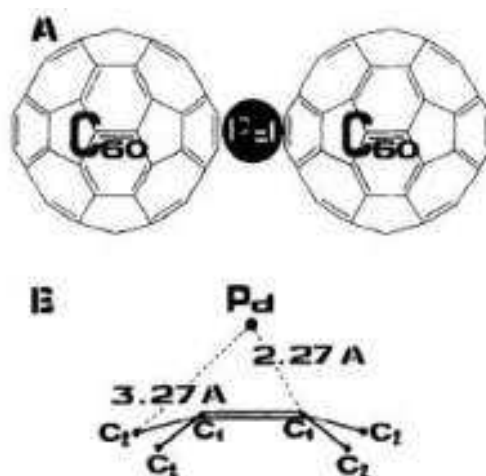


Figure 51 : structure et position de l'atome de palladium dans Pd_nC₆₀

Ces complexes Pd_nC₆₀ ont également été caractérisés par spectroscopie Raman par Talazyn *et al.*⁸⁰. La Figure 52 montre les spectres obtenus pour des valeurs de n comprises

entre 1 et 5. Ces spectres sont relativement complexes avec un grand nombre de pics, ce qui est fréquent pour les polymères à base de C_{60} . Les auteurs notent également qu'il n'y a quasiment pas de différence, due à la stœchiométrie, entre les spectres, à l'exception de petites variations d'intensité.

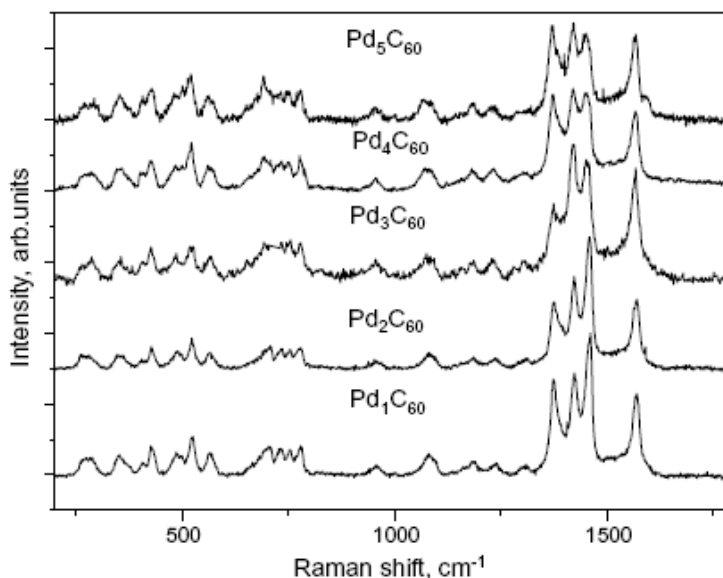


Figure 52 : spectres Raman obtenus pour différents ratios Pd / C_{60}

Des spectres de diffraction des rayons X (DRX), présentés Figure 53, ont également pu être obtenus mais sont extrêmement diffus et ne permettent pas une analyse structurale des composés. Le seul pic remarquable est la présence, pour Pd_2C_{60} et Pd_3C_{60} , d'un pic semblable à celui du palladium pur⁸⁰.

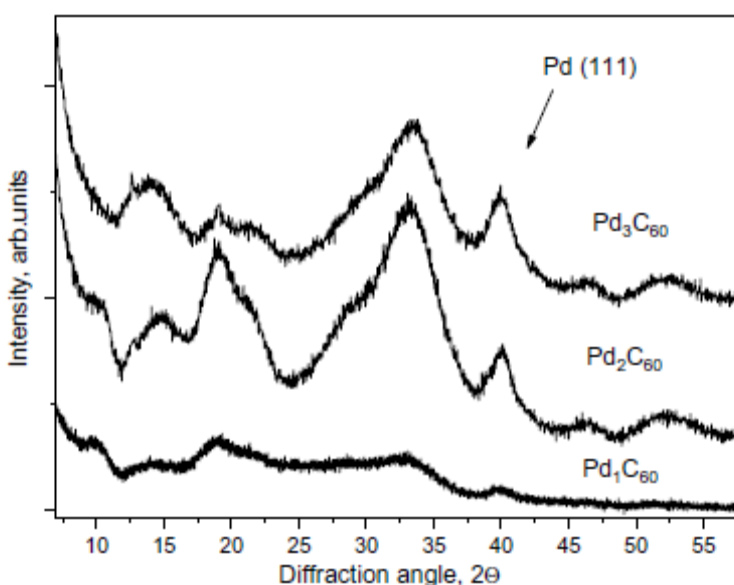


Figure 53 : spectre DRX de Pd_nC_{60} et de Pd (111)

Les auteurs expliquent que les analyses Raman et DRX ne permettent pas une bonne caractérisation des composés Pd_nC_{60} , ce qui met en évidence la difficulté à étudier ces produits.

Enfin, cette équipe a également photographié, Figure 54, un échantillon de Pd_2C_{60} au MET où l'on peut observer des sphères de 100 à 300 nm. Ceci signifie que le composé s'est aggloméré et, bien que les auteurs n'en donnent pas la raison, il est probable que l'hydrophobicité du composé conduise à la formation de ces sphères si l'échantillon a été prélevé dans une solution aqueuse.

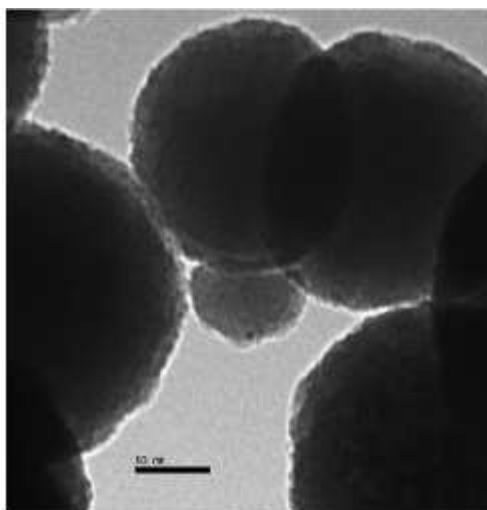


Figure 54 : photographie MET de Pd_2C_{60} ⁸⁰

Les métalofullerènes Pt_nC_{60} ont été beaucoup moins étudiés que ceux de palladium, avec en particulier les spectres Raman de la Figure 55, obtenus sur PtC_{60} et Pt_2C_{60} par Herbst *et al.*⁸¹. Comme dans le cas du palladium, il n'y a quasiment pas de différence en fonction de la stœchiométrie.

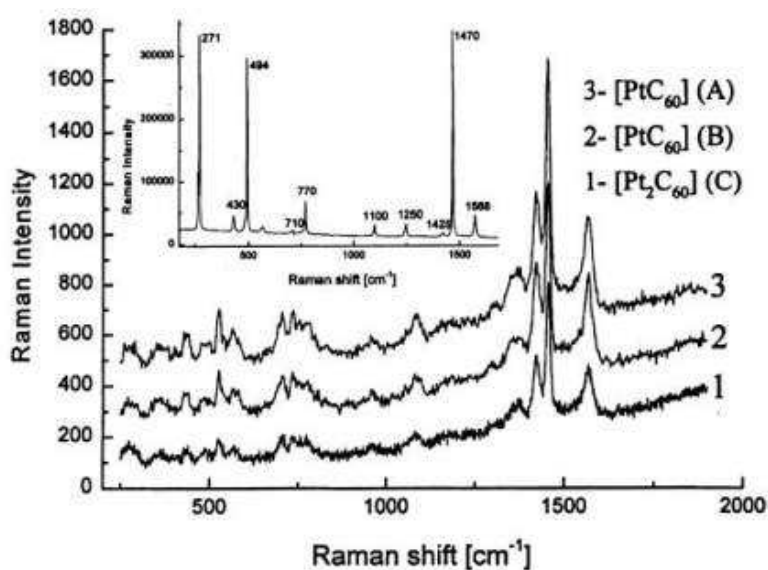


Figure 55 : spectres Raman de Pt_nC_{60} (produits A et C obtenus à 25 °C et B à -45 °C)

1.6. Objectifs de la thèse

Dans cette étude, l'objectif est d'explorer l'effet de l'utilisation de fullerène comme support de catalyseur pour les piles à combustible de type PEM, en particulier à la cathode pour la réaction de réduction de l'oxygène. Bien qu'il existe quelques études de l'utilisation de fullerène comme support de catalyseur pour les piles à combustible, aucune n'est allée jusqu'à les tester en pile complète.

Nous avons choisi d'étudier plusieurs approches faisant intervenir le fullerène. Tout d'abord, notre intérêt a porté sur l'amélioration de la stabilité des catalyseurs et du carbone support. En effet, nous avons vu précédemment que les carbones comme les nanocages ou les nanotubes sont beaucoup moins sensibles à la corrosion que le noir de carbone et il est raisonnable, en l'absence de données contradictoires, d'estimer que le C₆₀ pourrait également être plus stable vis-à-vis de l'oxydation.

De plus, avec les métallofullerènes, nous avons vu qu'il était possible de lier des atomes de métaux nobles comme le platine et le palladium au C₆₀ avec des liaisons de coordination. Les liaisons de ce type sont plus fortes que celles fixant le dépôt des nanoparticules de platine à la surface du carbone. Dans ce cas, nous espérons que cette liaison forte stabilisera le platine et que cela permettra d'éviter les phénomènes de vieillissement du catalyseur comme la maturation d'Ostwald, la coalescence et la précipitation du platine dans la membrane.

En conséquence, un des objectifs de cette thèse est de déterminer si les métallofullerènes, utilisés comme catalyseur, permettent d'obtenir une couche active moins sensible à la dégradation.

Une autre voie d'approche a été d'utiliser la solubilité des fullerènes dans certains solvants pour améliorer la synthèse de catalyseurs non-nobles faisant intervenir des molécules telles que les phtalocyanines de fer, de nickel et de cobalt. Nous avons vu précédemment que, en déposant ces molécules sur le noir de carbone, il était difficile d'obtenir un chargement en fer supérieur à quelques pourcents, notamment en raison de l'encombrement stérique de ces molécules sur les agrégats de noir de carbone. Nous estimons que la solubilité commune des fullerènes et des phtalocyanines dans certains solvants devrait permettre d'augmenter significativement le chargement le nombre de sites actifs dans la couche catalytique.

Dans les deux cas, nous avons également cherché à vérifier si l'utilisation de ces composés à base de fullerène permet d'améliorer les performances, en particulier vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène.

Contexte de la thèse

Pour répondre à ces objectifs, nous avons utilisé une démarche en deux étapes, la synthèse des produits et leurs caractérisations physico-chimiques, puis la caractérisation électrochimique, suivie d'une utilisation en pile à combustible.

CHAPITRE 2 : Synthèse des catalyseurs

Le but de l'étude n'étant ni la synthèse ni la caractérisation physico-chimique des composés, mais plutôt leur étude électrochimique en tant que catalyseur, nous nous sommes librement inspirés des protocoles existant dans la littérature pour synthétiser les métallobfullerènes et les catalyseurs non-nobles. De plus, les caractérisations physico-chimiques que nous avons menées avaient pour but de vérifier la réussite de ces synthèses. Des catalyseurs Pt/C₆₀ et Pd/C₆₀, obtenus par réduction d'un sel métallique sur une suspension de fullerène, ont été utilisés comme référence.

Dans ce chapitre, nous allons décrire les protocoles utilisés puis les caractérisations physico-chimiques des composés ainsi synthétisés.

2.1. Synthèses de catalyseur

Dans ce paragraphe, nous allons décrire les protocoles utilisés pour synthétiser les catalyseurs de référence, les métallobfullerènes et les catalyseurs non-nobles.

2.1.1. Synthèse de catalyseurs de référence sur fullerène

Les catalyseurs de référence, Pt/C₆₀ et Pd/C₆₀, ont été synthétisés par réduction de sel métallique sur une dispersion de fullerène.

Dans le cas du platine, 50 mg de C₆₀ ont été dispersés, par ultrasons, dans une solution de 25 ml d'eau et de 2 ml d'isopropanol (améliorant la mouillabilité du carbone). Après dispersion, 100 µl d'acide formique ont été ajoutés et la suspension a été portée à 60 °C, sous agitation.

La réduction du platine a eu lieu lorsque 10 ml d'une solution de sel de platine H₂PtCl₆ 6 mM ont été ajoutés goutte à goutte, en 3 h, dans la suspension. Le mélange est encore laissé sous agitation pendant 1 h, puis filtré et rincé à l'isopropanol et à l'eau.

Le catalyseur ainsi obtenu est séché à l'étuve à 80 °C pendant une nuit.

La synthèse de Pd/C₆₀ a été rigoureusement la même avec l'utilisation de 10 ml d'une solution de sel de palladium K₂PdCl₆ 11 mM.

2.1.2. Synthèse organométallique des métallobfullerènes

Les synthèses sont basées sur celles de Nagashima *et al.*^{82,83} utilisant des précurseurs métalliques, de degré zéro, à base de dibenzylideneacetone (dba) comme le Pd₂(dba)₃, plutôt que sur celles de Herbst *et al.*⁸⁴ utilisant le cyclooctadiène (cod) comme ligand organométallique. Le dba, bien que moins réactif, est moins sensible à la présence d'eau et permet de réaliser les synthèses sans l'utilisation d'une boîte à gant anhydre. Néanmoins, le toluène utilisé a été déshydraté par distillation sur sodium et les synthèses ont été réalisées, à l'exception de la pesée des produits, sous atmosphère inerte. Nous avons dû adapter les synthèses à nos besoins car, dans la synthèse originale, les auteurs n'ont pas dépassé le ratio 7 : 1 pour les métallobfullerènes Pd_nC₆₀ et 2 : 1 pour Pt_nC₆₀. De plus, aucun protocole de synthèse n'était disponible pour la production d'un bimétallique platine-palladium.

Synthèse des catalyseurs

2.1.2.1. Synthèse du précurseur Pt(dba)₂

Non disponible dans le commerce, le précurseur de platine Pt(dba)₂ a été synthétisé au laboratoire d'après le protocole de Moseley *et al.*⁸⁵. Une solution chaude aqueuse de K₂PtCl₄, sous atmosphère inerte, est ajoutée, à l'aide d'une seringue, à une solution à reflux dans l'éthanol de dba, dont la formule est présentée Figure 56, et d'acétate de sodium (qui sert à réducteur pour le sel de platine), également sous atmosphère inerte, avec les quantités indiquées dans le Tableau 3. Le mélange de solution orange et jaune vire rapidement au noir et un dépôt solide violet se forme en suspension dans le solvant. Le produit est filtré, lavé à l'éthanol et séché sous vide. Le rendement obtenu est au maximum de 63 % mais peut chuter à 30 % si l'ébullition est mal contrôlée.

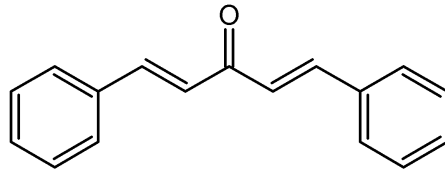


Figure 56 : schéma du dba = dibenzylidèneacétone

Solvant	Eau	Ethanol
Volume / ml	20	100
Réactifs	K ₂ PtCl ₄	dba Acétate de sodium
Masse / g	1,5	2,4 3

Tableau 3 : quantité de réactif pour la synthèse du précurseur Pt(dba)₂

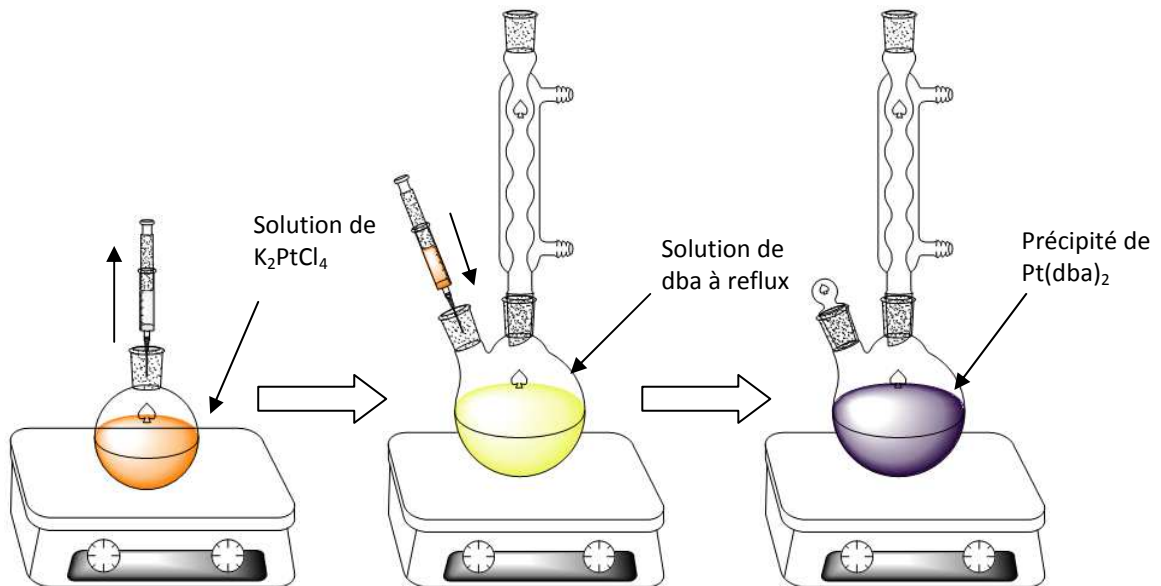


Figure 57 : schéma de synthèse du précurseur Pt(dba)₂

Le précurseur Pt(dba)₃ a été commandé à un laboratoire de l'Ircelyon (Matériaux fonctionnels et nanostructurés) pour s'affranchir de l'étape de synthèse du précurseur lors

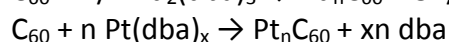
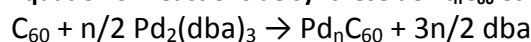
Synthèse des catalyseurs

de la synthèse de $Pt_{10}C_{60}$. La réactivité du précurseur peut être différente mais ce point n'a pas été vérifié dans l'étude.

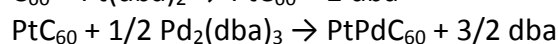
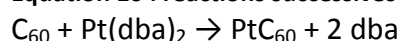
2.1.2.2. Synthèse des métallofullerènes

Les protocoles, dont les réactions sont décrites dans l'Équation 9 pour les composés Pt_nC_{60} et Pd_nC_{60} et l'Équation 10 pour le bimétallique, sont les mêmes pour les différents métaux quelque soit la stœchiométrie visée, seules les quantités de réactifs utilisées sont différentes comme le montre le Tableau 4.

Équation 9 : réactions de synthèse de Pt_nC_{60} et Pd_nC_{60}



Équation 10 : réactions successives de synthèse du bimétallique $PtPdC_{60}$



Métal	Pd				Pt				PtPd
Stœchiométrie	1	2	4	10	1	2	4	10	1 : 1
Précurseur	$Pd_2(dba)_3$				$Pt(dba)_2$		$Pt(dba)_3$		$Pt(dba)_2 + Pd_2(dba)_3$
Masse C_{60} / mg	945	850	677	614	945	815	776	324	1300
Volume toluène C_{60} / ml	500								
Masse précurseur / mg	599	1080	1721	4100	869	1500	2850	4030	1200 + 827
Volume toluène précurseur / ml	850								2*850

Tableau 4 : quantité de réactifs pour la synthèse des métallofullerènes

Synthèse des catalyseurs

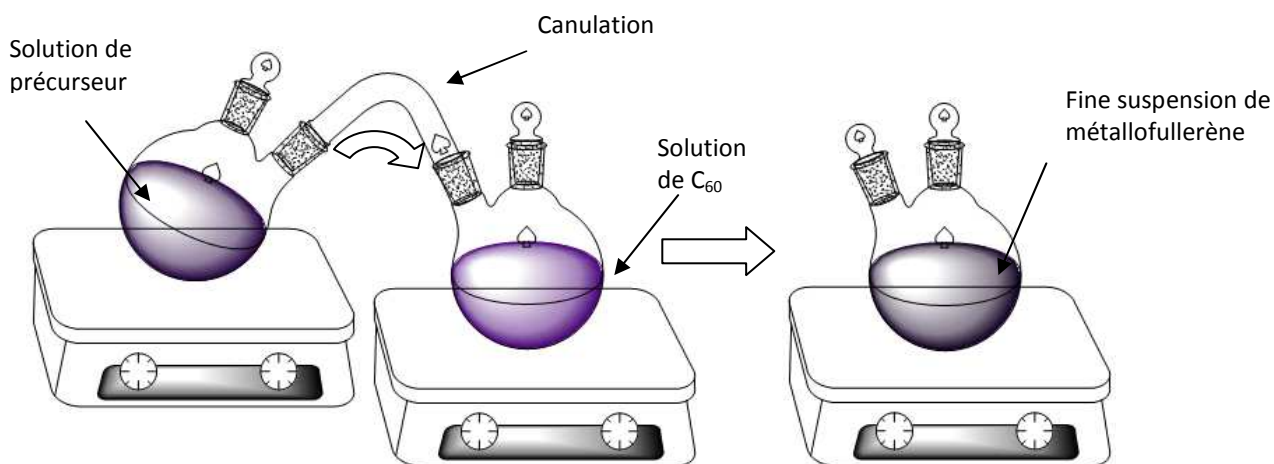


Figure 58 : schéma de synthèse des métallofullerènes

Le fullerène C₆₀ (MerCorp 99,9 %+) est dissout dans une grande quantité de toluène (car la solubilité n'est que d'environ 3 mg ml⁻¹), sous agitation et placé sous atmosphère inerte (à l'aide de ballons d'argon). Une solution de précurseur métallique (Pt(dba)₂, Pt(dba)₃ pour le Pt₁₀C₆₀ ou Pd₂(dba)₃), également sous atmosphère inerte, est canulée, comme illustré sur la Figure 60, dans la solution de C₆₀.

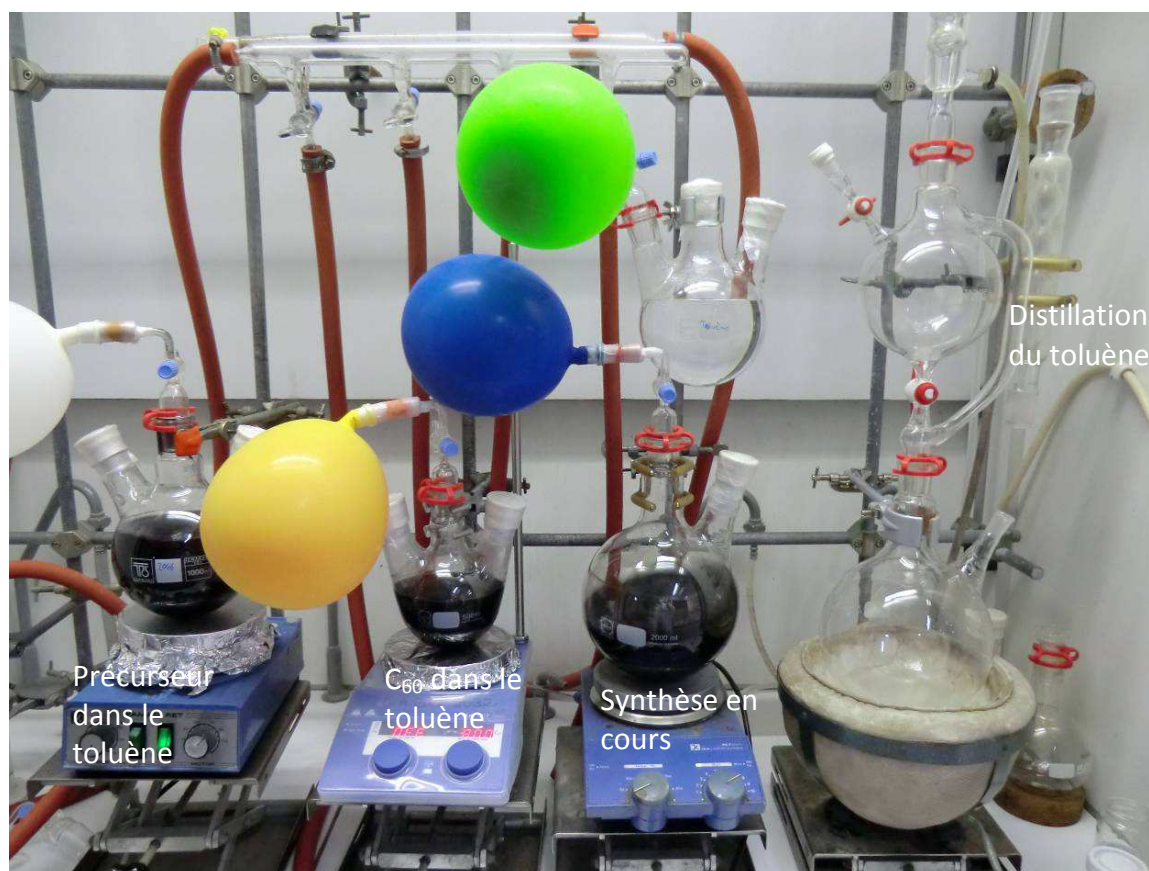


Figure 59 : photographie du poste de travail avec les synthèses en cours

Synthèse des catalyseurs

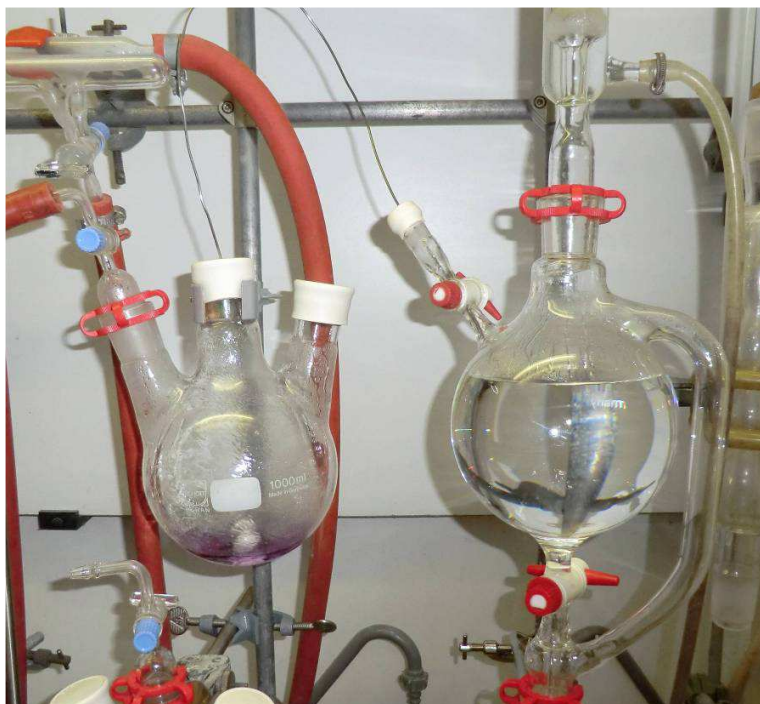


Figure 60 : canulation du toluène sur la poudre de C₆₀

Le mélange est agité jusqu'à utilisation complète des réactifs, qui peut nécessiter le passage à reflux de la solution. Cette durée, indiquée Tableau 5, est variable en fonction du type de métal et de la stœchiométrie désirée.

Métal	Pd				Pt				PtPd
Stœchiométrie	1	2	4	10	1	2	4	10	1 : 1
Durée	6 h	6 h	6 h	6 h	72 h	72 h	72 h	6 j	72 h + 24 h
Reflux	0	0	0	45 min	0	45 min	45 min	30 h	0

Tableau 5 : temps de réaction en fonction de la stœchiométrie et du choix du métal

Pour suivre l'évolution de la réaction, nous avons procédé à un contrôle simple et régulier par observation sur une colonne de chromatographie réalisée à l'aide d'une pipette pasteur. Pour cela, la pipette, schématisée Figure 61, est bouchée avec un morceau de coton et remplie avec une poudre de gel de silice qui constitue la phase stationnaire de la chromatographie.

Synthèse des catalyseurs

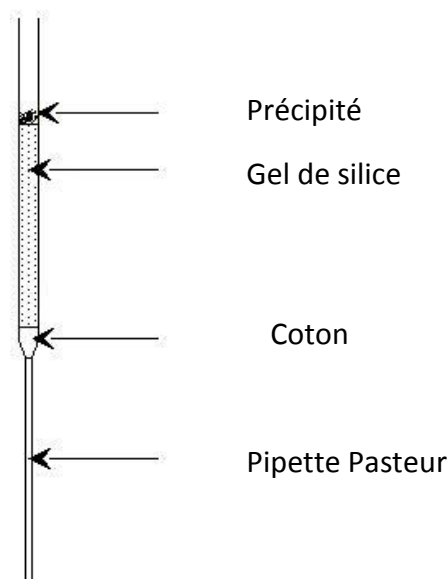


Figure 61 : schéma d'une colonne de chromatographie avec une pipette pasteur

Au début de la synthèse, l'entraînement par le toluène de la solution de C_{60} et de précurseur permet de séparer les deux réactifs qui présentent chacun une couleur violette mais de nuance différente, comme le montre la photographie de la Figure 62.



Figure 62 : solution de précurseur (à gauche) et de C_{60} (deux concentrations) dans le toluène

En cours de réaction, le passage dans la colonne permet également d'observer la présence de ligand dba libre qui est jaune. Ce ligand est entraîné par le toluène mais avec difficulté. Aussi, nous avons utilisé de l'éther pendant cette phase, pour entraîner plus rapidement le dba, visible à gauche sur la Figure 63.

Pour les synthèses de ratios importants (supérieurs à 4 : 1), nous avons constaté que l'éther entraînait également, et plus rapidement que le dba, un produit rouge – bordeaux dans le cas du palladium, à droite sur la Figure 63, et violet foncé dans le cas du platine. Ces produits disparaissent uniquement après le passage à reflux de la réaction.

Synthèse des catalyseurs

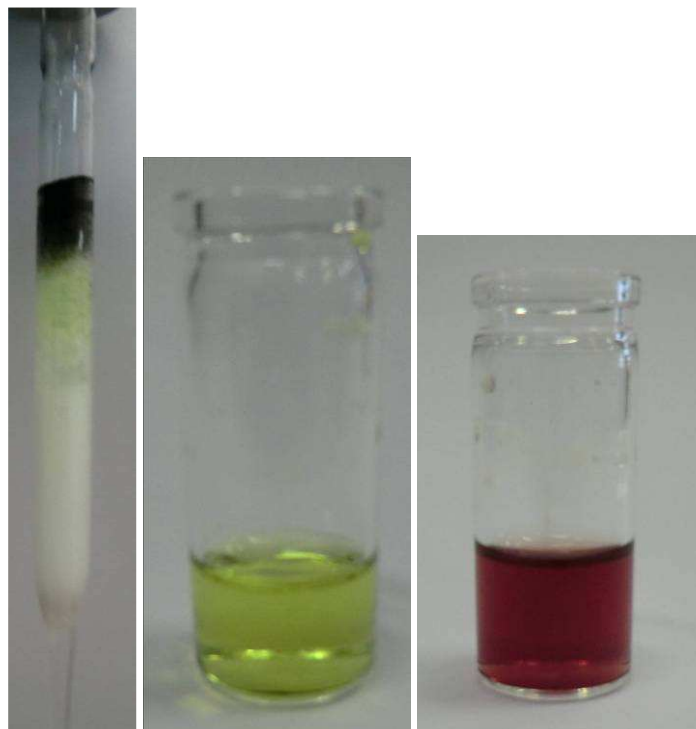


Figure 63 : entrainement à l'éther dans la colonne, dba dans l'éther (jaune) et produit rouge – bordeaux issu de la synthèse avec le palladium

Enfin, la réaction était jugée terminée lorsque nous n'observions plus que de dba libre, et plus aucune trace de C_{60} non réagi ou d'un autre produit.

Dans le cas du bimétallique platine – palladium, la réaction est effectuée en deux étapes successives. La première réaction est l'ajout de platine qui possède la cinétique la plus lente. Lorsqu'elle est terminée, le précurseur de palladium est ajouté et la solution est agitée jusqu'à utilisation complète des réactifs.

La quantité de solvant est réduite à l'évaporateur rotatif puis les produits sont filtrés sur Büchner (un papier filtre en cellulose déposé sur une colonne de poudre de gel de silice). Le précipité est lavé au toluène pour éliminer le C_{60} non réagi puis à l'éther pour entraîner le dba. Le métalofullerène obtenu est séché sous vide. Nous avons cherché à obtenir une quantité de l'ordre du gramme pour chaque métalofullerène, ce qui a nécessité une deuxième synthèse pour certains des composés. Les quantités sont précisées dans le Tableau 6, indiquant la masse obtenues à chaque synthèse et le total.

Synthèse des catalyseurs

Composé	Masse obtenue / g
Pt _n C ₆₀	(1:1) 0,20 + 1,09 = 1,29
	(2:1) 1,1
	(4:1) 1,05
	(10:1) 1,5
Pd _n C ₆₀	(1:1) 0,60 + 0,20 = 0,80
	(2:1) 0,77 + 0,63 = 1,40
	(4:1) 0,62 + 1,13 = 1,75
	(10:1) 1,44
Pt _m Pd _n C ₆₀	(1:1:1) 0,66 + 0,66 = 1,32

Tableau 6 : quantité obtenue pour chaque métallofullerène en une ou deux synthèses

2.1.3. Synthèses de catalyseur non-noble à base de fullerène

Il y a eu deux séries de synthèses de catalyseurs à base de phtalocyanine de fer (FePc – Sigma Aldrich 379549 90 %), schématisée Figure 64. La première série a servi de référence avec une quantité de fer semblable à ce que l'on peut trouver dans la littérature (environ 5 % en masse de fer initialement). La deuxième série a pour objectif de vérifier s'il est possible d'augmenter significativement la teneur en fer grâce au C₆₀.

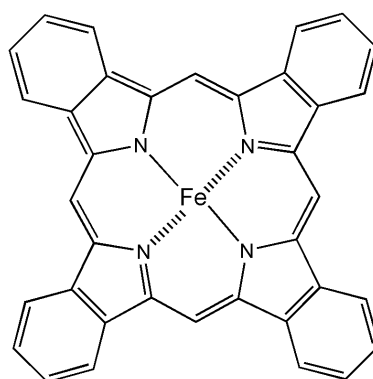


Figure 64 : schéma de la molécule de phtalocyanine de fer

La première série de synthèse a été réalisée en deux étapes. La première étape consiste à adsorber les phtalocyanines métalliques à la surface du substrat de carbone, avec les quantités indiquées dans le Tableau 7. Pour cela, le noir de carbone et la phtalocyanine sont dispersés dans l'acétone⁸⁶. Le fullerène C₆₀ est, quant à lui, dissout dans le toluène. La dispersion de phtalocyanine est ensuite mélangée soit à la dispersion de noir de carbone soit à la solution de C₆₀ soit à un mélange des deux, de telle sorte qu'il y ait initialement 5 % en masse de fer. Après 2 heures d'agitation à température ambiante, le mélange est ensuite séché par évaporation à l'air libre et passage à l'étuve à 80°C durant une nuit.

Synthèse des catalyseurs

Produits	Quantités		
Carbone / mg	Noir de carbone : 100	Noir de carbone + C ₆₀ : 50 + 50	C ₆₀ : 100
Phtalocyanine de fer / mg	500	500	500
Acétone / ml	10 + 10	10 + 10	10
Toluène / ml	0	20	40

Tableau 7 : quantité de réactif pour la synthèse des catalyseurs non-nobles à 5 % de fer

La poudre obtenue est ensuite disposée dans un creuset en quartz. Ce creuset est alors placé dans un four tubulaire, photographié Figure 65, et le four est purgé à l'argon durant 1 h. La consigne de la température du four est ensuite réglée à 700 °C avec une rampe de montée en température de 10 °C min⁻¹. La poudre est alors pyrolysée à 700 °C pendant 2 heures sous argon. Le refroidissement n'est pas contrôlé (refroidissement inertiel du four).



Figure 65 : photographie du four tubulaire utilisé

Durant la pyrolyse, les cycles aromatiques de la phtalocyanine sont détruits et seules des structures composées d'un atome de fer lié à des atomes d'azote sont censés être présents à la surface du substrat carboné. Après la pyrolyse, nous pouvons observer que la zone « froide » du tube en quartz du four est revêtue d'un dépôt bleu, visible sur la Figure 66. Ceci est le signe de condensation de molécules issues de la pyrolyse du mélange. La poudre résultante dans le creuset poudre est broyée avec un mortier de laboratoire.

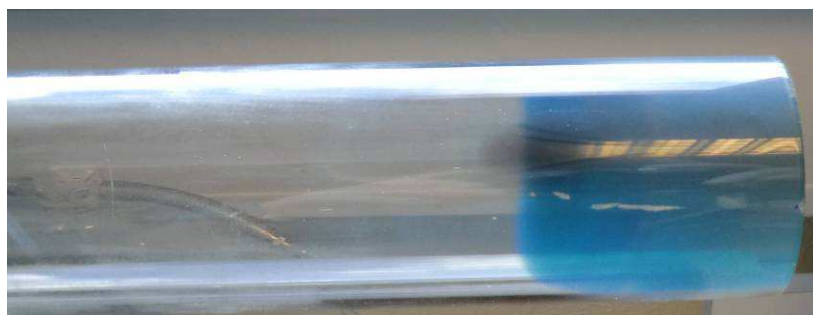


Figure 66 : dépôt bleu à l'intérieur du tube en quartz dans le four après la pyrolyse

Synthèse des catalyseurs

Dans le cas de la deuxième série de synthèses, la quantité de solvant mis en œuvre, en particulier de toluène, implique d'utiliser un évaporateur rotatif pour l'éliminer rapidement et proprement.

Produits	Quantités		
Carbone / mg	Noir de carbone : 100	Noir de carbone + C ₆₀ : 50 + 50	C ₆₀ : 100
Phtalocyanine de fer / mg	254	254	254
Toluène / ml	500	500	500

Tableau 8 : quantité de réactif pour la synthèse des catalyseurs non-nobles à 20 % de fer

Tout d'abord, la phtalocyanine de fer est mélangée avec une grande quantité de toluène pour solubiliser la plus grande partie possible (voir Tableau 8 pour les quantités mises en œuvre). Nous obtenons alors une solution verte foncée à laquelle est ajoutée la poudre de carbone. Le mélange est laissé sous agitation une nuit puis le toluène est éliminé avec l'évaporateur rotatif. Enfin, la poudre est séchée à l'étude à 80 °C pendant une nuit.

La poudre obtenue est ensuite pyrolysée et broyée comme précédemment. Dans ce cas ci, nous avons également pu constater, Figure 67, un bleuissement du tube, associé à un dépôt de couleur rouille sur les parois externes du four.



Figure 67 : tube bleui et dépôt de couleur rouille après la pyrolyse

En pratique, nous observons depuis l'extérieur du tube un dépôt vert qui semble recouvert du dépôt de couleur rouille, comme le montre la Figure 68.

Synthèse des catalyseurs



Figure 68 : dépôt vert sous le dépôt couleur rouille

Si la durée de la purge du système par un gaz inerte a été trop courte (évacuation incomplète de l'oxygène, l'azote et humidité de l'air) pour la pyrolyse du mélange FePc / C₆₀, aucun dépôt de couleur rouille ni de tube bleui n'est observé. Seul le dépôt vert est présent (Figure 69).



Figure 69 : dépôt vert obtenu après un temps de purge trop court

Evidemment, cette synthèse a été refaite mais le produit ayant été conservé et testé, nous détaillons les deux résultats. L'échantillon avec le temps de purge insuffisant sera noté « bis ».

Les produits de ces synthèses ont été pesés avant et après la pyrolyse. La perte de masse est similaire pour les quatre synthèses et est indiquée dans le Tableau 9.

Synthèse des catalyseurs

Eléments	Résultats des pesées			
	Noir de carbone :	Noir de carbone + C ₆₀ :	C ₆₀ : 100	C ₆₀ bis : 100
Carbone / mg	100	50 + 50		
Masse initiale / mg	323	330	290	338
Masse après pyrolyse / mg	164	187	142	202
Perte / mg	159	143	148	136
Différence / %	49	43	51	40

Tableau 9 : pesées obtenues avant et après pyrolyse

Une dernière synthèse a été effectuée suivant le même protocole, et les quantités du Tableau 10, mais avec un chargement initial de 37 % en fer sur le C₆₀.

Eléments	Quantités et pesées
Carbone (mg)	C ₆₀ : 100
Phtalocyanine de fer (mg)	598
Toluène (ml)	500
Masse initiale (mg)	870
Masse après pyrolyse (mg)	393
Perte (mg)	477
Différence (%)	55

Tableau 10 : quantités de réactifs et pesées obtenues avant et après pyrolyse pour un chargement initial de 37 % en fer

Des dépôts constatés sur les parois du four sont similaires à ceux obtenus pour les synthèses avec un chargement initial en fer de 20 %.

Les composés obtenus lors des synthèses de métallofullerènes ou avec la phtalocyanine de fer ont été caractérisés physico-chimiquement.

2.2. Caractérisations physico-chimiques

Pour vérifier le succès des synthèses, en particulier celle des métallofullerènes, nous avons effectué plusieurs caractérisations dont des analyses élémentaires, des observations au MET et de la spectroscopie XPS.

2.2.1. Analyses élémentaires

La composition chimique des produits synthétisés a été mesurée par des analyses élémentaires ICP – MS. Ces mesures ont été réalisées par le Service Central d'Analyses (SCA) du CNRS. La teneur en carbone, en hydrogène et en métal ont été fournies. Les analyses effectuées dans ce service ne permettent pas la mesure de la teneur en oxygène lorsque le produit contient des atomes métalliques.

Composés		ratio M/C ₆₀	% impuretés
Pt _n C ₆₀	(1:1)	1,2	15,5
	(2:1)	1,9	12,6
	(4:1)	3,5	31,5
	(10:1)	12,4	29,2
Pd _n C ₆₀	(1:1)	1,5	10,3
	(2:1)	2,1	19,7
	(4:1)	3,7	16,6
	(10:1)	11,5	18,6
Pt _m Pd _n C ₆₀	(1:1:1)	1,2 - 1,1	16,7

Tableau 11 : analyses élémentaires des métalofullerènes

Dans la littérature⁸³, la seule impureté citée est la présence de ligand dba toujours fixé à la molécule. Dans le Tableau 11, les ratios M / C₆₀ et la quantité d'impuretés obtenus ont été calculés à partir de la teneur en carbone, hydrogène et métal, en considérant que l'hydrogène ne pouvait provenir que du dba. A partir de ces calculs, la stœchiométrie des molécules obtenues est très proche de celle désirée.

2.2.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été réalisée sur des échantillons compressés en pastilles. Ces pastilles ont été obtenues par pressage entre 6 et 8 MPa. La difficulté est d'obtenir des pastilles très lisses pour obtenir des spectres Raman bien définis. Les analyses ont été faites à l'INES (CNRS - Strasbourg).

Dans le cas des métalofullerènes synthétisés, les spectres obtenus Figure 70 sont similaires à ceux décrits dans la littérature mais avec des pics moins bien résolus. Cela s'explique par la difficulté d'obtenir des pastilles lisses.

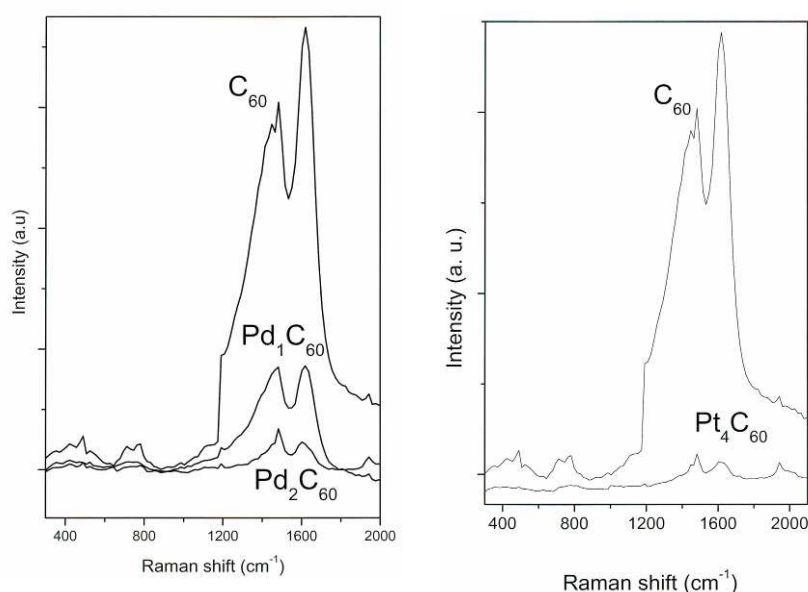


Figure 70 : spectres Raman obtenus sur quelques métalofullerènes

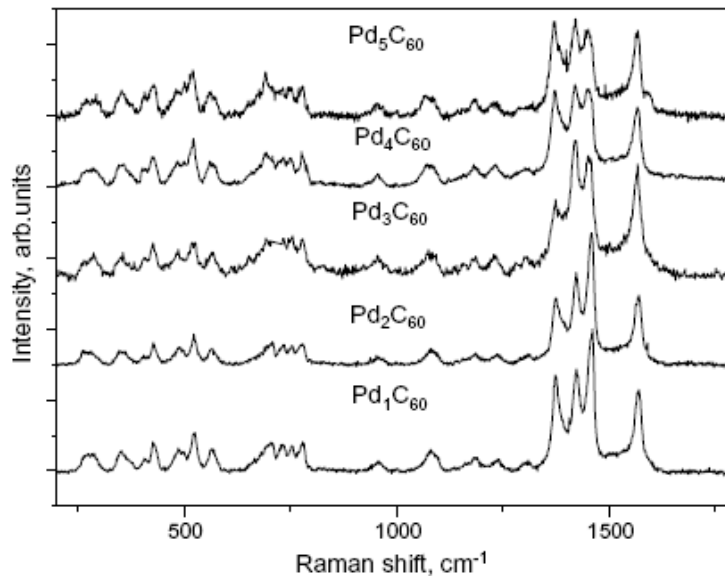


Figure 71 : spectres Raman obtenus pour Pd_nC_{60} par Talazyn *et al.*⁸⁷

Les analyses par diffraction des rayons X, nécessitant l'utilisation d'un rayonnement synchrotron⁸⁷, n'ont pas été faites.

2.2.3. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Une petite quantité de poudre est dispersée dans un solvant (classiquement eau ou isopropanol, mais également toluène dans le cas des métallofullerènes), dans lequel est plongée une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone à trou. La poudre se dépose sur la grille. Les échantillons ont été observés avec un microscope JEOL 4000EX à 400 kV avec une résolution Scherzer de 0,17 nm.

A faible grossissement, les métallofullerènes prélevés dans un mélange eau et isopropanol se présentent sous forme d'agrégats sphériques de 200 à 300 nm de diamètre (Figure 72). Cette observation est semblable à celle que l'on trouve dans la littérature⁸⁷. Cette configuration serait due à l'hydrophobicité des produits qui se répartissent sous forme sphérique pour réduire les énergies de surface.

Synthèse des catalyseurs

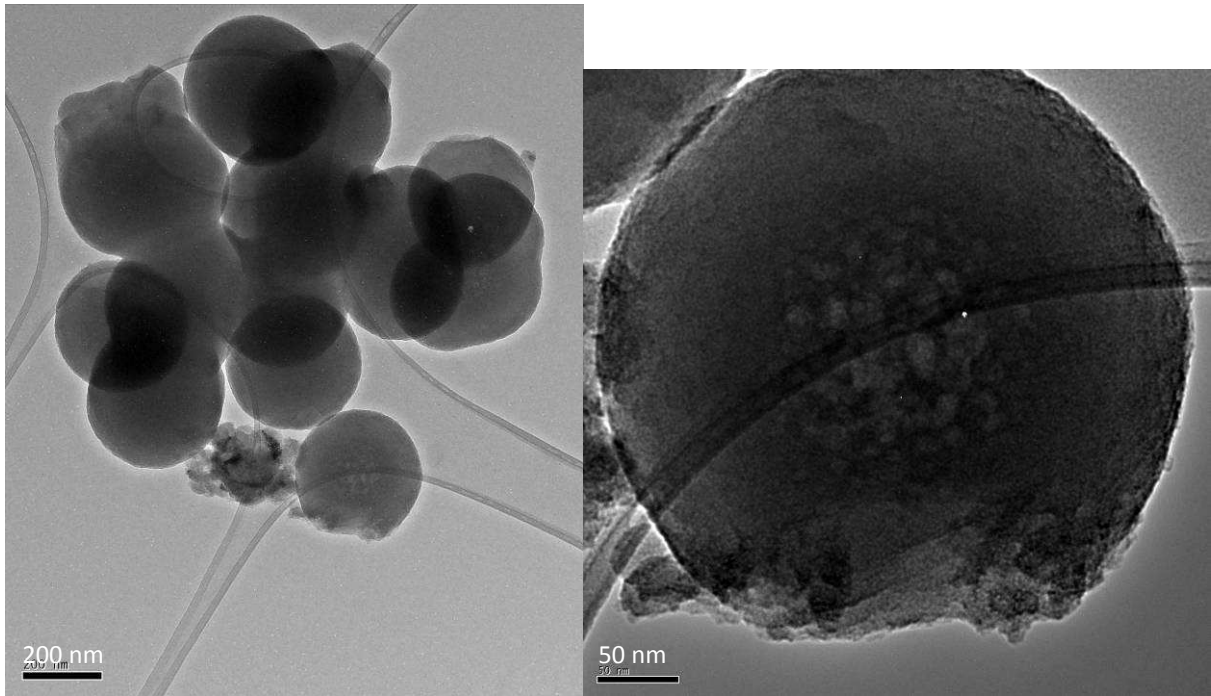


Figure 72 : photographies MET des agrégats de PtC_{60} (échelles : 200 et 50 nm)

Cette configuration ne se retrouve pas si les échantillons ont été déposés sur la grille en les dispersant dans le toluène (Figure 73), ce qui confirme l'hypothèse de l'hydrophobicité.

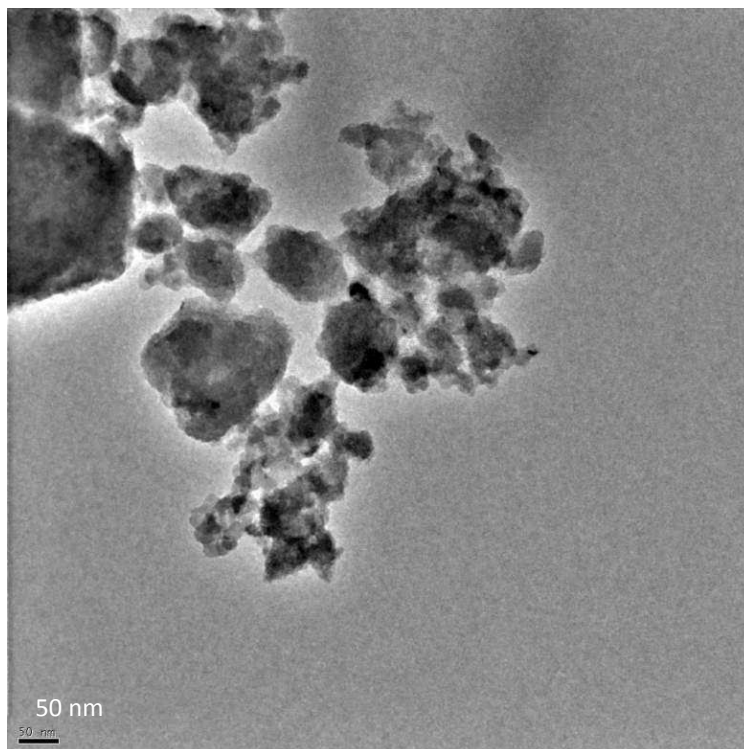


Figure 73 : photographie MET de Pt_4C_{60} dans le toluène (échelle : 50 nm)

A plus fort grossissement (Figure 74) nous pouvons observer ce qui semble être des nanoparticules métalliques de palladium ou de platine dispersées dans du carbone. Il n'est

Synthèse des catalyseurs

pas possible d'observer la structure du fullerène, mais uniquement les nanoparticules réparties de manière homogène dans une « soupe » de carbone.

La taille de ces nanoparticules dépend de la composition et de la stœchiométrie des métalofullerènes. Le diamètre des particules semble plus élevé pour les faibles stœchiométries avec 1,6 nm pour PtC_{60} (Figure 74) et 4,9 nm pour PdC_{60} (Figure 75). A plus forte stœchiométrie, le Pt_4C_{60} et le $\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$ présentent des nanoparticules de 1,5 nm de diamètre avec 8 plans cristallins (Figure 77 et Figure 79). Pour le $\text{Pd}_{10}\text{C}_{60}$, les particules mesurent 2,3 nm de diamètre avec 10 plans cristallins (Figure 78).

Dans le cas du bimétallique (Figure 76), les images ne permettent pas de déterminer la taille des particules mais elles semblent de taille semblable à celles obtenues avec $\text{Pd}_{10}\text{C}_{60}$, de l'ordre de 2 nm.

L'observation de plans cristallins confirme la présence de nanoparticules métalliques.

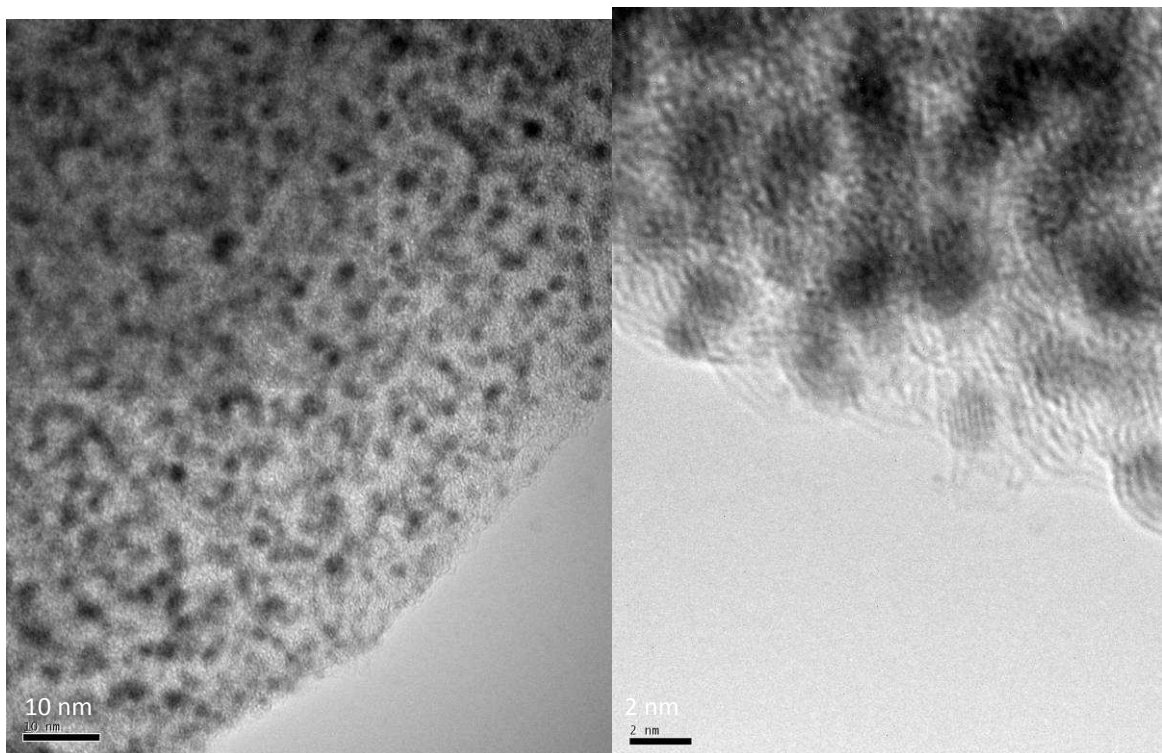


Figure 74 : photographie MET de PtC_{60} (échelles : 10 et 2 nm)

Synthèse des catalyseurs

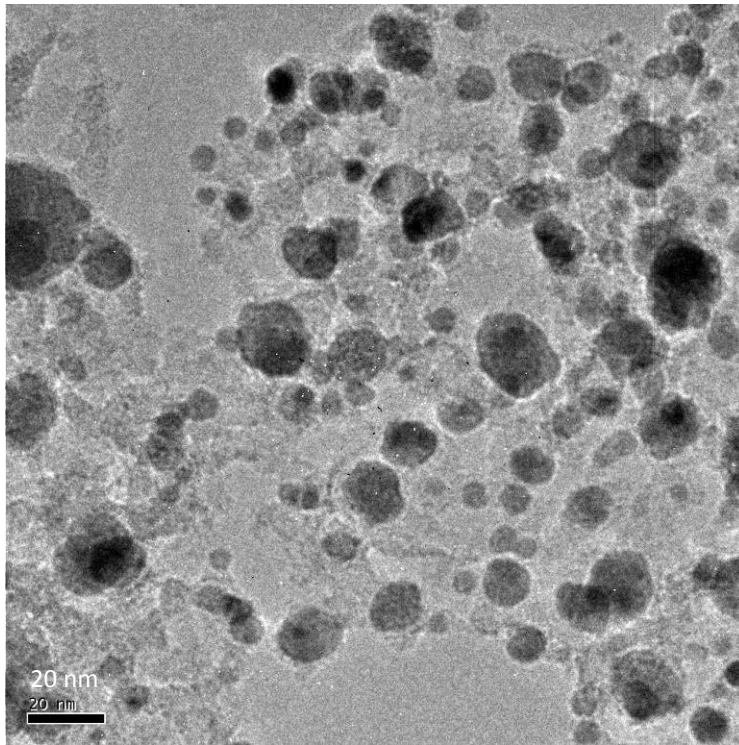


Figure 75 : photographie MET de PdC₆₀ (échelle : 20 nm)

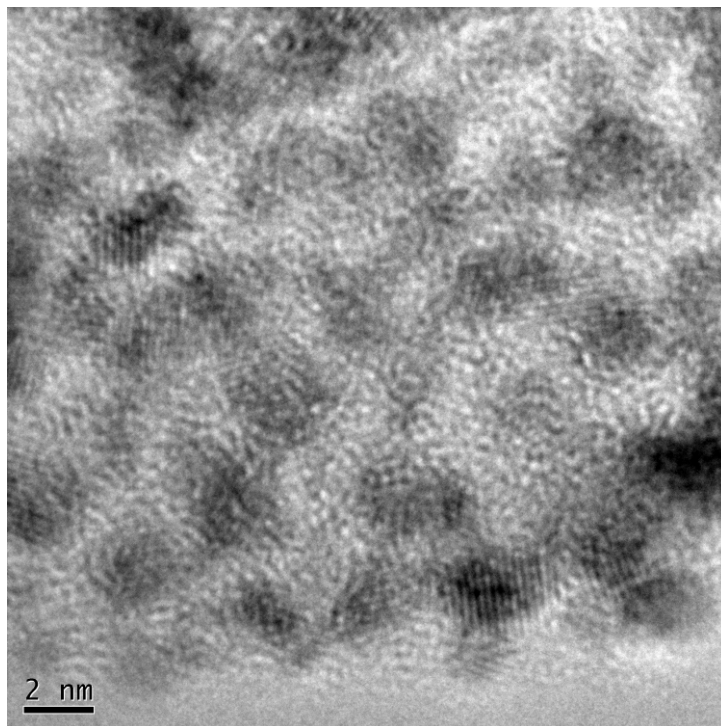


Figure 76 : photographie MET de PtPdC₆₀ (échelle : 2 nm)

Synthèse des catalyseurs

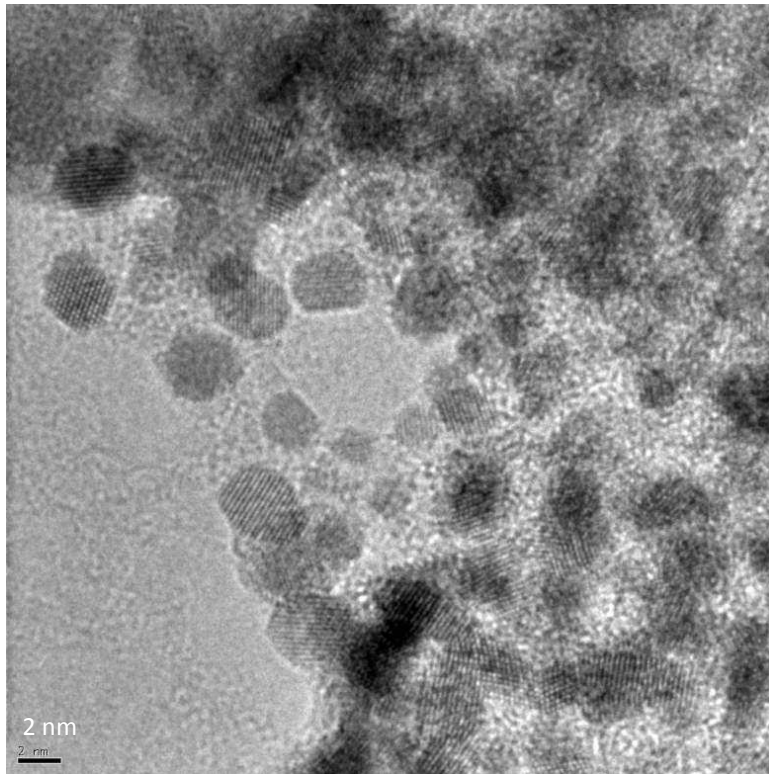


Figure 77 : photographie MET de Pt_4C_{60} (échelle : 2 nm)

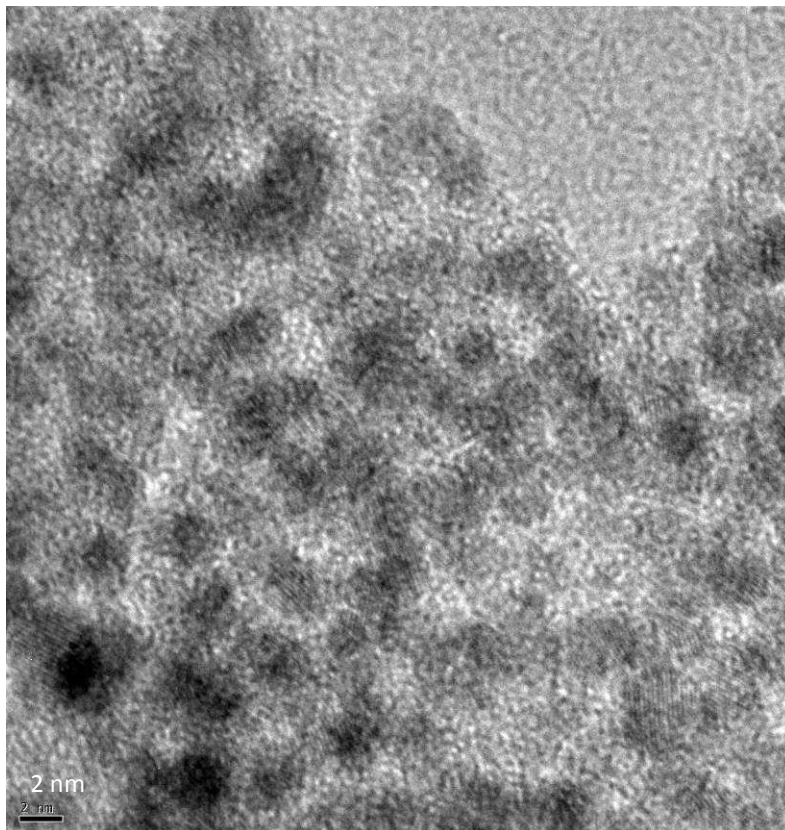


Figure 78 : photographie MET de $\text{Pd}_{10}\text{C}_{60}$ (échelle : 2 nm)

Synthèse des catalyseurs

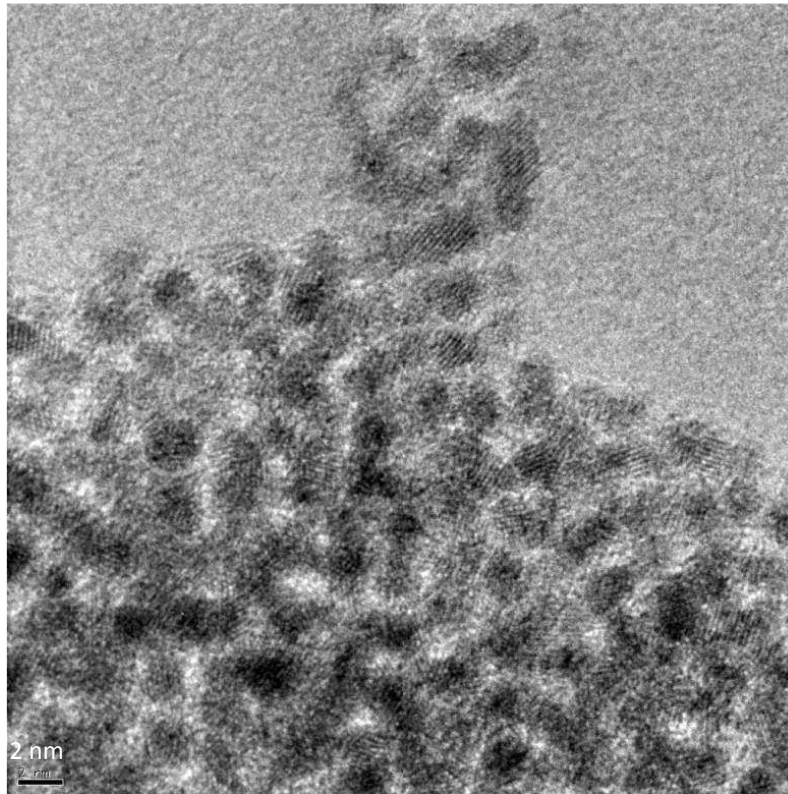


Figure 79 : photographie MET de Pt₁₀C₆₀ (échelle : 2 nm)

Catalyseur	PdC ₆₀	PtC ₆₀	Pt ₄ C ₆₀	Pd ₁₀ C ₆₀	Pt ₁₀ C ₆₀
Diamètre des particules / nm	4,9	1,6	1,5	2,3	1,5
Nombre de plans cristallins	21	9	8	10	8

Tableau 12 : taille des particules métalliques des métalofullerènes observés par photographie MET

Ces observations sont assez semblables à celles que l'on obtiendrait avec un catalyseur classique de nanoparticules de platine réduites sur du noir de carbone ou sur du fullerène, comme par exemple Figure 80.

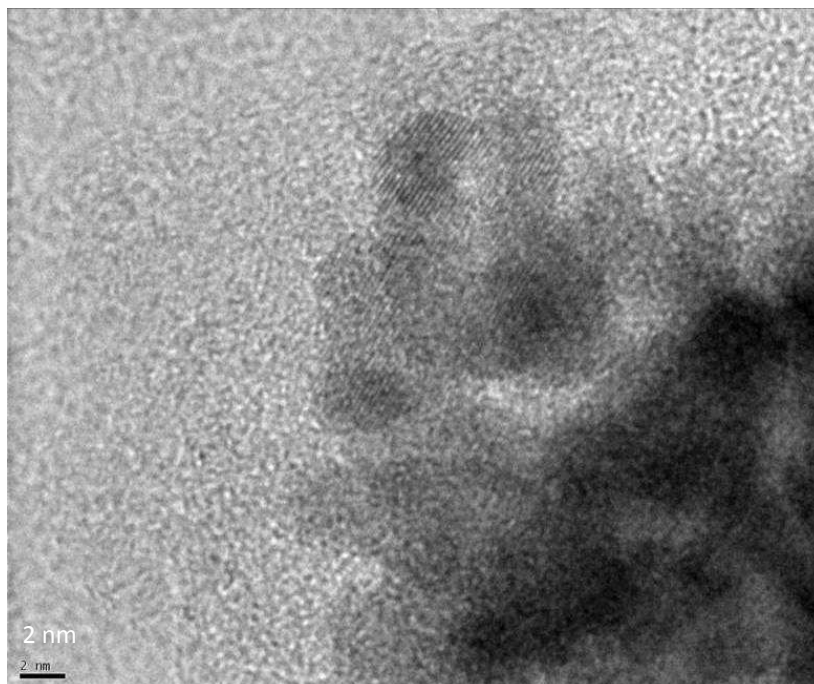


Figure 80 : nanoparticules de platine réduites sur du fullerène C_{60}

Néanmoins, les particules observées ont un diamètre plus faible que celui couramment constaté pour les nanoparticules de platine. De plus, la répartition des particules en taille et dans l'espace est particulièrement homogène.

Ces observations MET semblent montrer qu'avec les métallofullerènes, on a synthétisé des nanoparticules de platine sur des agglomérats de C_{60} .

2.2.4. Test de solubilité dans le toluène

Une des propriétés intéressantes du fullerène, par rapport aux autres structures carbonées, est sa solubilité dans certains solvants organiques, dont le toluène. De plus, le fullerène en solution dans le toluène présente une coloration violette, y compris à faible concentration (Figure 81).



Figure 81 : solution de C_{60} dans le toluène à deux concentrations

Synthèse des catalyseurs

Nous nous sommes servis de cette propriété pour caractériser simplement et rapidement les produits synthétisés en les dispersant dans du toluène. Nous avons centrifugé les échantillons pour effectuer les observations de coloration.

Pour les nanoparticules de platine (ou de palladium) réduites sur le C_{60} , l'ajout de toluène solubilise totalement le fullerène, en violet sur la Figure 82, ne laissant alors qu'une suspension des nanoparticules de platine.



Figure 82 : test de solubilité dans le toluène pour Pt/ C_{60} 20 %

Dans le cas des métalofullerènes, il n'y a pas solubilisation de fullerène dans le toluène. Une suspension marron foncée est observée Figure 83. En revanche, les métalofullerènes semblent présenter une bonne affinité avec le toluène car ils se dispersent très facilement dans ce solvant et la suspension met beaucoup de temps à décanter (plusieurs jours).



Figure 83 : test de solubilité dans le toluène pour Pt_4C_{60}

Ce test simple met en évidence le fait que le métal, platine et/ou palladium, et le fullerène sont liés d'une façon différente à de simples nanoparticules métalliques déposées sur le C_{60} par réduction chimique du sel. Cette observation paraît en contradiction avec les

observations MET de ces composés mais sont en accord avec la littérature qui décrit des liaisons de coordination entre le métal et le C₆₀ pour les métallofullerènes^{82,83,88,89}.

Pour les catalyseurs non-nobles, nous observons également une absence de coloration violette sur la Figure 84, ce qui indique qu'il n'y a pas de C₆₀ libre. Le fullerène serait donc bien lié avec ce qu'il reste de la phtalocyanine de fer après pyrolyse.

En revanche, nous avons pu constater que le produit obtenu ne se disperse pas très bien dans le toluène, en particulier dans le cas de FePc/C₆₀ 20 % bis, pour lequel la purge à l'argon avait été trop courte. De plus, la décantation du composé est très rapide, de l'ordre de la minute. Ces composés présentent donc une affinité assez faible avec le toluène.



Figure 84 : test de solubilité dans le toluène pour FePc/C₆₀ 20 % bis, FePc/C₆₀ 20 % et FePc/C₆₀ 37 %

Afin de tenter de lever le paradoxe entre les observations MET et chimiques sur les métallofullerènes, des analyses XPS ont été mises en œuvre pour mesurer l'énergie de liaison entre le carbone du fullerène et le métal.

2.2.5. Spectroscopie Photoélectronique X (XPS)

Le spectromètre utilisé est un Multiprobe XPS (MXPS) de la société Omicron Nanotechnology®. Les analyses ont été faites à angle de détection normal (90 °). La pression résiduelle typique lors des analyses est de 10⁻⁹ à 10⁻¹⁰ mbar dans les conditions d'analyse. L'énergie de passage utilisée lors des analyses effectuées était de 10 eV, conduisant, avec la combinaison du choix des lentilles d'entrée et de sortie, à une résolution en énergie de 292 mV.

Les échantillons de métallofullerènes ont été pressés sous forme de pastille de 1 à 2 mm d'épaisseur. Pour servir de référence, des pastilles de Pt/C₆₀ 20 % et Pd/C₆₀ 20 % ont également été pressées.

Tous les métallofullerènes n'ont pu être analysés car, lors de la spectroscopie, les échantillons les moins conducteurs ne parviennent pas à compenser correctement la charge positive laissée par l'éjection des électrons. L'accumulation de ces charges positive en

surface de l'échantillon modifie fortement le travail d'extraction des électrons rend l'analyse des données très difficile. Le fullerène étant un assez mauvais conducteur électronique, nous avons essayés de mélanger les composés problématiques avec du noir de carbone dans l'espoir de limiter cet effet de charge mais sans résultat. Les seuls metallofullerènes qui ont pu être analysés sont Pd₁₀C₆₀ et Pt₁₀C₆₀ et seule la référence de platine, Pt/C₆₀ a pu être utilisée.

La référence prévue n'ayant pas pu être utilisée pour le palladium, un échantillon composé d'un alliage palladium-argent a été utilisé pour le spectre de référence du palladium. Une autre référence était envisagée, à base de palladium déposé sur des nanotubes de carbone, mais, tout comme pour le fullerène, des phénomènes de charge de surface ont limité l'emploi de cet échantillon.

Pour les échantillons de platine, les pics obtenus pour le platine (Pt4f) et pour le carbone (C1s) sont présentés avec la valeur d'énergie, le coefficient Gaussien-Lorentzien (GL) indiquant la forme du pic, la largeur à mi-hauteur (FWHM) et le coefficient T représentatif de l'asymétrie du pic. Cette asymétrie est liée à la densité des états près du niveau de Fermi.

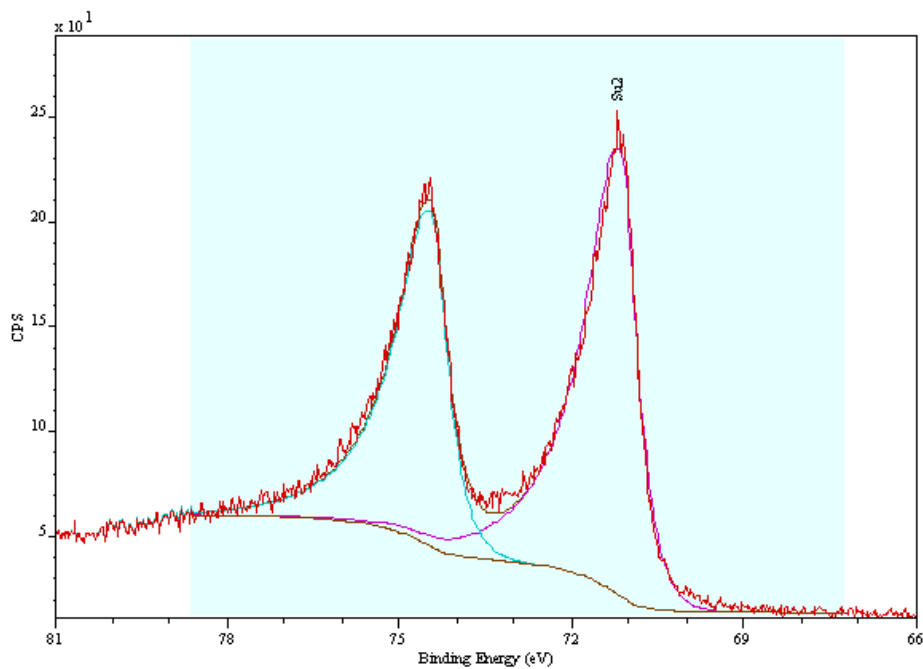


Figure 85 : Pt/C₆₀ : spectre Pt4f – Eb = 71,15 eV, FWHM = 0,7 eV, coef GL = 80, coef T = 0,8

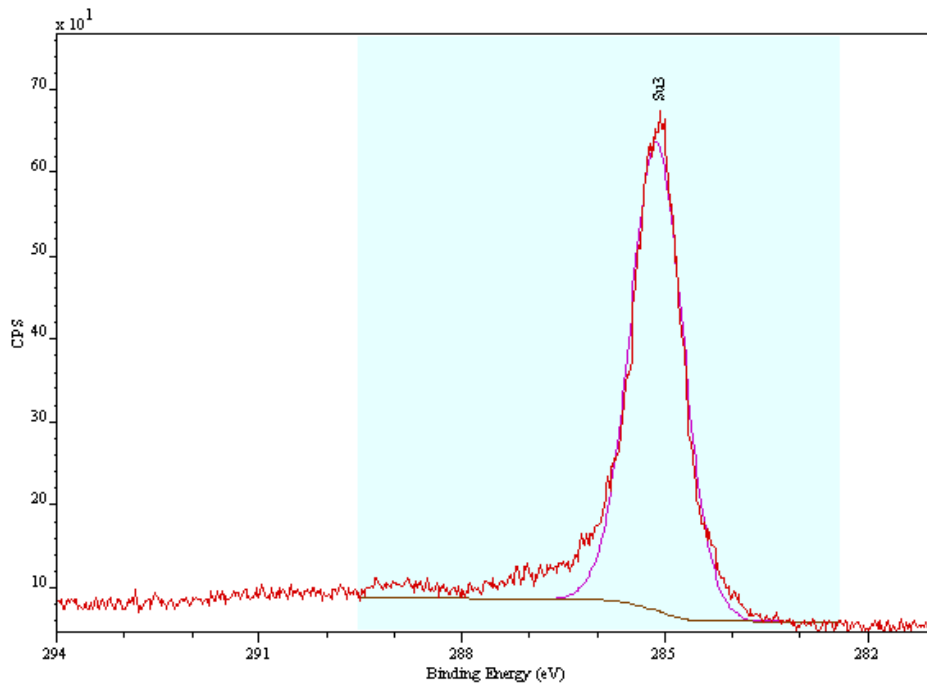


Figure 86 : Pt/C₆₀ : spectre C1s – Eb = 284,8 eV, FWHM = 0,9 eV

Pour le Pt/C₆₀, Figure 85, la proportion de Lorentzien de 80 % dans le pic du platine est cohérente avec des atomes de platine peu modifiés par leur environnement. La Figure 86 montre le pic C1s de l'échantillon de platine de référence.

Dans le cas de Pt₁₀C₆₀, nous pouvons observer plusieurs phénomènes sur les pics du platine et du carbone (Figure 87 et Figure 88). Tout d'abord, on observe un déplacement de la raie de liaison du platine vers les plus hautes énergies (71,65 eV pour Pt₁₀C₆₀ contre 71,15 eV pour Pt/C₆₀), ce qui indiquerait la présence d'une liaison plus forte que pour Pt/C₆₀.

Avec un coefficient GL égal à 30 et T égal à 1,2, le pic présente un élargissement gaussien et une plus grande symétrie, indiquant que les états occupés près du niveau de Fermi ont diminués, ce qui est probablement lié à la formation d'une liaison forte entre le platine et le carbone.

Enfin, l'augmentation des largeurs à mi-hauteur, à la fois pour le pic Pt4f et le pic C1s, est également compatible avec la formation d'une liaison Pt-C.

Synthèse des catalyseurs

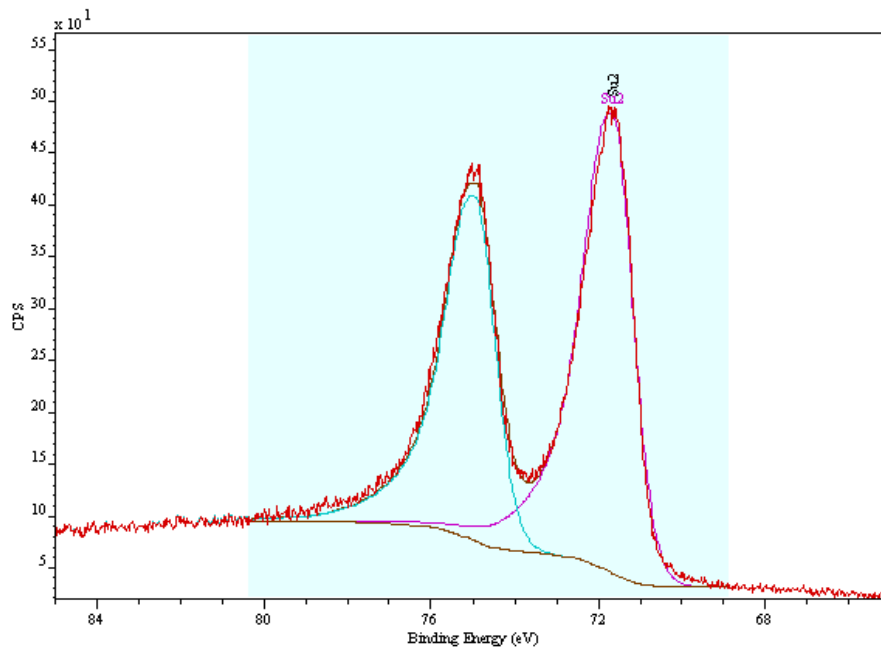


Figure 87 : $\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$: spectre Pt4f – Eb = 71,65 eV, FWHM = 1,1 eV, coef GL = 30, coef T = 1,2

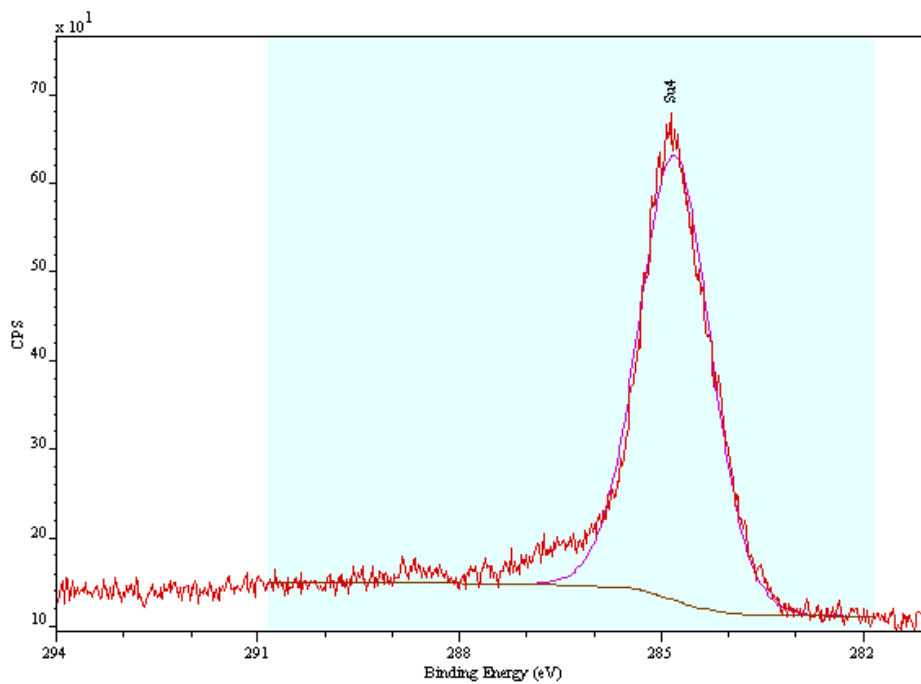


Figure 88 : $\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$: spectre C1s – Eb = 284,8 eV, FWHM = 1,2 eV

Dans le cas du palladium, nous observons surtout une augmentation de la largeur des pics à mi-hauteur qui peut être la conséquence de la formation d'une liaison forte Pd-C.

Synthèse des catalyseurs

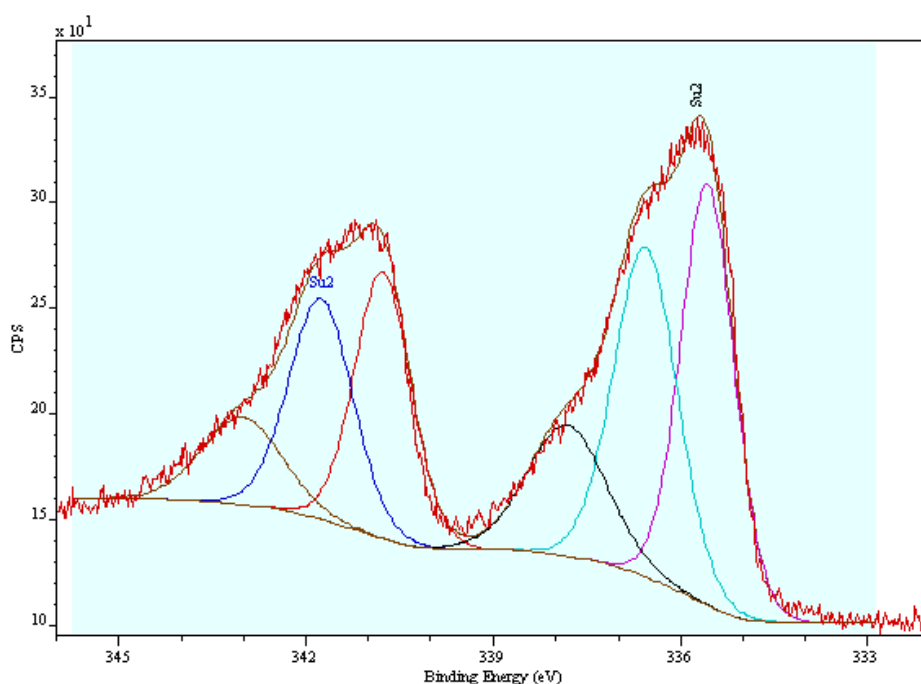


Figure 89 : Pd₁₀C₆₀ : spectre Pd3d, FWHM = 1 eV

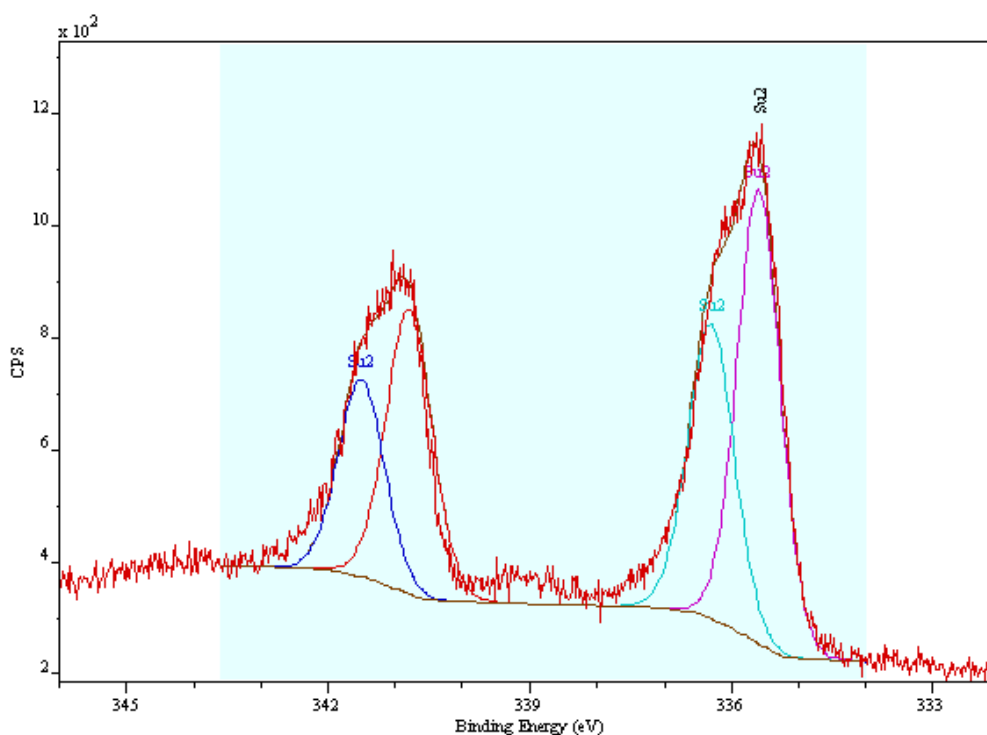


Figure 90 : PdAg : spectre Pd3d référence, FWHM = 0,8 eV

Les spectres obtenus et les interprétations sont en accord en tout point avec ceux présents dans la littérature pour le platine^{90,91} ainsi que pour le palladium⁹². Ces résultats laissent supposer qu'il y a bien eu formation de complexes M_nC₆₀, avec M = Pd ou Pt, présentant une liaison forte métal-carbone de type coordination, faisant intervenir les électrons π de la liaison [6,6] du fullerène.

Pour tenter d'interpréter les résultats des différentes observations physico-chimiques, nous avons formulé une hypothèse sur le positionnement des atomes métalliques par rapport au fullerène. Selon la littérature, les complexes Pd_nC_{60} formeraient une structure comparable à celle d'un polymère où les atomes de palladium servent de lien entre les molécules de fullerène.

Compte tenu des observations MET, nous proposons plutôt un mécanisme selon lequel les atomes métalliques se regroupent pour former les nanoparticules visibles au MET et que les fullerènes auxquels ils sont liés se placent en « couronne » autour de ces atomes, comme nous l'avons schématisé sur la Figure 91. De plus, les analyses élémentaires montrant qu'il reste des molécules de dba, nous pensons que celui-ci est encore présent sous forme de précurseur métallique lié au fullerène.

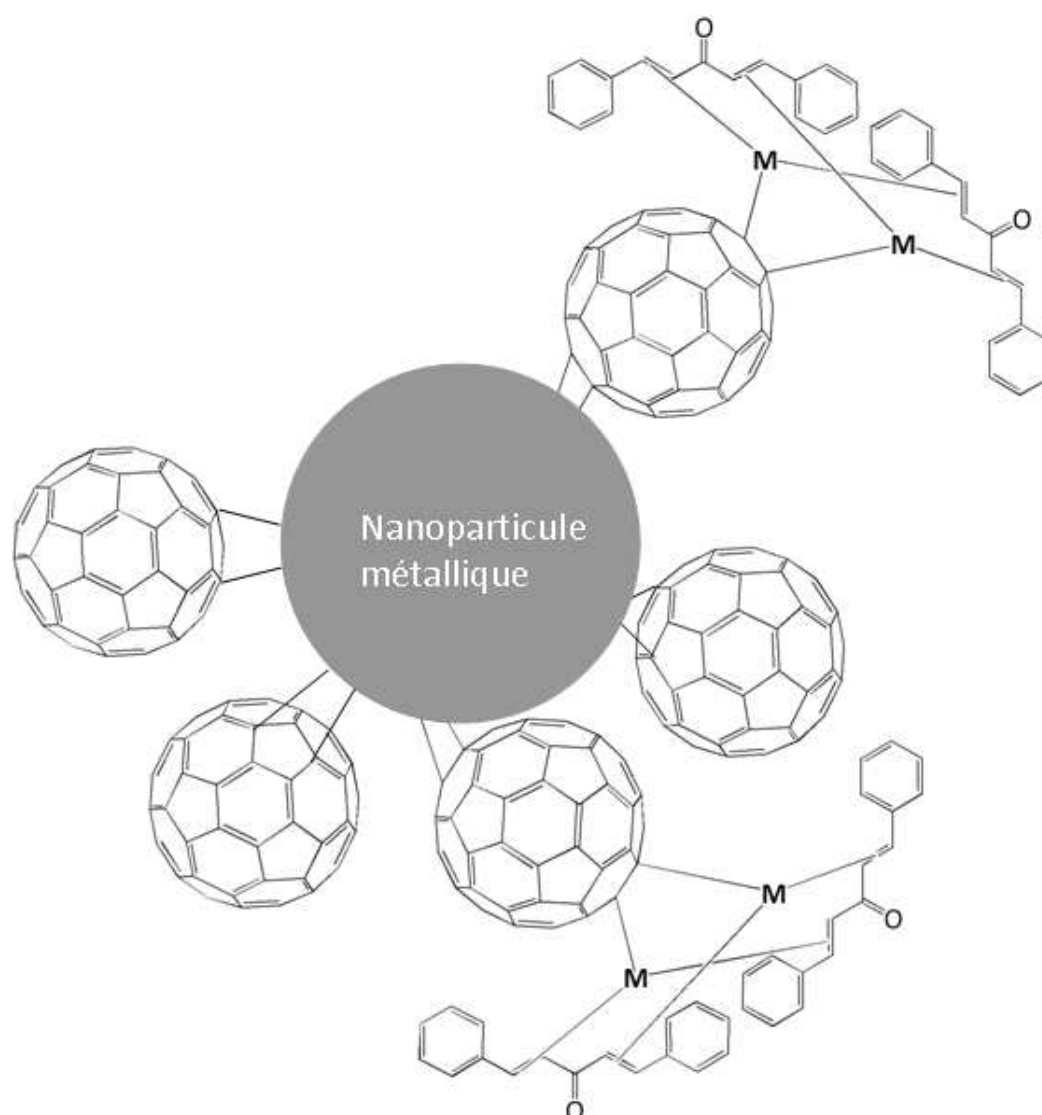


Figure 91 : hypothèse sur le positionnement des atomes métalliques et des fullerènes

2.3. Conclusion

En conclusion, les différentes techniques de caractérisation physico-chimique semblent confirmer la bonne synthèse des métallofullerènes, y compris pour les nouveaux

Synthèse des catalyseurs

composés avec des stœchiométries importantes et le bimétallique. Ces composés présentent une structure atypique pour des catalyseurs de pile à combustible avec une liaison forte entre le métal et le carbone.

Pour les catalyseurs non-nobles, peu d'analyses ont malheureusement pu être effectuées et les caractérisations seront essentiellement électrochimiques et permettront de vérifier l'activité catalytique de ces produits.

Les protocoles de tests électrochimiques utilisés, sur différents systèmes électrochimiques allant de l'électrode tournante à la cellule de pile à combustible, dans cette étude sont détaillés dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 3 : Caractérisations électrochimiques

Les catalyseurs synthétisés ont été préparés sous la forme d'une encre pour être caractérisés électrochimiquement sur électrode tournante à disque anneau, en demi-pile et en pile complète. Cette encre se présente sous la forme d'une dispersion aqueuse de catalyseur et de solution de Nafion®.

3.1. Tests sur Electrode Tournante à Disque Anneau

La première caractérisation d'un catalyseur est faite sur électrode tournante à disque et anneau qui permet de ne tester que l'activité catalytique de la couche active et de mesurer si la réaction de réduction de l'oxygène se produit suivant un mécanisme faisant intervenir 2 ou 4 électrons.

3.1.1. Principe de fonctionnement

L'électrode, de marque Pine®, est constituée d'un disque de carbone vitreux et d'un anneau en platine concentriques. Le disque de carbone vitreux a une surface géométrique de $0,192 \text{ cm}^2$, il est séparé de l'anneau de platine par un anneau isolant en PTFE de 0,5 mm de largeur. L'électrode est mise en rotation à vitesse contrôlée par un moteur électrique, également de marque Pine®. Le montage est visible sur la Figure 92.

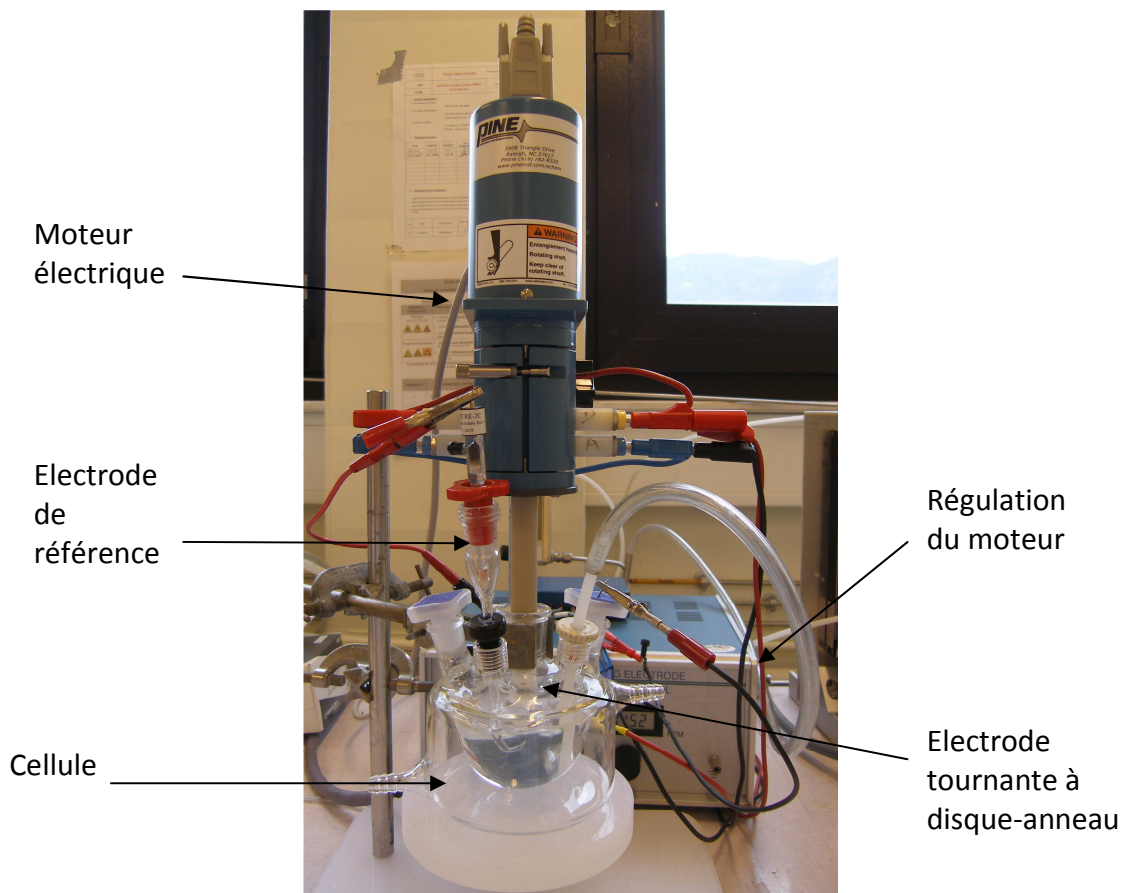


Figure 92 : photographie du montage de l'électrode tournante à disque-anneau

Un système électrochimique utilisant cette électrode sera utilisé en tant que montage à quatre électrodes. Le disque et l'anneau étant chacun une électrode de travail une électrode de référence et la contre-électrode sont également plongées dans l'électrolyte. Le disque et l'anneau sont polarisés à des potentiels différents par deux voies indépendantes d'un multipotentiostat. L'électrode de référence et la contre-électrode sont communes aux deux circuits.

Lorsqu'une réaction électrochimique $X \pm e^- \rightarrow Y$ se produit sur le disque, le produit Y est entraîné par convection vers l'anneau où il peut être détecté électrochimiquement. Dans notre cas, le potentiel de l'anneau est fixé à 1,2 V vs. ERH pour oxyder les molécules de peroxyde d'hydrogène éventuellement produites lors de la réduction de l'oxygène sur le disque au cours des cyclages voltampérométriques.

Une fraction seulement des molécules produites sur le disque est détectée par l'anneau. Cette fraction est nommée « coefficient de collection » noté N . Ce coefficient de collection de l'électrode a été mesuré par la mesure des courants limites d'un système redox rapide Fe^{II}/Fe^{III} en utilisant une solution de $K_3Fe(CN_6)^3$. Un rapport des courants mesurés au disque et à l'anneau de 0,19 a été mesuré pour l'électrode utilisée dans l'étude, ce qui signifie que 19 % des molécules produites sur le disque seront analysées sur l'anneau.

3.1.2. Préparation de l'échantillon

Le catalyseur, sous forme de poudre, doit être mis en suspension dans un liquide pour obtenir une « encre » qui est ensuite déposée sur le disque de l'électrode. Selon les catalyseurs étudiés, les encres sont réalisées de différentes manières.

Les catalyseurs commerciaux de platine, de platine-cobalt ou catalyseurs non-nobles synthétisés au laboratoire sur noir de carbone Vulcan XC-72[®] sont mélangés avec une solution de Nafion[®] (Suspension D5210 Dupont[®], 5 % en masse ainsi que de volumes définis d'eau déionisée et d'isopropanol). La suspension doit contenir environ 5 % en masse d'extrait sec composé de 30 % en masse de Nafion et 70 % en masse de catalyseur (carbone plus métal). L'utilisation d'un alcool comme solvant, ici l'isopropanol, est nécessaire en complément de l'eau pour améliorer la mouillabilité de l'encre sur le carbone vitreux du disque.

Dans le cas des fullerènes, il peut également y avoir un ajout de noir de carbone Vulcan XC-72[®] au catalyseur, de l'ordre de 25 % en masse, afin d'améliorer la conductivité.

Les encres de métalofullerènes peuvent également être préparées sans Nafion[®], en dispersant le catalyseur seul dans le toluène. En effet, la bonne affinité de ces composés avec le toluène permet de bien disperser les métalofullerènes sans ajout de Nafion[®]. Le film obtenu sur le disque de l'électrode est plus uniforme que ceux obtenus avec les encres « classiques ». Malgré l'absence de Nafion[®] comme liant, la tenue mécanique du film est bonne et le film adhère parfaitement au disque durant la caractérisation du catalyseur. Les quantités sont indiquées dans le Tableau 13.

Caractérisations électrochimiques

	Catalyseur sur noir de carbone	Catalyseur non-noble sur fullerène	Métallofullerène – encre « classique »	Métallofullerène – encre toluène
Catalyseur (si ajout de noir de carbone) / mg	10	10 (7,5)	10 (7,5)	10
Noir de carbone si ajout / mg	0	2,5	2,5	0
Nafion 5 % / mg		86		0
Eau désionisée / μl		200		0
Isopropanol / μl		400		0
Toluène / μl		0		Cf. Tableau 14

Tableau 13 : composition des encres catalytiques d'électrode tournante à disque - anneau

Les encres de métallofullerènes dans le toluène ont été préparées en fonction de la stœchiométrie du catalyseur, de telle façon qu'une goutte de 5 μl d'encre déposée sur le disque de l'électrode représente 50 $\mu\text{g}_{\text{métal}} \text{cm}^{-2}$.

Catalyseur	PtC ₆₀	Pt ₂ C ₆₀	Pt ₄ C ₆₀	Pt ₁₀ C ₆₀	PdC ₆₀	Pd ₂ C ₆₀	Pd ₄ C ₆₀	Pd ₁₀ C ₆₀	PtPdC ₆₀
Proportion M	21 %	35 %	52 %	73 %	13 %	23 %	37 %	60 %	29 %
Masse / mg	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Masse M / mg	2,1	3,5	5,2	7,3	1,3	2,3	3,7	6	2,9
Toluène / μl	1094	1823	2708	3802	677	1198	1927	3125	1510

Tableau 14 : composition des encres catalytiques dans le toluène

Les encres ainsi fabriquées sont homogénéisées en utilisant un agitateur vortex puis dispersées dans un bain à ultrasons pour réduire la taille des agglomérats. En effet, les matériaux carbonés sont généralement composés de nano structures individuelles (que nous nommerons cristallites, taille caractéristique de l'ordre de 50 nm pour le noir de carbone) associées entre elles pour former des agrégats dont la taille caractéristique atteint quelques centaines de nm. Ces agrégats sont également associées entre eux pour former des agglomérats pouvant atteindre plusieurs μm . La distinction entre agrégats et agglomérats tient principalement à l'énergie de cohésion des structures : les agglomérats pourront être détruits par broyage mécanique ou ultrasons, les agrégats ne le seront pas.

La dispersion est mesurée en utilisant un granulomètre laser Malvern Mastersizer®, et est jugée optimale lorsque la taille des particules est inférieure à 1 μm de diamètre (destruction des agglomérats), comme sur la Figure 93.

Caractérisations électrochimiques

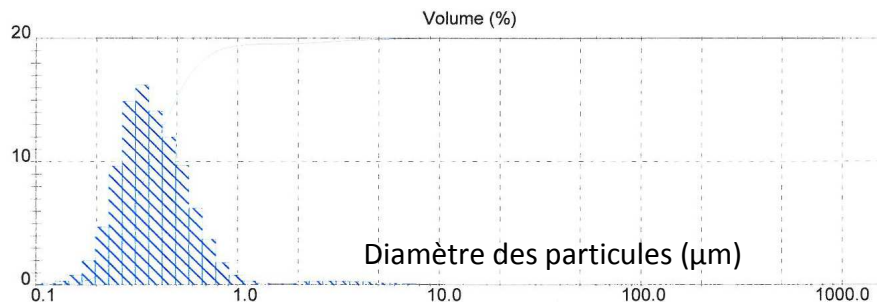


Figure 93 : exemple de répartition de la taille caractéristique des particules dans une encre standard (échelle verticale : proportion de chaque taille en pourcent)

Enfin, l'encre est déposée sur le disque à l'aide d'une micropipette par des gouttes comprises entre 3 µl et 15 µl. Généralement, l'encre est déposée successivement par goutte de 5 µl jusqu'à obtention d'un film homogène au chargement désiré. Le dépôt est laissé à sécher à l'air libre, à température ambiante.

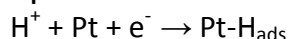
3.1.3. Electrochimie

Les caractérisations électrochimiques ont été réalisées dans un électrolyte composé d'une solution aqueuse de H₂SO₄ à 0,5 M et à température ambiante. Une électrode au sulfate mercurieux saturé de K₂SO₄ est utilisée comme référence (ESM, 0,69 V vs. ERH). La contre-électrode est une grille de platine de 5 cm². Avant chaque caractérisation, l'électrolyte est saturé en gaz utilisé, N₂ ou O₂, par bullage. Le bullage est conservé tout au long de l'expérience.

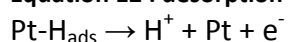
Les expériences ont été conduites avec un potentiostat Bio-Logic® VMP-2 multicanaux avec une voie de mesure équipée d'un dispositif particulier pour la mesure des bas courants, dédiée à l'anneau. Les voltampérogrammes sous N₂ ou O₂ ont été réalisés à des vitesses de balayage de 20 et 2 mV s⁻¹, entre - 650 mV et 400 mV vs. ESM (soit entre 40 mV et 1090 mV vs. ERH). Le potentiel à l'abandon (OCV, acronyme du terme anglais de « Open Circuit Voltage ») du catalyseur est également mesuré avant les voltampérométries cycliques en laissant au repos, avec le bullage d'oxygène, durant 30 min ou jusqu'à ce que le logiciel enregistre une variation de potentiel inférieure à 1 mV h⁻¹.

Les catalyseurs sont d'abord caractérisés sous N₂. Le voltampérogramme correspondant permet de mesurer la surface électrochimiquement active par Hupd (acronyme du terme anglais « Hydrogen under potential deposition »)⁹³ dans le cas des catalyseurs de platine. Le principe de cette mesure repose sur le fait que lors des balayages dans le sens cathodique, en dessous d'un certain potentiel, il y a adsorption des protons sur la surface du platine :

Équation 11 : réaction d'adsorption de l'hydrogène



Équation 12 : désorption de l'hydrogène adsorbé



Caractérisations électrochimiques

Au cours du balayage dans le sens anodique, le proton préalablement adsorbé désorbe, libérant un site d'adsorption du platine et faisant circuler un électron dans le circuit électrique externe.

En mesurant la quantité de charge ayant traversé le circuit électrique au cours du balayage anodique, il est ainsi possible de quantifier le nombre de protons adsorbés et ainsi de déterminer le nombre de sites d'adsorption à la surface du platine.

Il faut éviter de descendre trop bas en potentiel, typiquement en dessous de 40 mV vs. ERH, car on observe alors la réduction du proton en hydrogène gazeux qui est ensuite oxydé lorsque le potentiel remonte, ce qui fausse la mesure de la surface active.

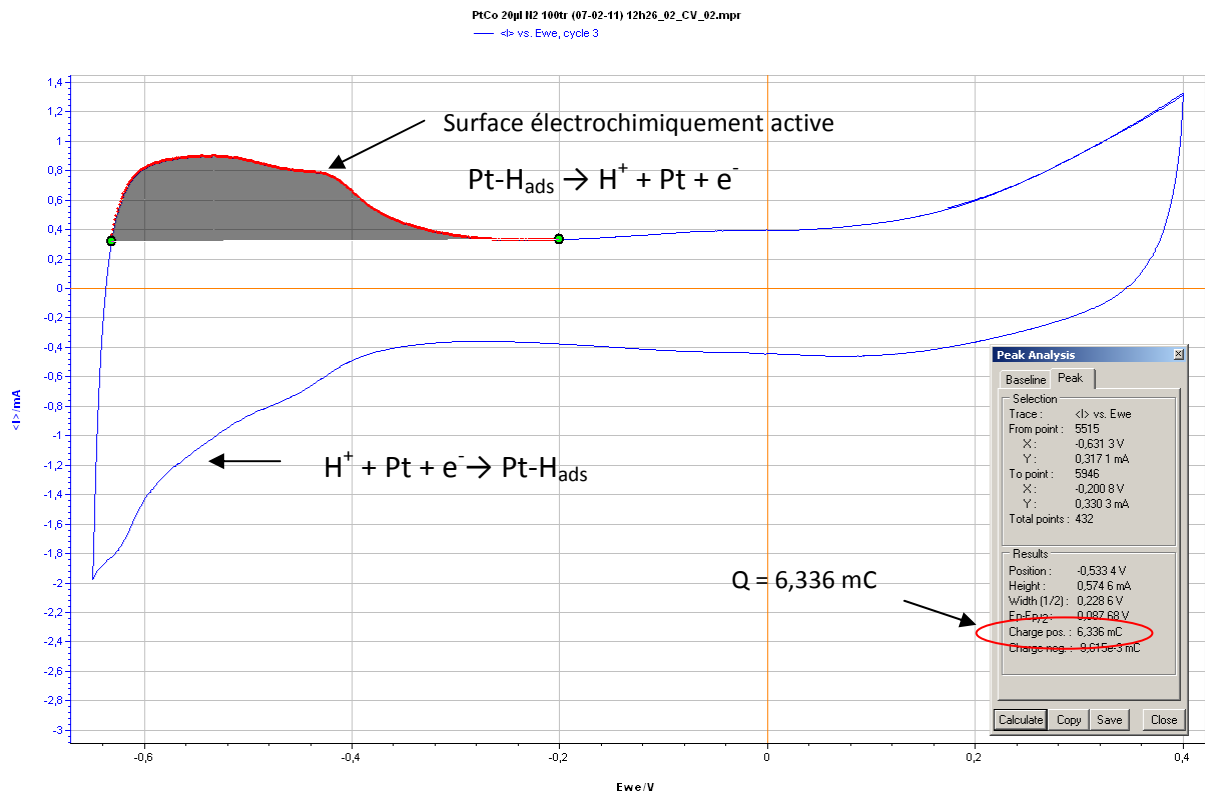


Figure 94 : mesure de la surface électrochimiquement active par Hupd sur un catalyseur PtCo/C avec le logiciel EC-Lab® (potentiel en V vs. ESM)

La quantité de charges ayant traversé le circuit est mesurée par intégration des pics de désorption observés sur le cycle voltampérométrique entre 50 mV et 400 mV vs. ERH.

Sur cet exemple, nous avons mesuré 6,336 mC, la surface électrochimiquement active déterminée par Hupd est calculée par l'équation suivante :

Équation 13 : calcul de la surface active par Hupd

$$S_{active} = \frac{Q}{A} = \frac{6,336 \cdot 10^{-3} C}{210 \cdot 10^{-6} C \cdot cm^{-2}} = 30 cm^2$$

Avec A la charge surfacique, dans le cas du Hupd, mesurée pour la désorption d'une monocouche d'hydrogène sur une feuille de platine⁹³.

Caractérisations électrochimiques

Nous pouvons également observer une augmentation du courant d'oxydation au dessus de 0,8 V vs. ERH qui résulte de l'oxydation du catalyseur et de son support.

Pour les catalyseurs à base de palladium, la mesure de la surface active par Hupd n'est pas possible car il existe un double mécanisme d'adsorption et d'absorption de l'hydrogène sur le métal⁹⁴.

Une possibilité de déterminer la surface électroactive d'un tel catalyseur est de mesurer la surface de réduction de l'oxyde vers 700 mV vs. ERH.

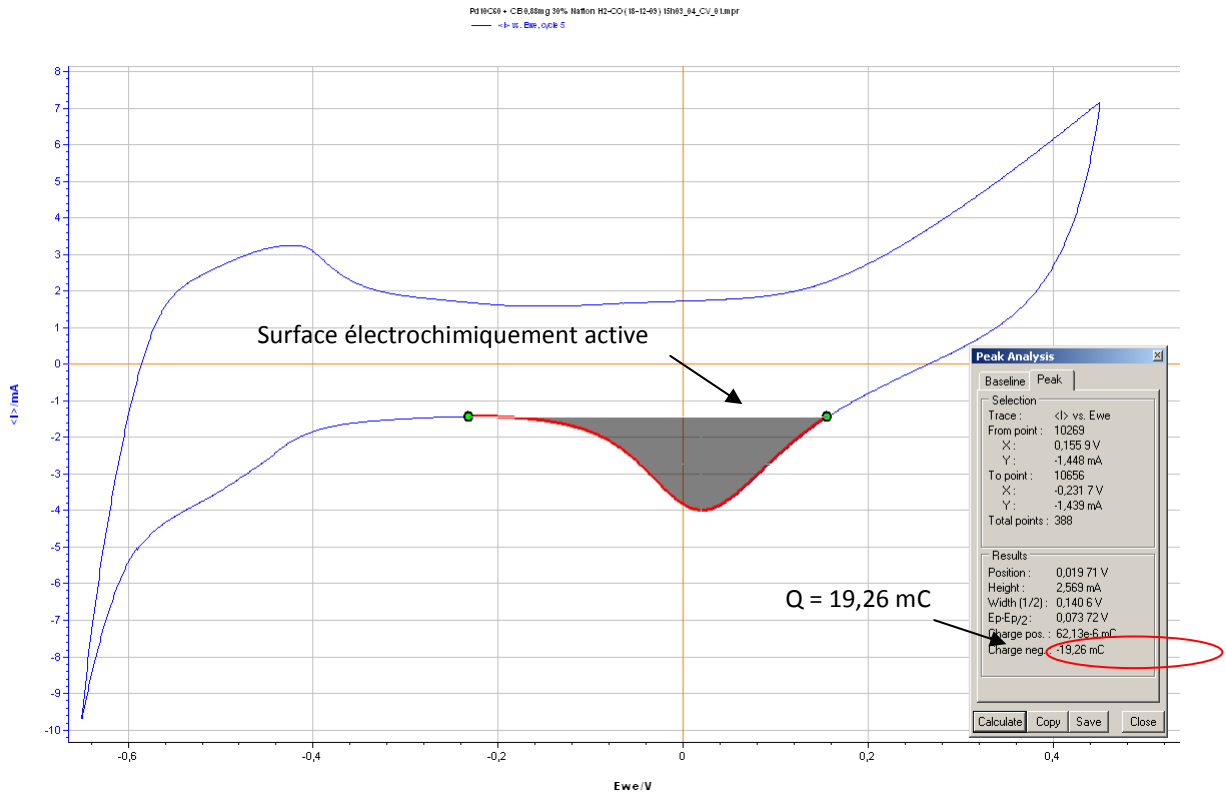


Figure 95 : mesure de la surface électrochimiquement active sur un catalyseur Pd₁₀C₆₀ avec le logiciel EC-Lab® (potentiel en V vs. ESM)

Le calcul permettant de remonter à la surface électroactive à partir de la charge mesurée est la même que celle pour le Hupd mais le coefficient A présente une valeur différente : $0,48 \text{ mC cm}^{-2} \text{ Pd}^{95}$.

Équation 14 : calcul de la surface active de palladium

$$S_{active} = \frac{Q}{A} = \frac{19,26 \cdot 10^{-3} \text{ C}}{480 \cdot 10^{-6} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}} = 40 \text{ cm}^2$$

Le courant de réduction de l'oxygène est mesuré dans des conditions de pseudo stationnarité à une vitesse de 2 mV s^{-1} . Une série de cycles voltampérométriques sont également réalisés à cette même vitesse sous gaz inerte (N₂) pour déterminer précisément la part du courant mesuré qui est uniquement attribuée à la réaction de réduction de l'oxygène. Le courant obtenu sous gaz inerte est soustrait à celui obtenu au disque sous O₂, supprimant ainsi la contribution de nombreux effets, dont ceux liées aux phénomènes capacitifs et permet la mesure du seul courant de réduction de l'oxygène.

Caractérisations électrochimiques

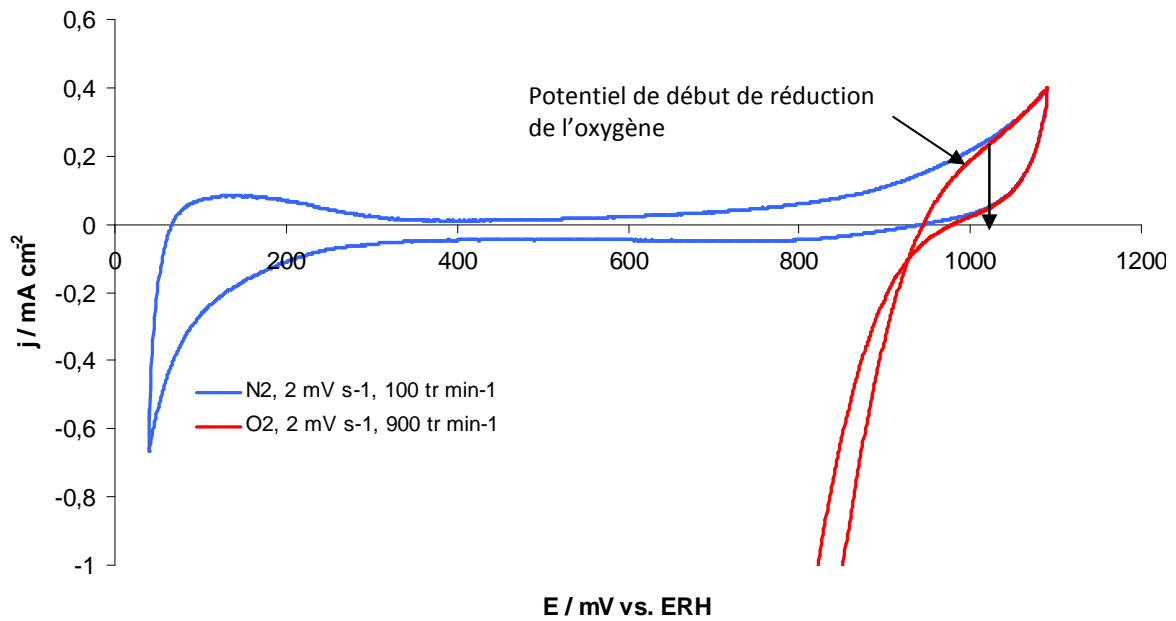


Figure 96 : voltampérogrammes Pt₁₀C₆₀ (toluène) 150 µg_{Pt} cm⁻² (H₂SO₄ 0,5 M, effet capacitif corrigé)

Après soustraction de l'effet capacitif, on obtient le voltampérogramme suivant :

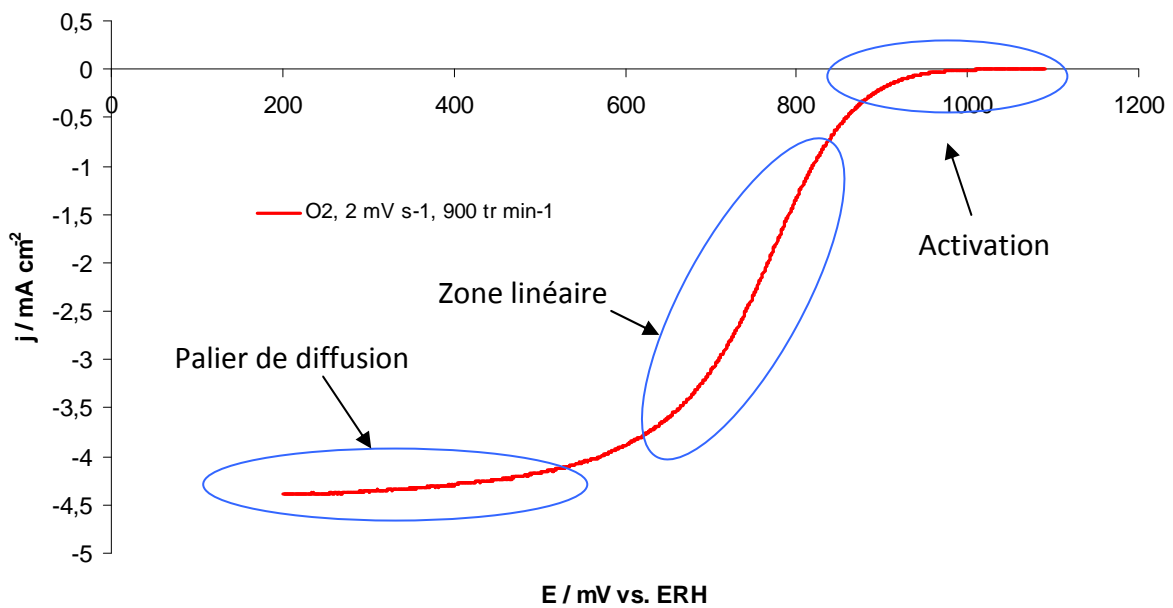


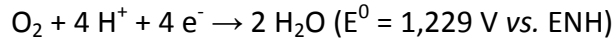
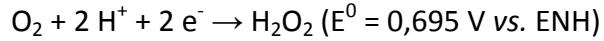
Figure 97 : voltampérogramme Pt₁₀C₆₀ (toluène) 150 µg_{Pt} cm⁻² (H₂SO₄ 0,5 M, effet capacitif corrigé)

Dans l'exemple ci-dessus, la réaction de réduction de l'oxygène commence vers 1050 mV. Jusqu'à 850 mV environ, c'est la phase d'activation du catalyseur. Puis débute la phase linéaire, en partie dépendante de la résistance électrique du circuit et enfin, en dessous de 700 mV la diffusion de l'oxygène limite la densité de courant produite sur le disque et nous observons un palier de courant.

La zone principalement étudiée est la zone d'activation du catalyseur. En effet, plus un catalyseur sera efficace, plus le potentiel du début de réaction de réduction de l'oxygène sera élevé.

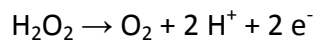
La réaction de réduction de l'oxygène peut conduire à deux mécanismes différents faisant intervenir deux ou quatre électrons :

Équation 15 : réactions de réduction de l'oxygène



La réaction à deux électrons, n'est pas souhaitable pour deux raisons. Tout d'abord, le fait de n'avoir que deux électrons échangés pour chaque atome d'oxygène divise par deux le courant obtenu par rapport à la réaction complète. De plus, le mécanisme à deux électrons conduit à la formation de peroxyde d'hydrogène (aussi couramment appelé « eau oxygénée »), oxydant puissant qui peut avoir un effet néfaste sur les matériaux composant une pile à combustible (oxydation de la couche active⁹⁶, dégradation de la membrane⁹⁷ ...).

En fixant le potentiel de l'anneau de platine à 1,2 V vs. ERH, une fraction connue du peroxyde d'hydrogène formé sur le disque sera oxydé (déterminée avec la valeur du taux de collection « N ») selon la réaction suivante :



Le nombre d'électrons traversant le circuit électrique, mesuré par le potentiostat, est donc proportionnel à la quantité de peroxyde produit sur le disque. On peut déterminer la fraction d'eau oxygénée produite au cours de la réaction de réduction de l'oxygène en comparant les courants du disque et de l'anneau.

Caractérisations électrochimiques

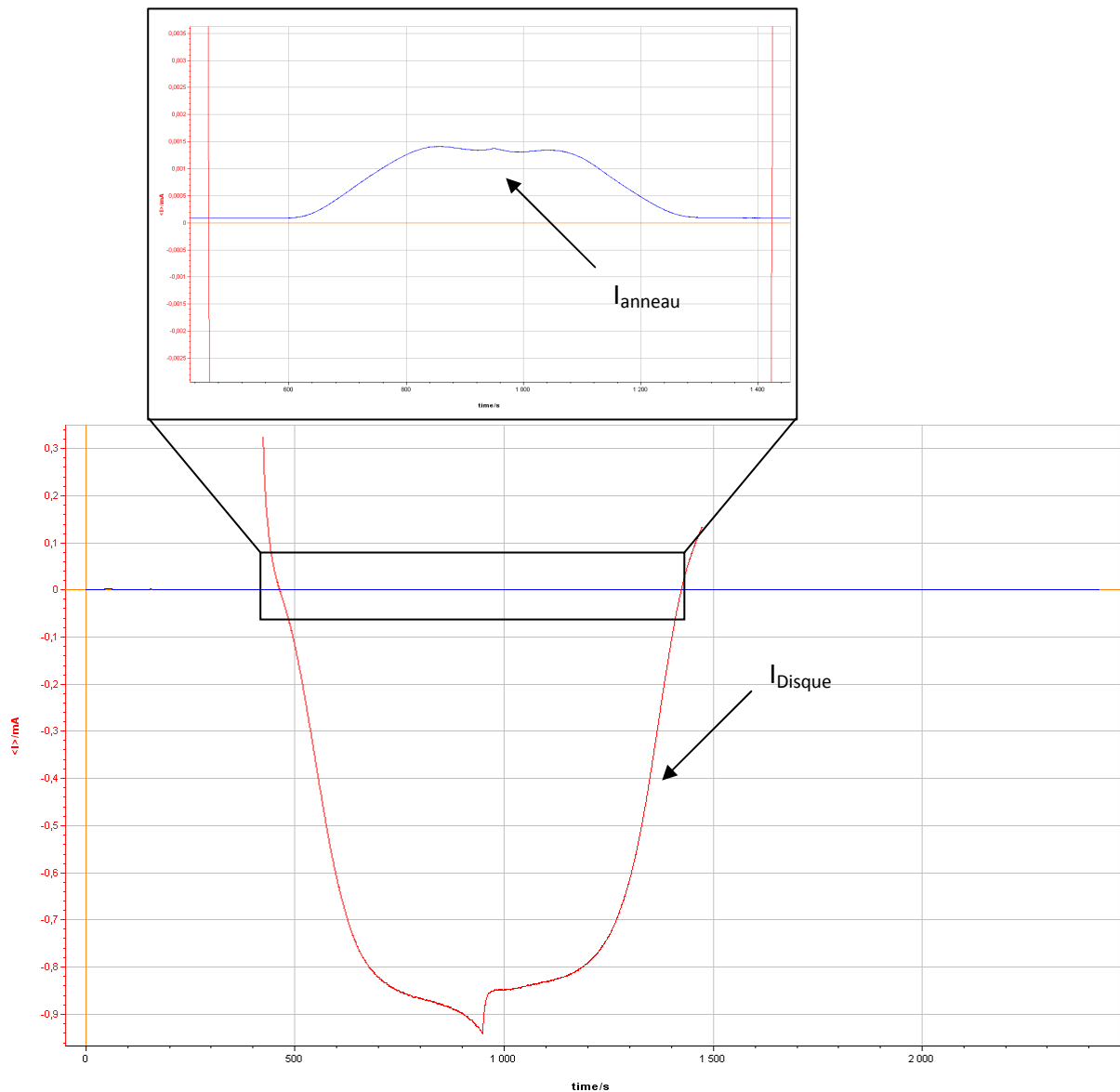


Figure 98 : courbes de courant en fonction du temps obtenues au disque et à l'anneau lors de la réduction de l'oxygène (900 tr min^{-1} , 2 mV s^{-1} , O_2 , H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$)

Les données obtenues via le disque et l'anneau sont traitées de façon à obtenir une évolution du courant mesuré à l'anneau (I_A) en fonction du potentiel appliqué au disque. Puis, en connaissant le coefficient de collection N de l'électrode, on peut déterminer la proportion de peroxyde d'hydrogène produite :

Équation 16 : relation entre la proportion d' H_2O_2 et les courants au disque (I_D) et à l'anneau (I_A)

$$\% \text{H}_2\text{O}_2 = 100 \frac{2I_A / N}{|I_D| + I_A / N}$$

Avec I_A le courant de l'anneau, I_D le courant du disque et avec $N = -\frac{I_A}{I_D} = 0,19$

On obtient alors la courbe suivante :

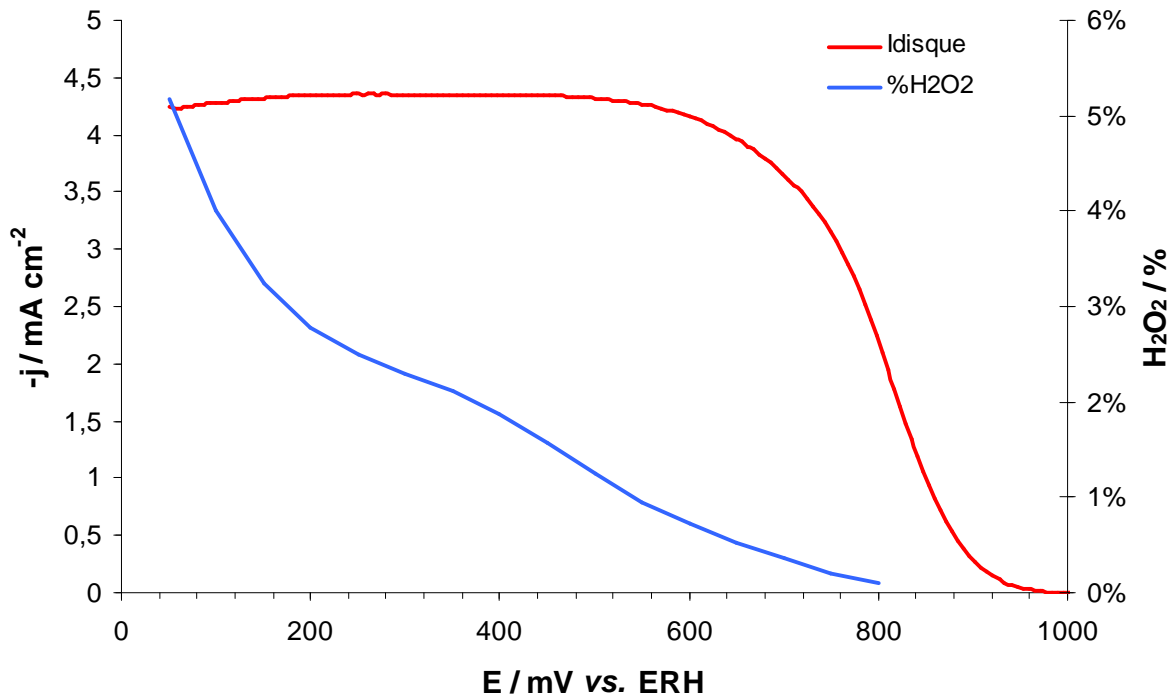


Figure 99 : production d' H_2O_2 en fonction du potentiel lors de la réduction de l'oxygène sur un catalyseur Pt/C 20 % Johnson Matthey® (900 tr min^{-1} , 2 mV s^{-1} , O_2 , H_2SO_4 0,5 M, effet capacitif corrigé)

En rouge, est tracée l'évolution du courant du disque lié à la réaction de réduction de l'oxygène au cours du balayage en potentiel. En bleu, est tracée l'évolution de la fraction de peroxyde d'hydrogène produit au cours de ce même balayage. Pour les meilleurs catalyseurs, tels que le carbone platiné commercial, la proportion de réaction à deux électrons n'excède pas quelques pourcents (cf. Figure 99 ci-dessus).

Une autre méthode pour mesurer la proportion de réaction à quatre électrons et de réaliser la réduction de l'oxygène à différentes vitesses de rotations de l'électrode et d'utiliser les équations de Koutecky – Levich. La variation de la vitesse de rotation entraîne une variation du palier de diffusion. Ainsi, cette méthode n'est utilisable que si le catalyseur testé peut atteindre le palier de diffusion quelque soit la vitesse de rotation utilisée.

Caractérisations électrochimiques

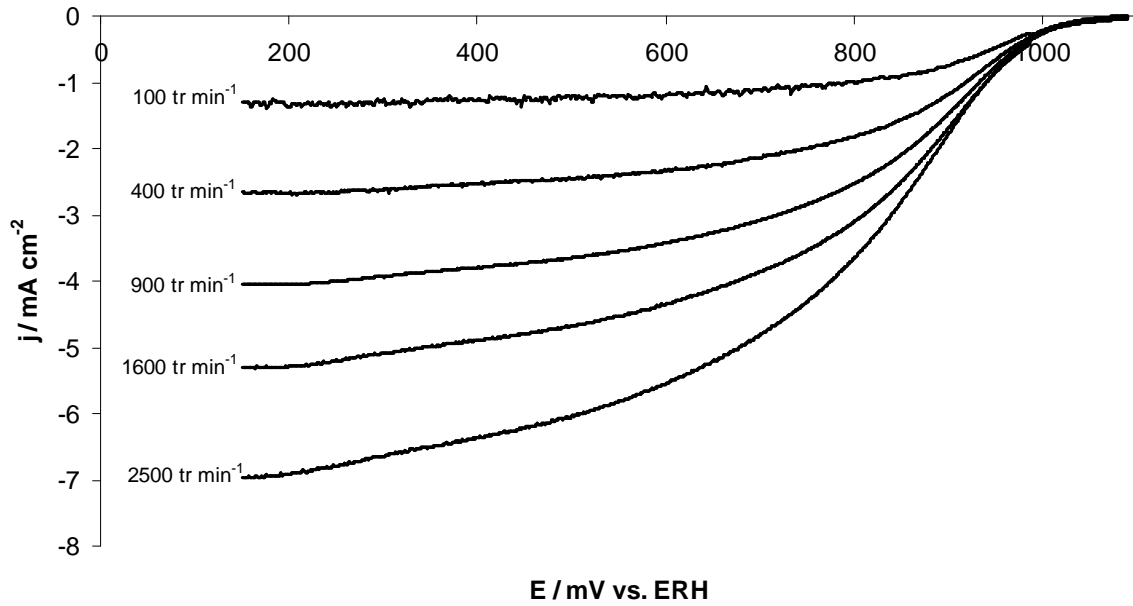


Figure 100 : voltampérogrammes de réduction de l'oxygène sur Pt₄C₆₀ + CB à différentes vitesses de rotation (2 mV s⁻¹, O₂, H₂SO₄ 0,5 M, effet capacitif corrigé)

Avec les vitesses de rotations judicieusement choisies (l'équation de Koutecky – Levich faisant intervenir le carré de la vitesse de rotation, on choisira les vitesses correspondant aux carrés des dizaines de 10 à 50, soit de 100 à 2500 tr min⁻¹), l'écart entre deux paliers de diffusion est constant. L'équation est la suivante :

Équation 17 : équation de Koutecky - Levich

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_f} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{j_k} + \frac{L}{nFC_f D_f} + \frac{1}{BC_0 \omega^{1/2}}$$

Avec ω la vitesse de rotation, j_k la densité de courant cinétique, j_f la densité de courant limite de diffusion, B la constante de Levich, C_0 la concentration du réactif dans la solution, C_f la concentration du réactif dans le film de Nafion®, D_f la constante de diffusion dans le film de Nafion®, L l'épaisseur du film et j_d la densité de courant limite de diffusion à travers la frontière entre la couche et la solution.

Si l'épaisseur du film peut être réduite de telle façon que j_f devienne significativement plus grand que j_k et j_d , alors l'influence de j_f sur le courant mesuré est négligeable. Pour les électrodes lisses, telles que la couche mince de catalyseur sur le disque de l'électrode tournante, j dépend uniquement de j_k et j_d d'où l'équation :

Équation 18 : équation de Koutecky - Levich simplifiée

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d}$$

En traçant l'inverse de la densité de courant (à 150 mV vs. ERH par exemple) en fonction de l'inverse de la racine carré de la vitesse de rotation, on obtient la droite suivante :

Caractérisations électrochimiques

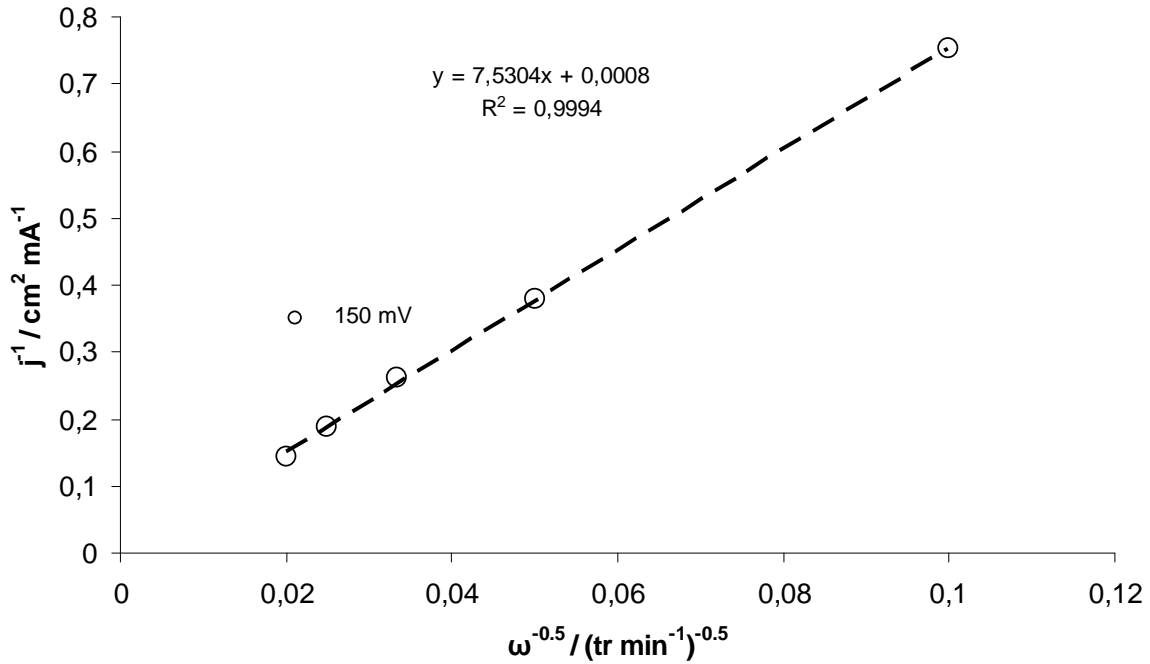


Figure 101 : graphique de Koutecky – Levich pour le catalyseur Pt₄C₆₀ +CB (2 mV s⁻¹, O₂, H₂SO₄ 0,5 M)

L'ordonnée à l'origine de cette droite correspond à la densité de courant cinétique j_k du catalyseur pour la réaction de réduction de l'oxygène. Le facteur B est alors égal à :

Équation 19 : équation du facteur B

$$B = 0.2nF C_{O_2} D_{O_2}^{2/3} \nu^{-1/6}$$

Avec les valeurs de la littérature (à 25 °C) pour D_{O_2} ($2,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), ν ($1,07 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) et C_0 ($1,03 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$) ainsi que la pente obtenue ($BC_0 = 1,33 \cdot 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} (\text{tr min}^{-1})^{-0.5}$), nous pouvons calculer une valeur approximative du nombre d'électrons échangés lors de la réaction. Dans ce cas précis, une valeur de 4,12 est calculée alors que la réaction totale ne transfère que quatre électrons. Cette méthode est donc assez imprécise et, durant le reste de l'étude, le nombre d'électrons échangés ne sera déterminé que par la mesure directe des produits de réaction à l'anode.

Le fullerène étant moins conducteur que le noir de carbone ($50 \Omega \text{ cm}$ contre $4 \Omega \text{ cm}$), les métalofullerènes nécessitent un additif pour améliorer la percolation électronique à l'intérieur de la couche active. Ainsi, lors de la réalisation de l'encre, du noir de carbone est ajouté aux métalofullerènes. Cet ajout améliore grandement les performances sur plusieurs points : augmentation de la surface active mesurée, augmentation du potentiel d'activation et augmentation de la densité de courant, y compris dans la partie activation du catalyseur. Cette amélioration est mesurable sous N₂ :

Caractérisations électrochimiques

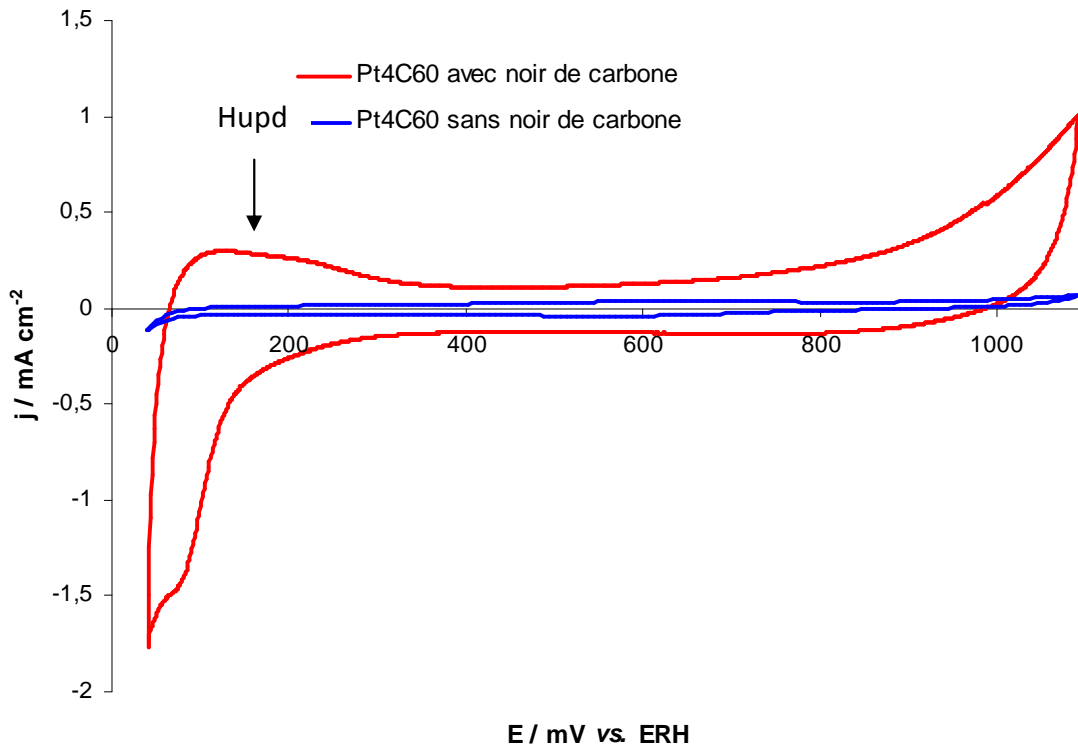


Figure 102 : voltampérogrammes sous azote de Pt₄C₆₀ avec et sans noir de carbone (100 tr min⁻¹, 20 mV s⁻¹, N₂, H₂SO₄ 0,5 M)

L'ajout de noir de carbone augmente sensiblement les phénomènes capacitifs ainsi que le pic Hupd, permettant ainsi la mesure de la surface active.

De même, l'ajout de noir de carbone améliore grandement les performances vis-à-vis de la réduction de l'oxygène :

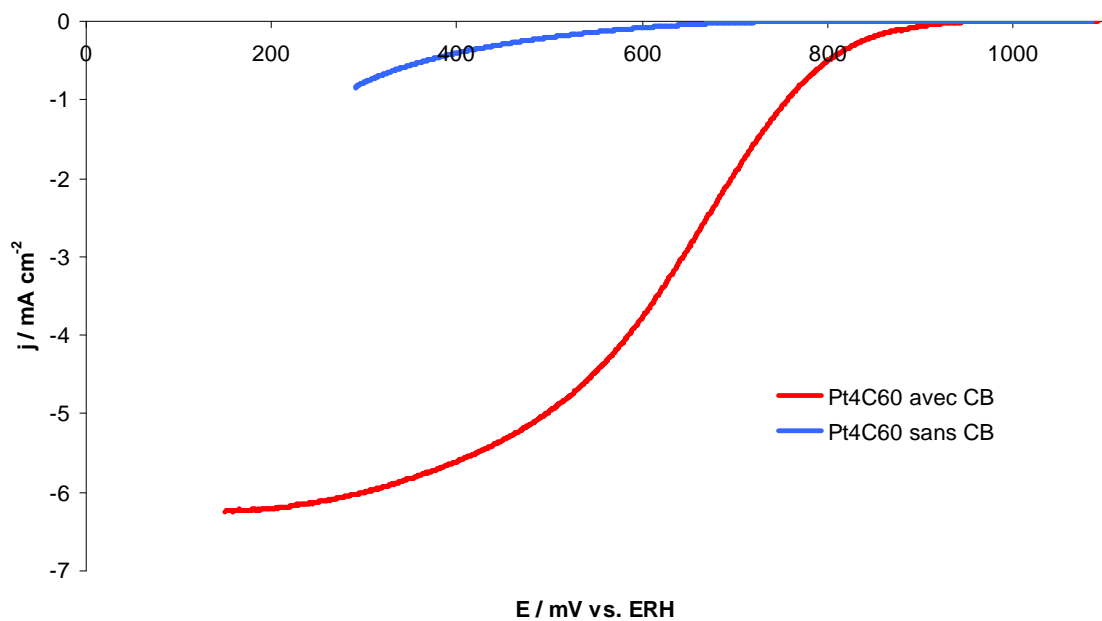


Figure 103 : courants de réduction de l'oxygène de Pt₄C₆₀ avec et sans noir de carbone (2500 tr min⁻¹, 2 mV s⁻¹, O₂, H₂SO₄ 0,5 M, effets capacitifs corrigés)

Sans noir de carbone, la réduction de l'oxygène commence tardivement, vers 800 mV et le palier de diffusion n'est jamais atteint. Avec l'ajout de noir de carbone, la réduction commence vers 1000 mV et la densité de courant augmente beaucoup plus rapidement.

Une étude paramétrique avec les catalyseurs Pd₄C₆₀, Pd₁₀C₆₀ et Pt₄C₆₀ permet de déterminer l'optimum de quantité de noir de carbone ajouté. La quantité de catalyseur mis en œuvre étant faible, il est difficile de réaliser une étude précise et nous avons choisi de ne tester que les proportions 25, 50 et 75 % (ainsi que 15 % pour Pd₁₀C₆₀) en masse de noir de carbone. Pour cela, nous avons comparé la densité de courant à 0,8 V vs. ERH pour ces différentes proportions.

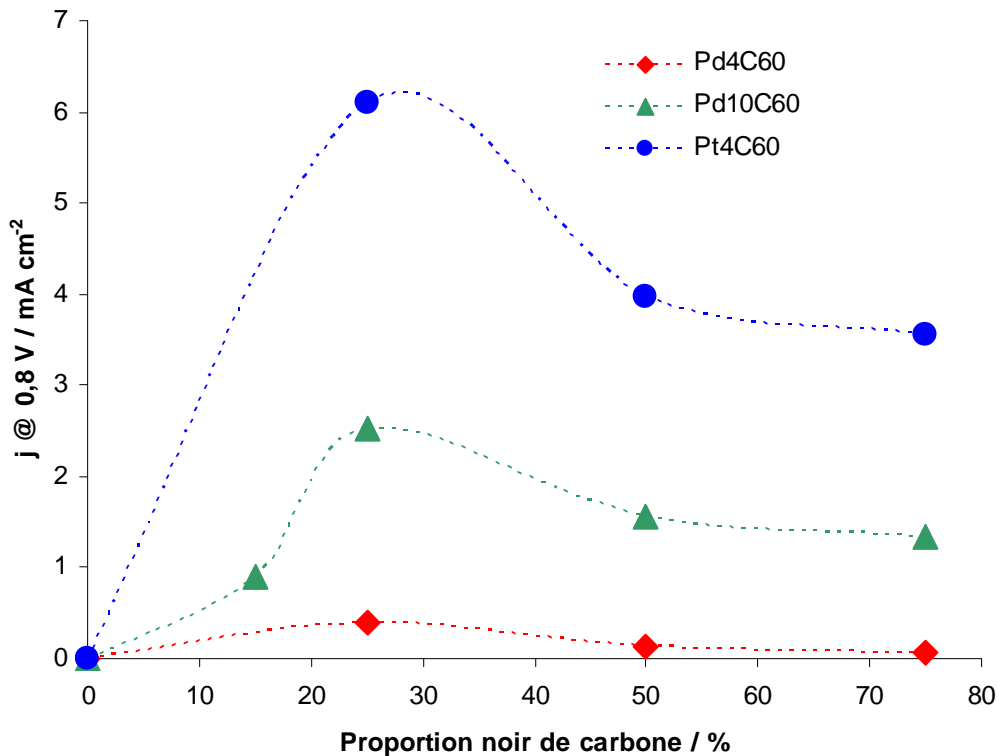


Figure 104 : étude paramétrique de la proportion de noir de carbone ajouté aux métalofullerènes (900 tr min⁻¹, 2 mV s⁻¹, O₂, H₂SO₄ 0,5 M, effet capacitif corrigé, quantité de noir de carbone normalisée)

Sur les trois catalyseurs testés, Figure 104, la densité de courant obtenue augmente en s'approchant de 25 % de noir de carbone ajouté. Pour obtenir une valeur plus précise, il faudrait mettre en œuvre une quantité plus importante de catalyseur pour limiter les difficultés de pesée des poudres, ce qui n'était pas envisageable avec la quantité de métalofullerène synthétisée. La valeur de 25 % sera donc celle utilisée en standard lors des caractérisations électrochimique des métalofullerènes avec ajout de noir de carbone, en électrode tournante, demi-pile et test en pile.

3.2. Demi-pile

3.2.1. Principe de fonctionnement

La demi-pile est un dispositif électrochimique permettant de caractériser un demi-assemblage membrane – électrode. L'échantillon est constitué du catalyseur déposé sur une couche de diffusion gazeuse sur lequel est pressée une membrane de Nafion®. L'assemblage est ensuite vissé dans un support de telle façon que la couche de diffusion est en contact avec une grille en or collectrice de courant et que, de l'autre côté, la membrane soit plongée dans l'électrolyte (H_2SO_4 0,5 M). Le gaz utilisé pour l'étude alimente l'électrode en traversant la couche de diffusion gazeuse pour accéder à la couche active, puis est évacué vers les évents.

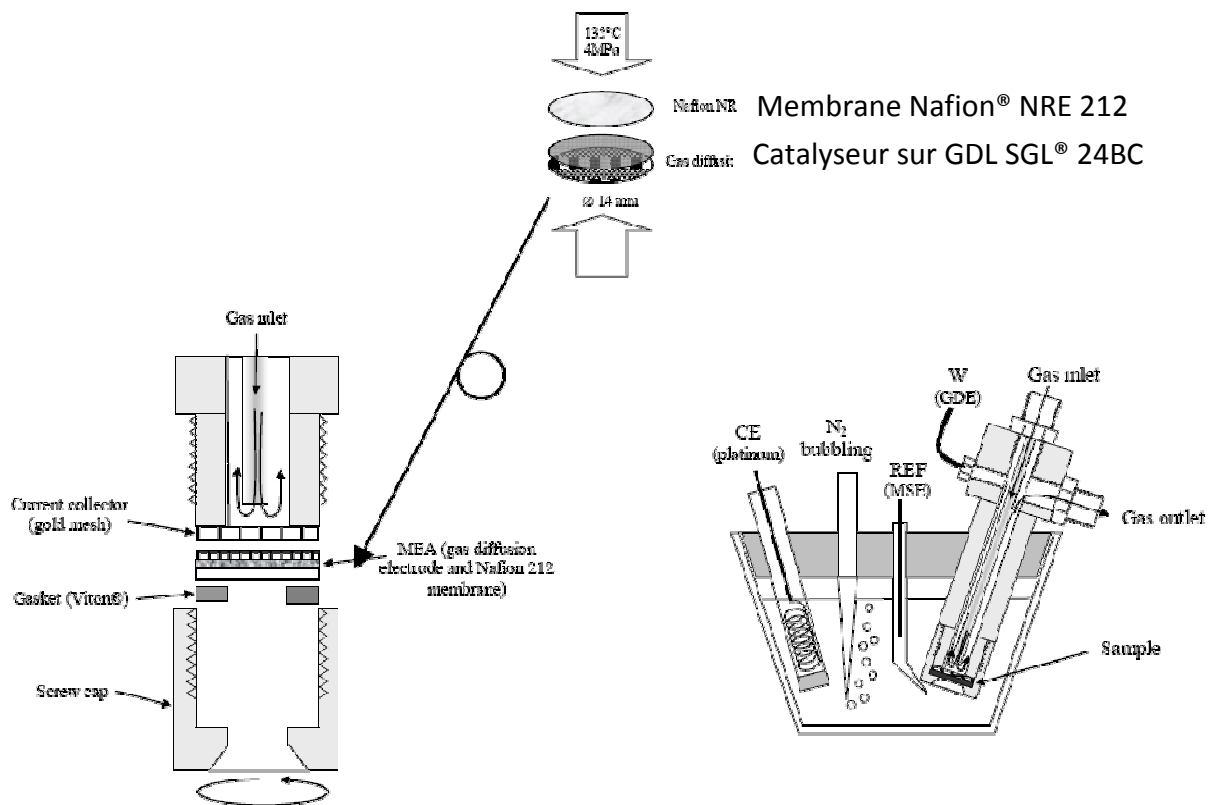


Figure 105 : schéma de fonctionnement de la demi-pile

La demi-cellule est utilisée comme électrode de travail. Le reste du dispositif est constitué d'une contre-électrode (grille de platine) et d'une électrode de référence au sulfate mercurique saturé de K_2SO_4 (ESM, 0,69 V vs. ERH). Les trois électrodes sont connectées à un potentiostat Bio-Logic® VMP-2.

3.2.2. Préparation de l'échantillon

3.2.2.1. Encre

L'encre est préparée de façon similaire à celle utilisée pour l'électrode tournante. Comme l'encre est déposée par un procédé de pulvérisation par gaz comprimé sur une couche de diffusion SGL® 24-BC (papier de carbone), un extrait sec plus faible (environ 2 %) que pour les encres déposées sur le disque de l'électrode tournante a été choisi. Les quantités mises en œuvre sont indiquées dans le Tableau 15.

	Catalyseur sur noir de carbone	Catalyseur non- noble sur fullerène	Métallofullerène
Catalyseur / mg	20	15	15
Noir de carbone / mg	0	5	5
Nafion 5 % / mg		171	
Eau déionisée / µl		400	
Isopropanol / µl		800	

Tableau 15 : composition des encres catalytiques de demi-pile

L'ajout de noir de carbone (Vulcan XC-72®) est de 25 % en masse par rapport à la quantité totale de carbone et de catalyseur. La quantité de Nafion® correspond à un extrait sec de 30 % en masse du total. Une grande proportion d'isopropanol par rapport à l'eau est utilisée afin d'obtenir une meilleure mouillabilité de l'encre sur la couche de diffusion (support en carbone) ainsi qu'une évaporation plus rapide de l'encre.

L'encre est ensuite dispersée au bain à ultrasons puis à la sonde à ultrasons de façon à obtenir une dispersion optimale (cf. 1.1.2).

3.2.2.2. Assemblage

L'encre est pulvérisée, à l'aide d'un pistolet à air comprimé, sur une couche de diffusion fixée sur une plaque de verre chauffée à 70 °C environ (afin de faciliter l'évaporation). La couche de diffusion, modèle SGL Carbon® 24-BC, est masquée de manière à ne pulvériser l'encre que sur un disque de 18 mm de diamètre. L'échantillon est pesé avant et après pulvérisation et séchage pour déterminer le chargement de l'électrode en catalyseur. Une fois le chargement désiré obtenu, un échantillon de 14 mm de diamètre est découpé à l'emporte-pièce.

Une membrane de Nafion® NRE 212 CS est assemblée à l'électrode par pressage à chaud à 135 °C et 3,5 MPa pendant 210 secondes.

3.2.3. Electrochimie

3.2.3.1. Voltampérogrammes

Les caractérisations électrochimiques ont été effectuées dans une solution aqueuse de H₂SO₄ à 0,5 M et à température ambiante. Une électrode au sulfate mercureux saturé de

K_2SO_4 est utilisée comme référence (ESM, 0,69 V vs. ERH). La contre-électrode est une grille de platine de 5 cm^2 . Le gaz étudié est envoyé dans la demi-pile à pression atmosphérique avec un débit de 2 NI h^{-1} . De plus, l'électrolyte est saturé en azote par bullage durant toute l'expérience. Le potentiostat utilisé est un Bio-Logic® VMP-2 multicanaux. Les voltampérogrammes sous N_2 ou O_2 sont réalisés à 20 mV s^{-1} , entre -650 mV et 400 mV vs. ESM (soit entre 40 mV et 1090 mV vs. ERH). Ceux sous H_2 sont réalisés entre -900 mV et -500 mV vs. ESM (soit entre -210 mV et 190 mV vs. ERH).

Les voltampérogrammes sous azote sont similaires à ceux obtenus sur électrode tournante. En revanche, le réactif alimente directement l'électrode via la couche de diffusion. La limitation par l'apport de réactifs est donc bien moindre que sur l'électrode tournante. Comme précédemment, l'effet capacitif peut être soustrait du voltampérogramme sous oxygène à partir de celui sous azote.

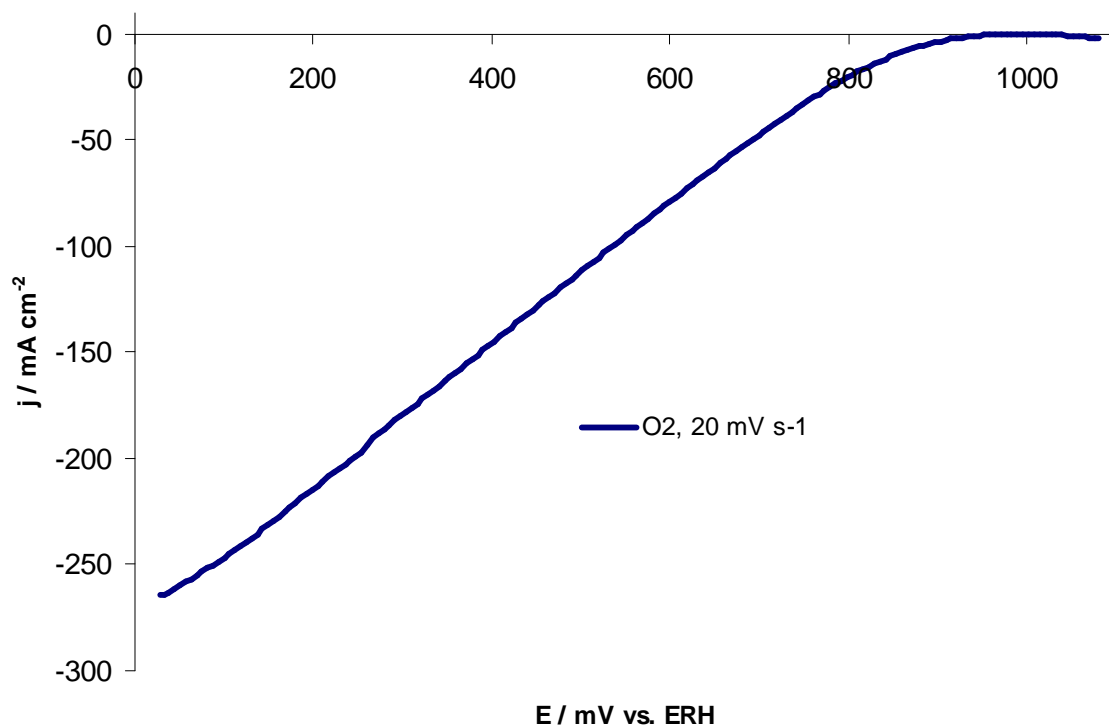


Figure 106 : courant de réduction de l'oxygène sur Tanaka® Pt/C 46 % $0,49\text{ mg}_{Pt}\text{ cm}^{-2}$ (2 mV s^{-1} , O_2 , H_2SO_4 $0,5\text{ M}$, effet capacitif corrigé)

Pour comparer les voltampérogrammes sous oxygène des différents catalyseurs, il est nécessaire de corriger la courbe $E = f(j)$ de la chute ohmique produite par les différentes résistances électriques au sein de la cellule. En effet, contrairement à l'électrode tournante, les densités de courant sont dans ce cas beaucoup plus importantes et une faible différence de résistance électrique peut engendrer des variations de potentiel importantes. Ces contributions résistives sont essentiellement dues à l'électrolyte et à la distance entre les électrodes de travail et de référence, à l'épaisseur de la membrane Nafion®, à son interface avec la couche active ainsi qu'à son humidification. La mesure de la résistance ohmique est réalisée par spectroscopie d'impédance électrochimique, comme expliqué dans le paragraphe 3.2.3.2.2. La correction est effectuée de la façon suivante :

Équation 20 : correction de la chute ohmique

$$E_{\text{corrigé}} = E - I \times R_{\Omega}$$

Avec $E_{\text{corrigé}}$, le potentiel corrigé de la chute ohmique, E et I le potentiel et l'intensité mesurés et R_{Ω} la résistance ohmique mesurée sous oxygène.

On obtient alors la courbe suivante :

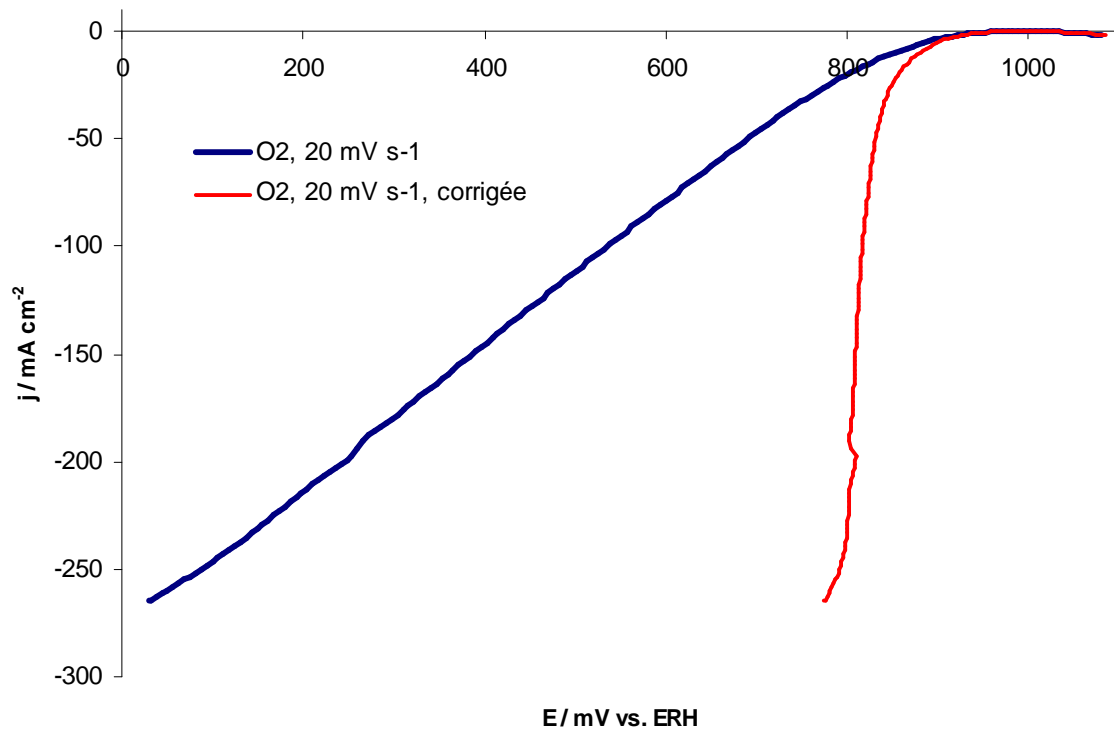


Figure 107 : courants de réduction de l'oxygène sur Tanaka® Pt/C 46 % 0,49 mg_{Pt} cm⁻² avec et sans correction de la chute ohmique (2 mV s⁻¹, O₂, H₂SO₄ 0,5 M, effet capacitif corrigé)

La comparaison entre deux échantillons sous oxygène sera effectuée après correction de la chute ohmique, excepté pour la comparaison de la densité de courant dans la zone d'activation à 0,9 V vs. ERH où il n'y aura que la soustraction de l'effet capacitif. Dans cette zone, la densité de courant est en général suffisamment faible pour que la chute ohmique soit considérée comme négligeable.

L'activité catalytique du catalyseur est également testée vis-à-vis des réactions d'oxydation et de dégagement de l'hydrogène en effectuant un balayage en potentiel à 20 mV s⁻¹ entre 190 mV et -210 mV par rapport à l'électrode de référence ERH.

Caractérisations électrochimiques

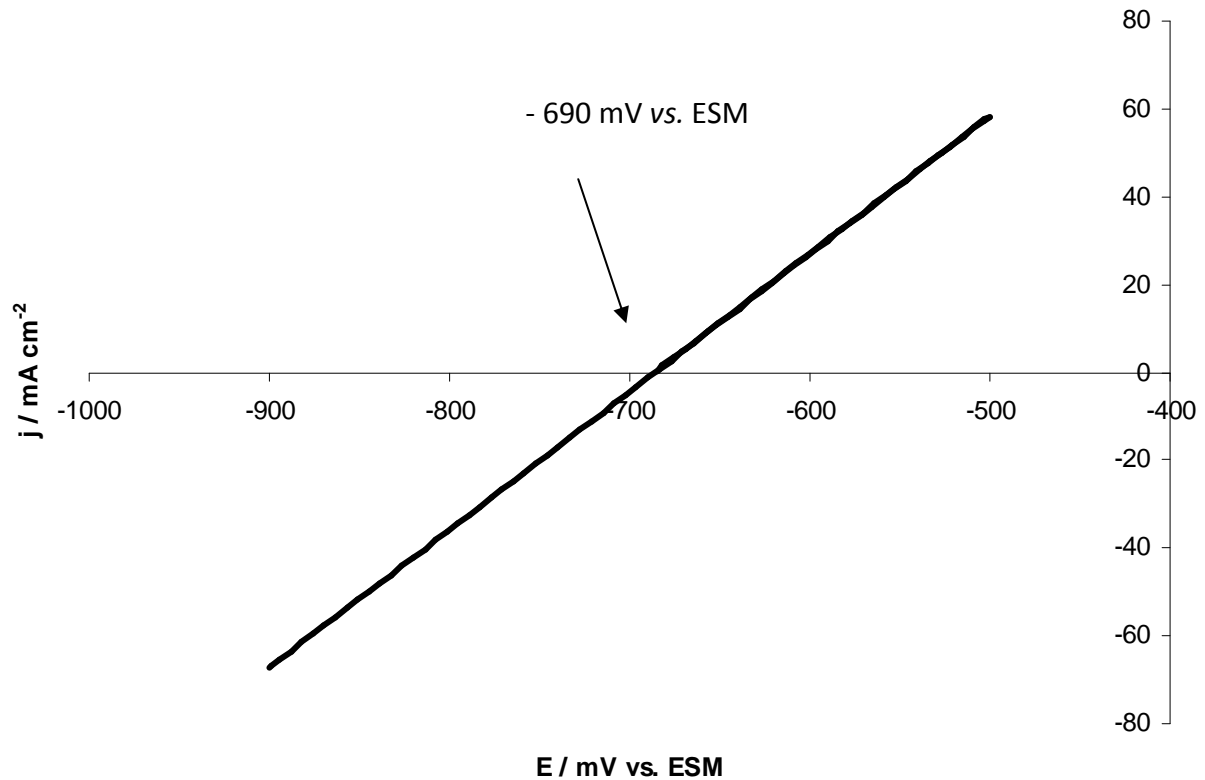


Figure 108 : voltampérogramme d'oxydation de l'hydrogène sur Tanaka® Pt/C 46 % 0,19 $\text{mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ (électrode du laboratoire GDE 90) (20 mV s^{-1} , H_2 , H_2SO_4 0,5 M)

La réduction du proton et l'oxydation de l'hydrogène sur le platine sont des réactions électrochimiques rapides, sans surtension d'activation mesurable à la température ambiante. Nous observons donc une droite centrée sur le potentiel de l'électrode de référence. Ainsi, en plus de caractériser la sensibilité du catalyseur vis-à-vis de l'hydrogène, ce montage permet de connaître très précisément le potentiel de l'électrode de référence utilisée par rapport au potentiel de l'électrode réversible à hydrogène (ex : - 690 mV vs. ERH) et de le vérifier régulièrement.

3.2.3.2. Spectroscopies d'impédance

3.2.3.2.1. Principe

Sur une courbe de polarisation, représentant la différence de potentiel aux bornes d'une pile à combustible en fonction de la densité de courant la traversant, nous pouvons distinguer trois contributions principales à la diminution de la tension aux bornes de la pile. Tout d'abord, la surtension d'activation due au catalyseur puis la chute ohmique, conséquence des résistances électriques au sein du système et enfin la surtension due à la diffusion des gaz dans la couche active.

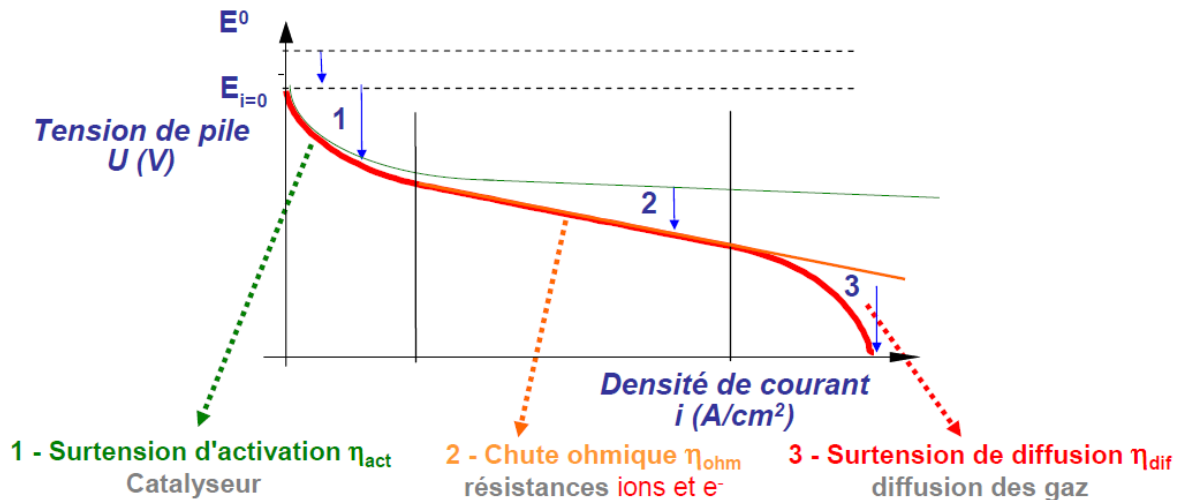


Figure 109 : courbe de polarisation caractéristique d'une pile à combustible

Ces trois contributions sont des résistances qui peuvent être développées de cette manière :

- en 1, $R_1 = R_\Omega + R_{act}(i_1)$
- en 2, $R_2 = R_\Omega + R_{act}(i_3)$
- en 3, $R_3 = R_\Omega + R_{act}(i_3) + Z_{diff}(i_3)$

A partir de la courbe de polarisation, il est quasiment impossible de différencier chaque contribution. Une solution est d'essayer de séparer ces différentes contributions en prenant l'hypothèse que chacune d'elle est équivalente à un circuit électrique particulier, présentant une fréquence de résonance propre. L'échantillon est alors considéré comme un système électrique composé principalement de dipôles électriques passifs tels que des résistances ohmiques, des capacités (condensateur) et des inductances. Pour mettre en résonance ces circuits, nous pouvons surimposer au courant ou au potentiel imposé un signal sinusoïdal de faible amplitude dont nous allons faire varier la fréquence. C'est le principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique. Avec ce signal ajouté, l'impédance du dipôle est la fonction de transfert pour une commande en courant ou en potentiel. Par définition, cette fonction est le rapport de la transformée de Laplace de la tension $v(t)$ aux bornes du dipôle sur la transformée de Laplace du courant $i(t)$ qui le traverse⁹⁸ :

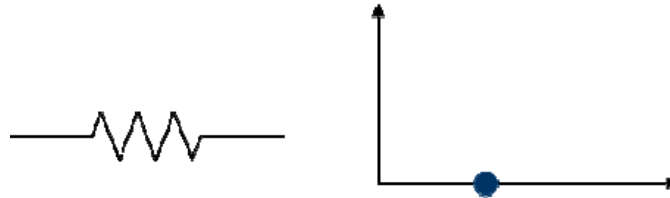
Équation 21 : définition de l'impédance

$$Z(p) = TL[v(t)]/TL[i(t)] = V(p)/I(p) \text{ avec } p \text{ une fonction polynomiale}$$

Caractérisations électrochimiques

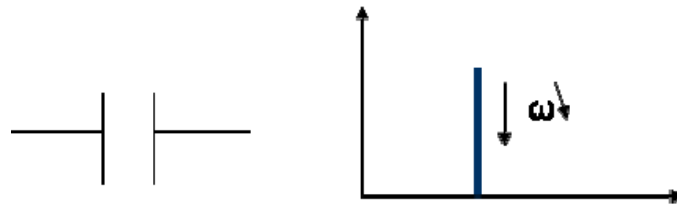
Un spectre d'impédance se dessine généralement selon une représentation dans le diagramme de Nyquist : $- \text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$, en repère orthonormé. La partie imaginaire de l'impédance représente son déphasage. Les contributions des éléments de base sont les suivantes :

- Résistance $Z = R$



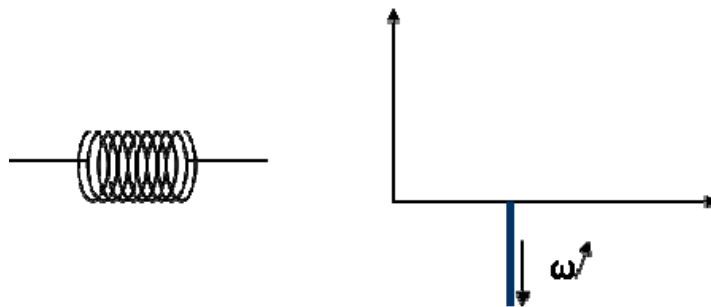
La contribution d'une résistance ohmique est un point sur l'axe de la partie réelle de l'impédance.

- Capacité $Z = 1/jC\omega$



Dans le cas d'une capacité, le déphasage est de $-\pi/2$.

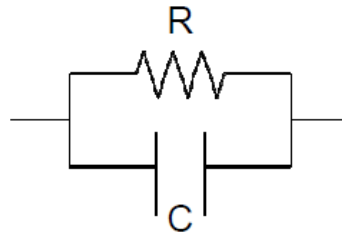
- Inductance $Z = jL\omega$



Enfin, dans le cas d'une inductance, le déphasage est de $\pi/2$.

Généralement, ces trois éléments suffisent à créer un circuit électrique équivalent à l'échantillon testé.

- Impédance du circuit RC parallèle (R//C) :



Dans ce cas, l'impédance du circuit s'écrit :

Équation 22 : impédance d'un circuit (R//C)

$$Z(p) = R/(1 + RC)$$

C'est une fonction de transfert du premier ordre, de constante de temps RC. Son graphe dans le plan de Nyquist est un demi-cercle. A haute fréquence, l'impédance Z est équivalente à celle de la résistance R et à basse fréquence, à celle du condensateur C. Les limites aux basses et hautes fréquences sont atteintes en environ une décade de fréquence de part et d'autre de la fréquence caractéristique f_c avec :

$$f_c = 1/2\pi RC$$

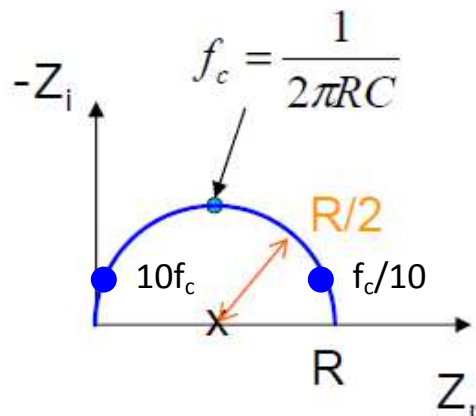
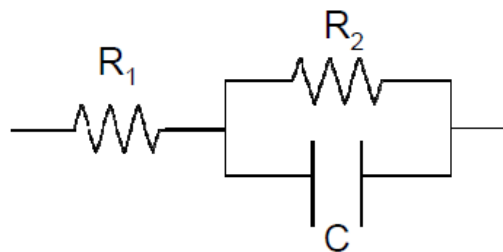


Figure 110 : impédance d'un circuit (R//C) en représentation de Nyquist

- Impédance du circuit ($R_1 + (R_2//C)$) :



Lorsqu'on ajoute une résistance en série au cas précédent, on obtient alors l'impédance suivante :

Équation 23 : impédance d'un circuit ($R_1 + (R_2//C)$)

$$Z(p) = R_1 + R_2/(1 + R_2C)$$

L'ajout d'une résistance en série ne fait que modifier la partie réelle de l'impédance donc le graphe de cette impédance est un demi-cercle décalé du zéro de la valeur de R_1 , de fréquence du sommet du demi-cercle $f_c = 1/2\pi R_2 C$ et de rayon $R_2/2$.

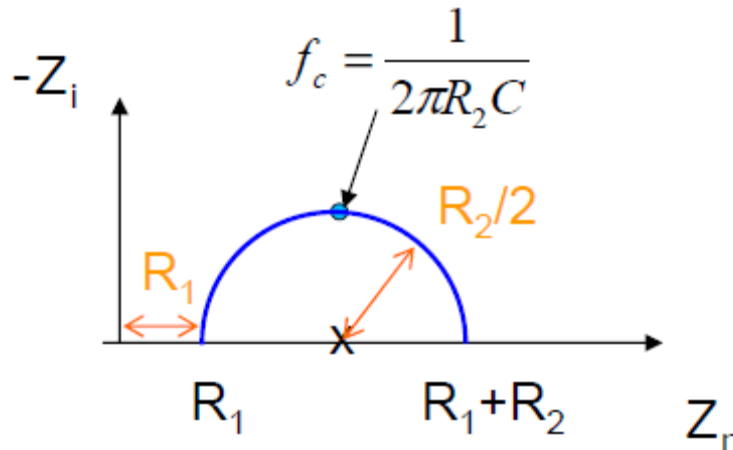
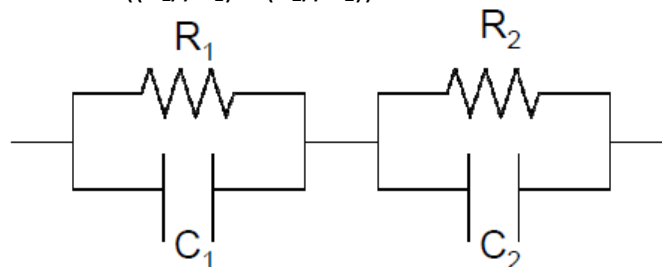


Figure 111 : impédance d'un circuit ($R_1 + (R_2//C)$) en représentation de Nyquist

- Impédance du circuit $((R_1//C_1) + (R_2//C_2))$:



L'impédance de ce circuit est :

Équation 24 : impédance d'un circuit $((R_1//C_1) + (R_2//C_2))$

$$Z(p) = R_1/(1 + R_1C_1) + R_2/(1 + R_2C_2)$$

Lorsque les valeurs des constantes de temps des deux demi-circuits $R//C$, $1/R_1C_1$ et $1/R_2C_2$ sont très différentes (supérieure à une décade), le graphe de l'impédance est formé de deux demi-cercles de diamètre R_1 et R_2 (graphe c). Lorsque les valeurs des constantes sont proches (b), le diagramme se rapproche d'un demi-cercle et le devient lorsque les constantes sont égales (a).

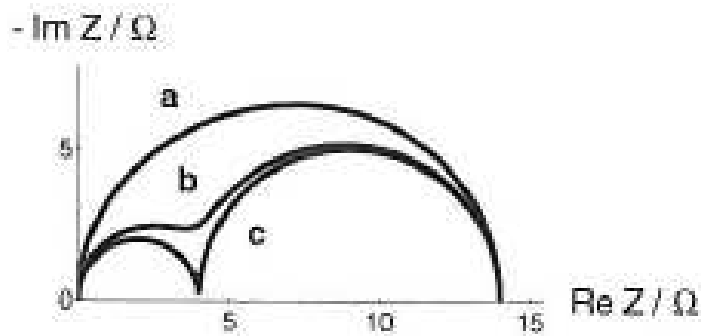


Figure 112 : impédance d'un circuit $((R1//C1) + (R2//C2))$ en représentation de Nyquist pour différentes valeurs de constante de temps⁹⁸

La spectroscopie d'impédance étant une perturbation d'une certaine amplitude ajoutée au signal, il est essentiel que la réponse du système soit linéaire dans la zone de mesure. Pour les mesures réalisées dans une zone d'inflexion importante, il est nécessaire de réduire l'amplitude du signal ajouté de manière à ce que le système électrochimique paraisse linéaire par rapport à la perturbation ajoutée. De plus, le système doit être considéré comme étant en conditions stationnaires, c'est-à-dire qu'il n'évolue pas pendant la durée de la mesure.

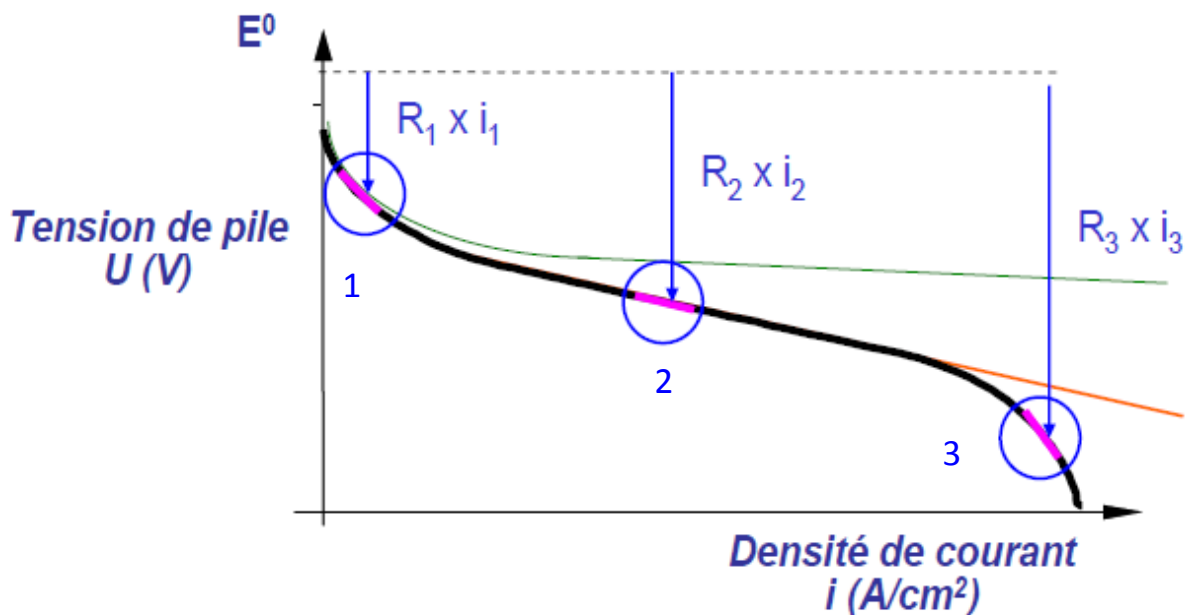


Figure 113 : différents domaines d'étude sur une courbe de polarisation caractéristique d'une pile à combustible

Par exemple, lors d'une courbe de polarisation, l'amplitude du signal de la spectroscopie d'impédance devra être très faible aux points 1 et 3, qui présentent une très forte inflexion de la courbe $E = f(j)$, contrairement au point 2 où la courbe est linéaire sur une large gamme de potentiel et de courant.

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet de décomposer les différentes contributions de la résistance mesurée aux points 1, 2 et 3 :

- Au point 1, dans la partie activation de la courbe de polarisation, la représentation de la réponse électrique dans le diagramme de Nyquist est un demi-cercle. Nous pouvons le modéliser par un circuit électrique équivalent du type $(R_1 + R_2//C_2)$ où $R_1 = R_\Omega$ correspond à la chute ohmique et $R_{tot} = R_1 + R_2$ où R_2 correspond à la résistance d'activation.

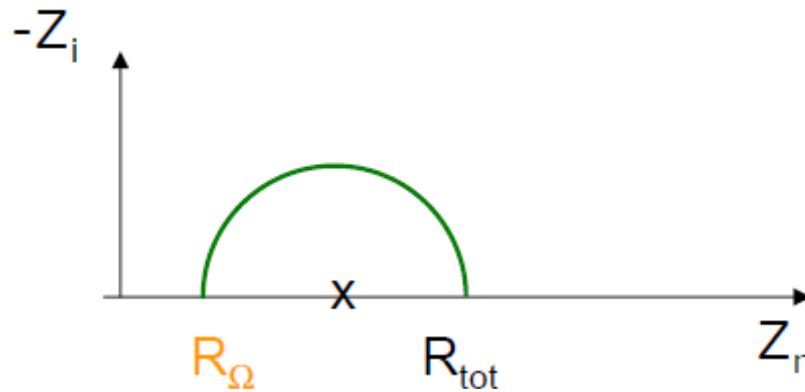


Figure 114 : impédance au point de fonctionnement 1 en représentation de Nyquist

Au point 2, dans la partie linéaire, la réponse électrique du système correspond également à un circuit équivalent $(R_1 + R_2//C_2)$. La valeur de R_Ω ne change pas car la résistance des matériaux est généralement indépendante de la densité de courant qui traverse le circuit. En revanche, la résistance R_2 a diminué et reste quasiment constante sur toute la partie linéaire.

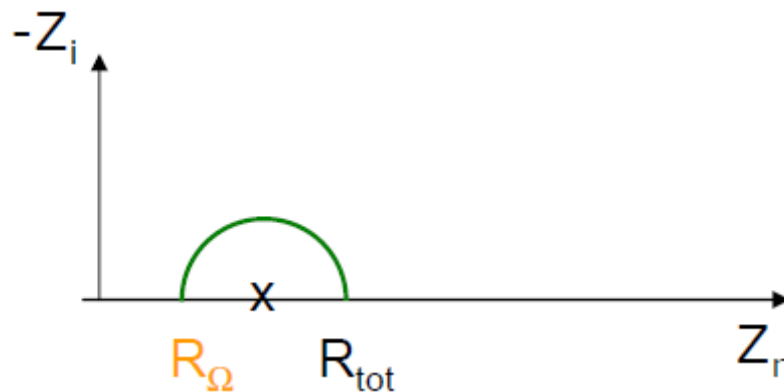


Figure 115 : impédance au point de fonctionnement 2 en représentation de Nyquist

- Le point 3 se situe dans la partie de la courbe de polarisation où les réactions électrochimiques sont limitées par la diffusion des gaz réactifs. la représentation de la réponse électrique dans le diagramme de Nyquist est composée de deux demi-cercles. Un circuit électrique équivalent de la forme $(R_\Omega + R_1//C_1 + R_2//C_2)$ peut être proposé. Le deuxième demi-cercle est caractéristique d'une impédance due à la diffusion des gaz.

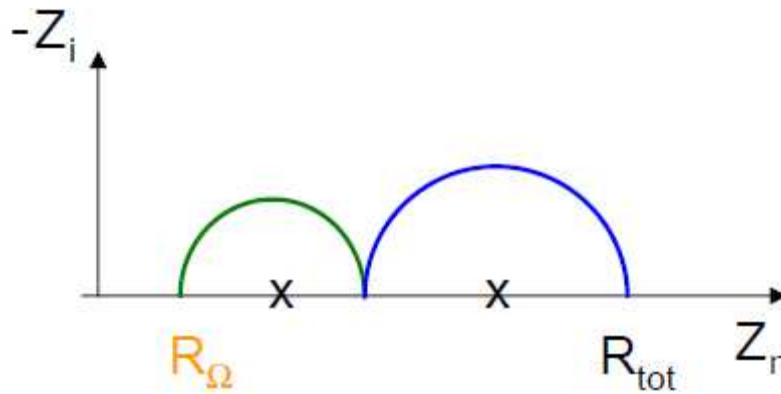


Figure 116 : impédance au point de fonctionnement 3 en représentation de Nyquist

Voyons maintenant comment la spectroscopie d'impédance électrochimique est utilisée en pratique.

3.2.3.2.2. Application

Une mesure par spectroscopie d'impédance a été effectuée systématiquement à chaque expérience pour mesurer la résistance de l'échantillon et son évolution au cours des différentes étapes de la caractérisation. Les mesures étaient effectuées en mode multi-signal à un potentiel choisi et stabilisé pendant une minute. Le signal de 5 mV d'amplitude était surimposé à celui du fonctionnement du système avec un balayage en fréquence de 200 kHz à 100 mHz avec 6 points par décade et 2 mesures par fréquence.

Avec un catalyseur commercial, comme le carbone platiné Tanaka® Pt/C 46 %, déposé sur une couche de diffusion SGL® 24-BC et recouvert d'une membrane Nafion® NRE 212, sous oxygène et à 0,9 V vs. ERH, nous obtenons la réponse suivante, en représentation dans le diagramme de Nyquist :

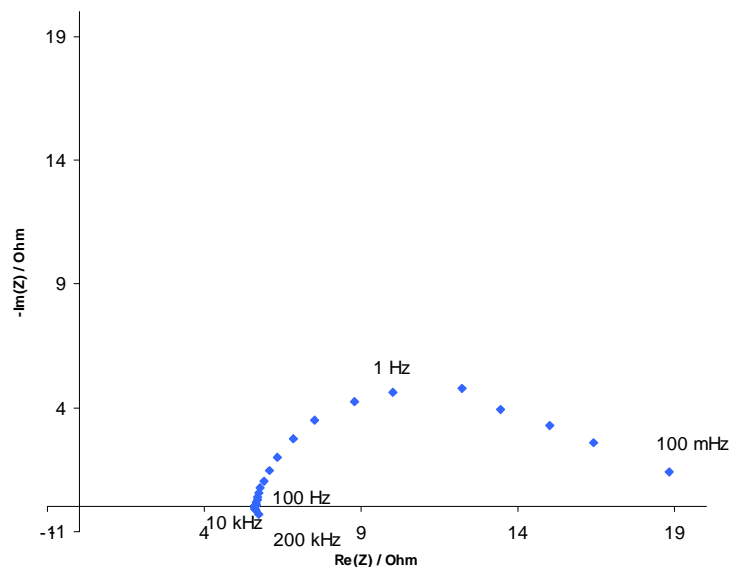


Figure 117 : spectre d'impédance en représentation de Nyquist de la réduction de l'oxygène sur Tanaka® Pt/C 46 % 0,49 mg_{Pt} cm⁻² sur SGL® 24-BC et recouvert de Nafion® NRE 212 (0,9 V vs. ERH, H₂SO₄ 0,5 M)

Caractérisations électrochimiques

Nous pouvons constater que nous sommes loin de la situation idéale représentée plus tôt. La réponse électrique est composée d'un demi-cercle « aplati » et la mesure est soumise au bruit à basse fréquence. De plus, à haute fréquence, nous constatons la présence d'un phénomène inductif, attribué aux branchements électriques du système.

Afin de prendre en compte cet effet d'aplatissement, nous devons introduire un élément dont le principe est similaire à la capacité C mais dont le déphasage n'est pas fixé à $\pi/2$, c'est l'élément à phase constante Q . Le déphasage de cet élément est égale à $(\pi/2 \cdot a)$ avec a compris entre 0 et 1. Plus ce paramètre se rapproche de 1 et plus le comportement de l'élément à phase constante se rapproche de celui d'une capacité. Au contraire, plus a tend vers 0 et plus le spectre d'impédance sera aplati jusqu'à la valeur $a = 0$ où Q se comporte comme une résistance.

Le logiciel EC-lab® permet de modéliser cette réponse électrique à l'aide de circuits électriques équivalents. Dans ce cas-ci, en se basant sur un circuit $(R_1 + R_2/Q_2)$, on obtient la courbe suivante :

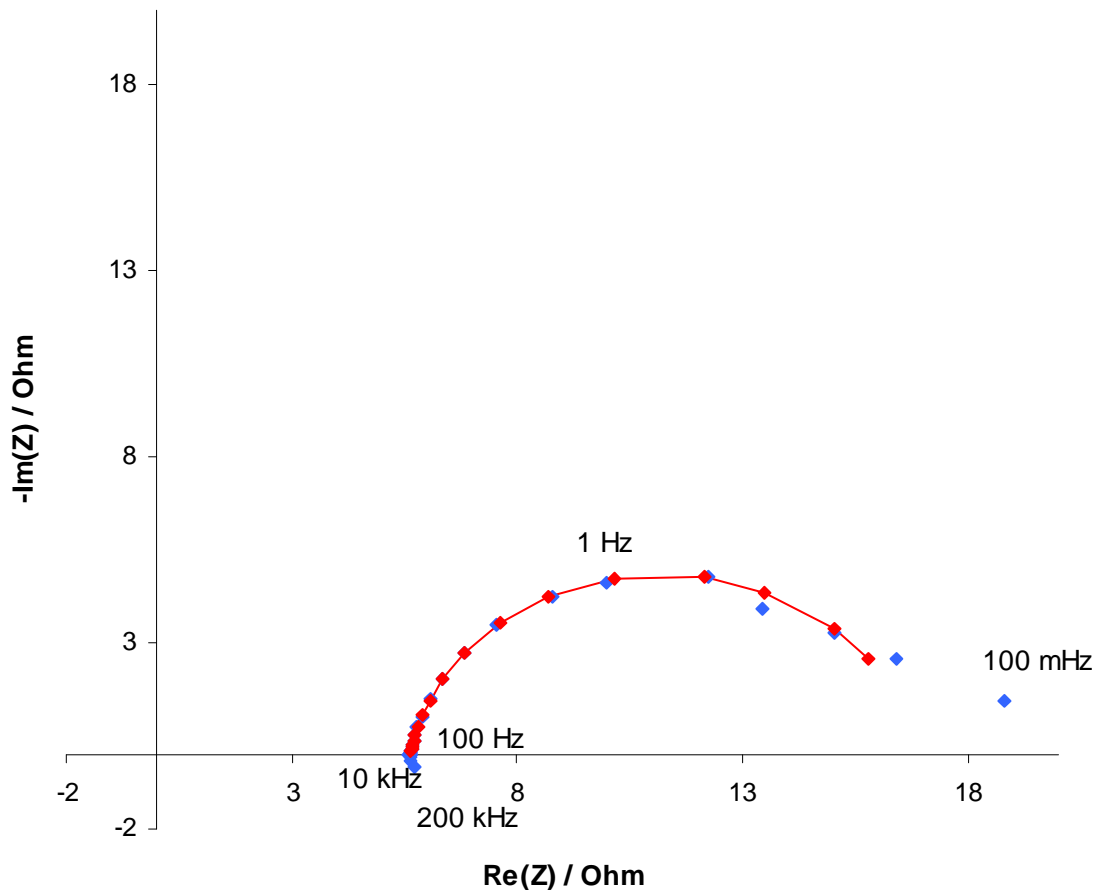


Figure 118 : spectre d'impédance et sa courbe de tendance en représentation de Nyquist de la réduction de l'oxygène sur Tanaka® Pt/C 46 % 0,49 mg_{Pt} cm⁻² sur SGL® 24-BC et recouvert de Nafion® NRE 212 (0,9 V vs. ERH, H₂SO₄ 0,5 M)

Le logiciel calcule ainsi les paramètres de ce circuit équivalent, pour obtenir :

- $R_1 = 5,6 \Omega$
- $R_2 = 11,2 \Omega$
- $Q_2 = 0,019 F s^{(a-1)}$
- $a = 0,907$

Le paramètre a est un « facteur d'idéalité » du circuit. Lorsque $a = 1$, on obtient un demi-cercle qui correspond parfaitement au circuit équivalent choisi. Lorsque $a < 1$, le demi-cercle est aplati.

3.2.3.3. Comparaison des différents carbones

La demi-pile a été utilisée pour comparer l'influence de l'ajout de différents carbones aux catalyseurs Pt_nC_{60} pour améliorer la conductivité de l'électrode. Dans cette étude, nous avons comparé cinq carbones différents :

- Noir de carbone Cabot Vulcan XC-72®
- Noir de carbone Timcal SuperP®
- Carbone graphitisé Timcal KS6®
- Nano-fibres de carbone Showa Denko VGCF®-H (VGCF = Vapor Grown Carbon Fiber)
- Nanotubes de carbone mono-feuillet (SWNT = Single Wall NanoTube) SES-Research

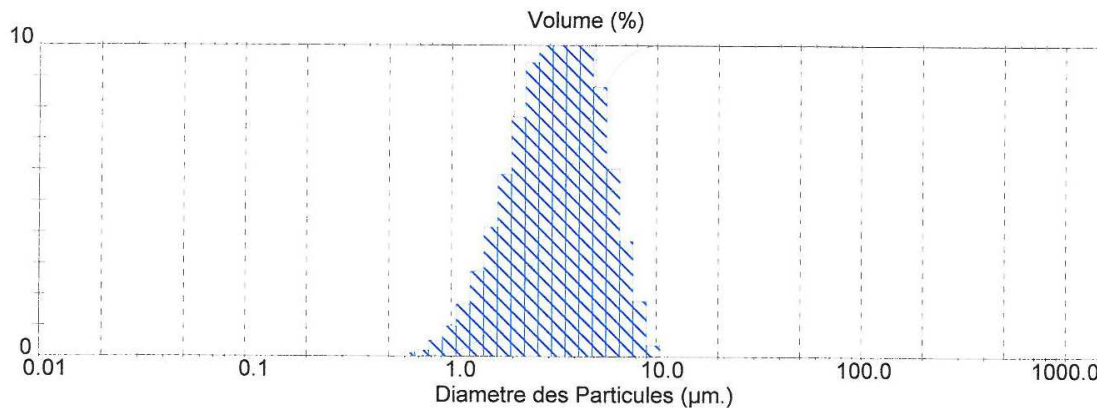
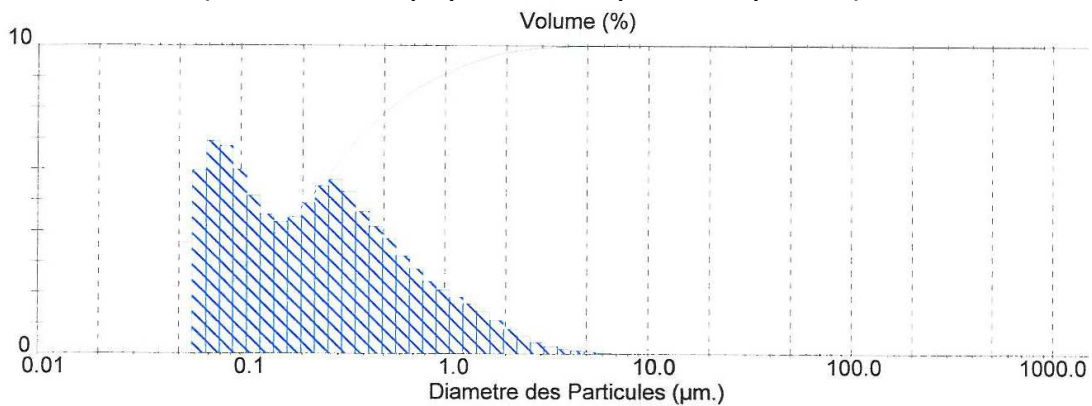
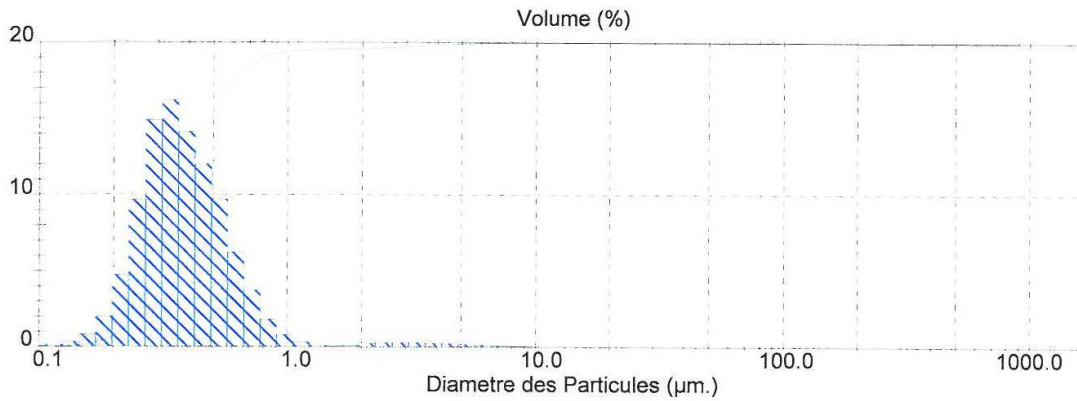
Carbone	Diamètre des particules / nm	Longueur / μm	Surface spécifique BET / $m^2 g^{-1}$
Vulcan XC-72	50		250
SuperP	40		62
KS-6			20
VGCF-H	150	10 à 20	13
SWNT	2	1 à 5	300

Tableau 16 : morphologies des carbones⁹⁹

Ces différents matériaux carbonés possèdent des morphologies très différentes (cf. Tableau 16). Il a donc fallu adapter la formulation des encres en conséquence, en particulier au niveau de l'étape de dispersion par ultrasons mais également dans la proportion des solvants, eau et isopropanol, utilisés. En effet, comme les encres sont pulvérisées sur une couche de diffusion à l'aide d'un pistolet, la dispersion doit être suffisamment fine pour éviter que des agrégats ou agglomérats ne bouchent l'injecteur de 0,4 mm de diamètre. Les nanotubes de carbone ont été les plus compliqués à disperser correctement.

A l'exception des nanotubes, le protocole de fabrication des encres a été le même que celui mis en place pour le Vulcan XC-72® et présenté au paragraphe 3.2.2.1. Le catalyseur qui a été utilisé dans cette étude a été le Pd_4C_{60} car une grande quantité de poudre catalytique était disponible. La quantité de carbone ajouté a systématiquement été de 25 % en masse du total carbone et catalyseur. Les mesures par granulométrie laser nous ont fourni les diagrammes de distribution en taille de particules suivants :

Caractérisations électrochimiques



Caractérisations électrochimiques

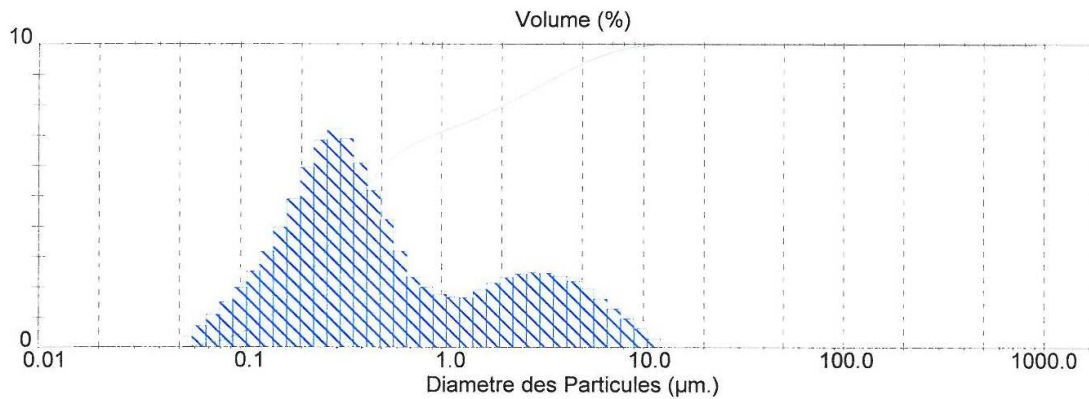


Figure 122 : distribution de la taille caractéristique des particules avec le VGCF-H® après dispersion (échelle verticale : proportion de chaque taille en pourcent)

Pour le Vulcan XC-72® et le SuperP®, on peut remarquer que la taille caractéristique de l'ensemble des agrégats se situe en dessous de 1 µm de diamètre. Pour le KS-6®, l'ensemble des agrégats ont de la taille caractéristique comprise entre 1 et 10 µm. Enfin, pour les fibres VGCF-H®, on observe une répartition en deux bosses, typique de la morphologie d'une fibre qui possède deux dimensions, la longueur et le diamètre.

Concernant les nanotubes de carbone, en accord avec la littérature¹⁰⁰, la meilleure dispersion a été obtenue en utilisant un ratio volumique eau : isopropanol de 80 : 20. Malgré cette composition, une dispersion n'est pas facile à obtenir et présente une stabilité incertaine.

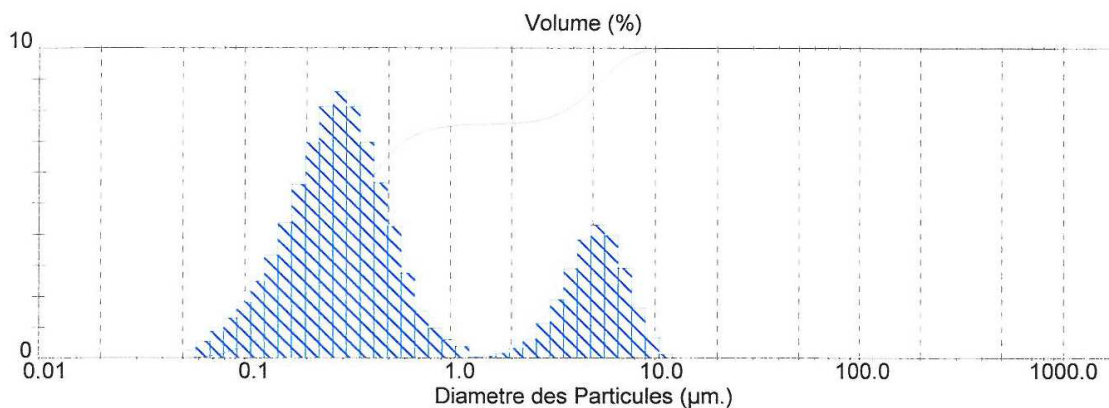


Figure 123 : distribution du diamètre des agrégats avec les SWNT après dispersion (échelle verticale : proportion de chaque taille en pourcent)

Toutes ces dispersions sont aisément pulvérisables au pistolet sans problème de bouchage de la buse d'injection.

Les encres ont été pulvérisées sur une couche de diffusion pour obtenir des échantillons de demi-pile. Ces électrodes ont été assemblées avec une membrane de Nafion et les échantillons ont été testés vis-à-vis de la réduction de l'oxygène afin de déterminer quel carbone est le plus avantageux à utiliser.

Carbone	$j @ 0,8 \text{ V} / \text{mA mg}^{-1}$	R_{Ω}	R_{tot}
Vulcan XC-72	6,16	8,01	237
KS-6	5,61	8,44	271
SuperP	2,72	7,39	390
VGCF-H	4,14	7,91	300
SWNT	3,19	8,26	382

Tableau 17 : étude comparative de l'addition de différents carbones à Pd_4C_{60} vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène en demi-pile (2 mV s^{-1} , O_2 , H_2SO_4 0,5 M)

Dans cette étude, dont les résultats sont détaillés dans le Tableau 17, nous constatons que tous les carbones n'ont pas le même effet. Le meilleur carbone est le noir de carbone Vulcan XC-72[®] avec la densité de courant la plus élevée et la résistance d'activation la plus faible, suivi du KS-6[®] et des nano-fibres VGCF-H[®].

Les carbones ont été mis en œuvre en encre de la même Vulcan XC-72[®], sans optimisation spécifique du procédé, en particulier la quantité ajoutée, qui pourrait conduire à une amélioration des performances. Ceci peut expliquer pourquoi les carbones de morphologie différente du Vulcan XC-72[®], comme les nanofibres et les nanotubes, n'apportent pas le même gain de performance.

Dans le cas du SuperP[®], la différence de performance avec le Vulcan XC-72[®], malgré le fait que les deux soient du noir de carbone, peut s'expliquer par la plus faible surface spécifique de la poudre ($60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ contre $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)¹⁰¹.

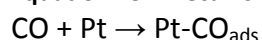
Enfin, le cas du graphite KS-6[®] est difficile à expliquer. En effet, malgré une surface spécifique ($20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)¹⁰¹ plus faible que celle du SuperP[®] et une taille de particule plus élevée que pour le noir de carbone, le gain de performance est proche de celui obtenu avec le Vulcan XC-72[®]. Ce résultat pourrait s'expliquer par des propriétés spécifiques au graphite comme sa conductivité ou sa morphologie. Une étude plus approfondie serait nécessaire mais n'a pas été réalisée compte tenu du temps nécessaire pour la mener à bien.

Au vu de ces résultats, le seul carbone ajouté dans le reste de l'étude sera le noir de carbone Vulcan XC-72[®], d'autant plus qu'il a l'avantage d'être simple à mettre en œuvre.

3.2.3.4. Utilisation d'une molécule sonde : le CO

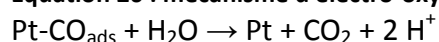
Avec la demi-pile, il est également possible de mesurer la surface électroactive par adsorption du CO à la surface du platine. Cette molécule s'adsorbe très facilement sur la platine, bloquant les sites actifs du catalyseur. Le monoxyde de carbone adsorbé peut ensuite être désorbé par électro-oxydation. En parallèle, la sensibilité du catalyseur à la pollution au monoxyde de carbone peut également être testée. Le mécanisme d'adsorption du monoxyde de carbone est le suivant :

Équation 25 : mécanisme d'adsorption du CO sur le platine



Et le mécanisme d'électro-oxydation :

Équation 26 : mécanisme d'électro-oxydation du CO adsorbé sur le platine



Le protocole utilisé au laboratoire pour l'adsorption du monoxyde de carbone consiste à alimenter l'électrode avec un mélange composé de 50 ppm de monoxyde de carbone dans l'hydrogène. L'échantillon est ensuite soumis à une voltampérométrie cyclique entre la tension à l'abandon (soit 0 mV vs. ERH dans le cas d'un catalyseur de platine) et 240 mV vs. ERH avec une vitesse de balayage de 20 mV s^{-1} . Le potentiel de la borne supérieure doit être choisi suffisamment bas pour ne pas oxyder le monoxyde de carbone adsorbé (cela dépend du catalyseur ; cette oxydation a lieu à environ 0,6 V vs. ERH pour un catalyseur de carbone platiné¹⁰²). Le cycle voltampérométrique est effectué trois fois puis une mesure par spectroscopie d'impédance est réalisée à 50 mV vs. ERH pour mesurer les différentes contributions électriques de la résistance. Ces deux techniques sont répétées jusqu'à empoisonnement complet du catalyseur.

L'intérêt d'utiliser un mélange de gaz est d'oxyder l'hydrogène durant les cycles voltampérométrique et ainsi, de pouvoir suivre l'empoisonnement du catalyseur. En effet, l'adsorption du monoxyde de carbone sur les sites actifs du catalyseur entraîne une diminution de l'intensité du courant d'oxydation de l'hydrogène au cours de l'expérimentation.

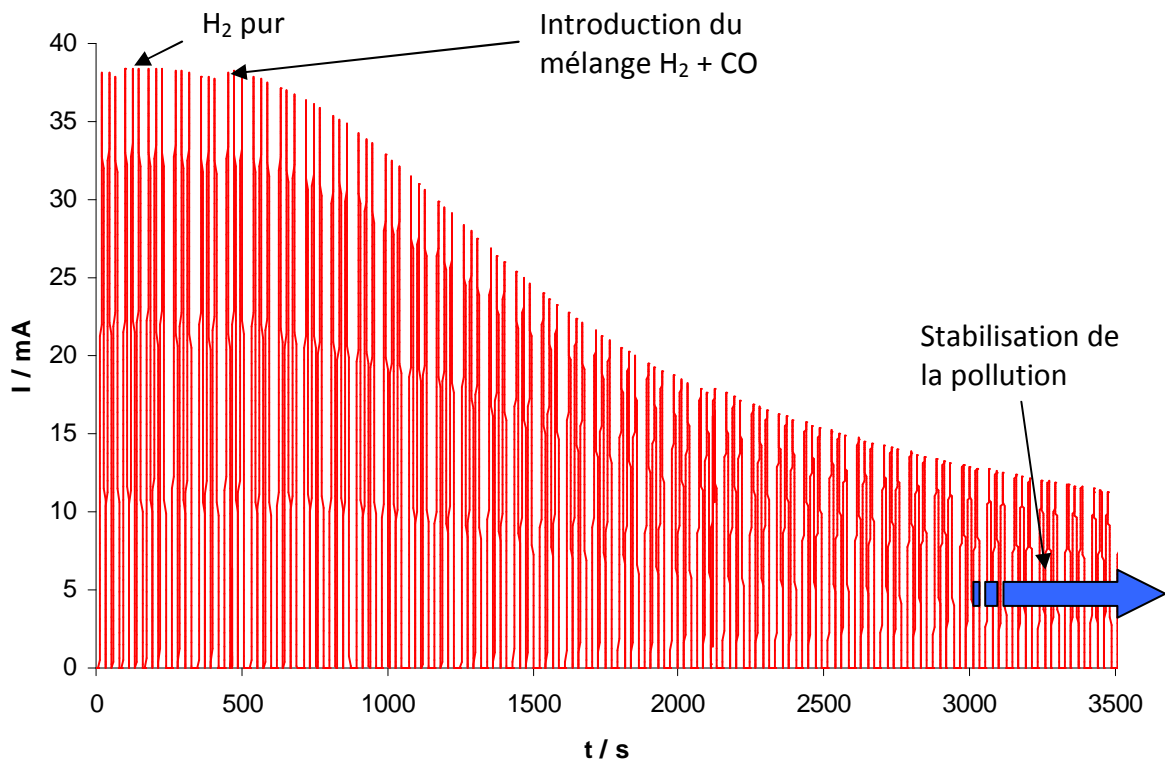


Figure 124 : suivi de l'empoisonnement en CO en mesurant le courant d'oxydation de l'hydrogène au cours du temps sur du Tanaka® 46 % Pt/C $0,19 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ (GDE 90) en demi-pile (20 mV s^{-1} , $\text{H}_2\text{-CO}$ 50 ppm, H_2SO_4 0,5 M)

La première série de pics est réalisée avec de l'hydrogène pur pour avoir une référence de l'intensité initiale de d'oxydation de ce gaz. Ensuite, l'hydrogène est remplacé par le mélange $\text{H}_2\text{-CO}$. Sur la Figure 124, nous pouvons observer une décroissance rapide de

l'intensité de l'oxydation de l'hydrogène puis une stabilisation asymptotique, démontrant que l'ensemble des sites actifs pour l'oxydation de l'hydrogène ne sont pas bloqués mais que ce blocage continue à progresser beaucoup plus lentement.

Lorsque nous jugeons qu'un état quasi stationnaire est atteint, le mélange gazeux est remplacé par de l'azote pour purger le circuit gazeux des gaz réactifs. Trois ou quatre cycles sont nécessaires à cette étape. Enfin, une voltampérométrie cyclique sous azote (cf. voltampérogrammes Figure 125) jusqu'à 1140 mV vs. ERH est réalisée pour électro-oxider tout le monoxyde de carbone adsorbé à la surface du catalyseur.

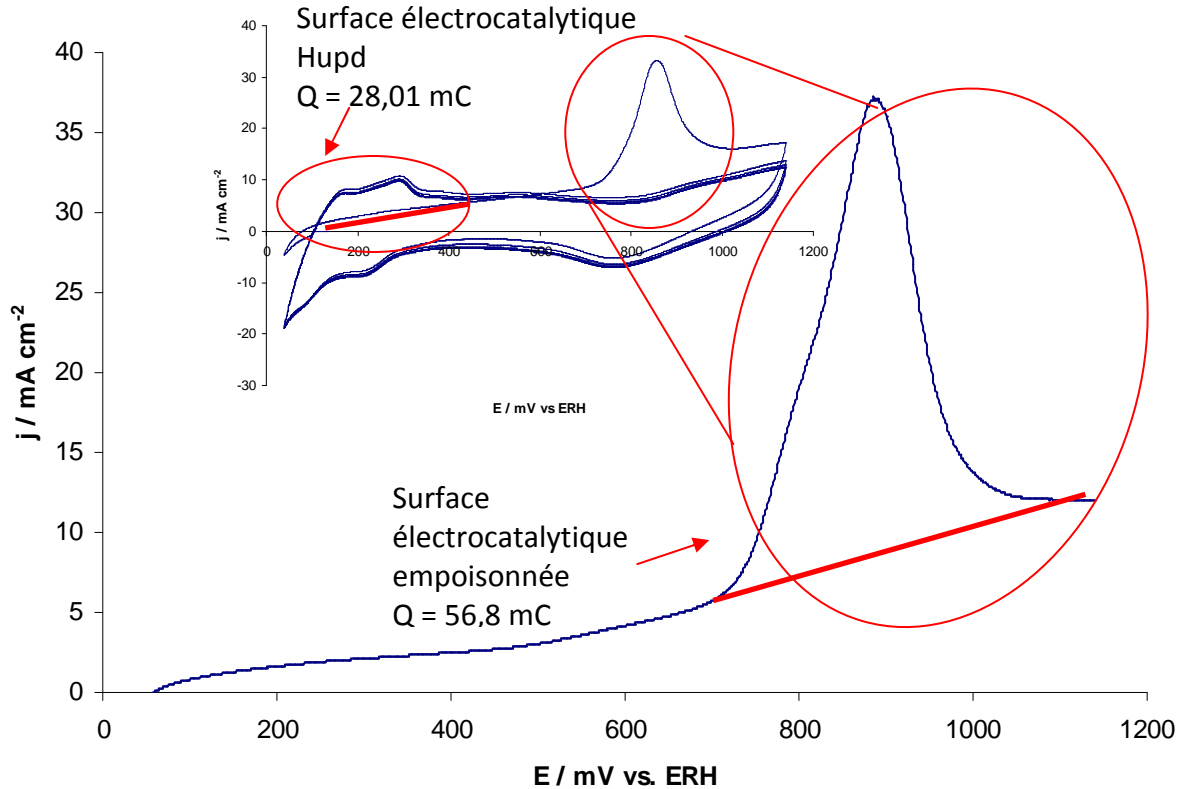


Figure 125 : oxydation du CO adsorbé sur Tanaka® Pt/C 46 % 0,19 mg_{Pt} cm⁻² (GDE 90) en demi-pile (20 mV s⁻¹, N₂, H₂SO₄ 0,5 M)

La surface est mesurée de la même façon que pour la surface Hupd mais la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone faisant intervenir quatre électrons, contre deux pour celle du Hupd, il a été plus ou moins arbitrairement admis que la quantité de charges nécessaires à oxyder une monocouche atomique de CO sur le platine équivaut à 420 μC cm⁻² :

Équation 27 : calcul de la surface active par CO-stripping

$$S_{active_{CO}} = \frac{Q}{A_{CO}} = \frac{56,8 \cdot 10^{-3} C}{420 \cdot 10^{-6} C \cdot cm^{-2}} = 135 cm^2 \text{ avec la désorption de CO}$$

Et

Équation 28 : calcul de la surface active par Hupd

$$S_{active_{H_{upd}}} = \frac{Q}{A_{H_{upd}}} = \frac{28,01 \cdot 10^{-3} C}{210 \cdot 10^{-6} C \cdot cm^{-2}} = 133 cm^2 \text{ avec le Hupd.}$$

Caractérisations électrochimiques

Les deux techniques font intervenir des mécanismes réactionnels différents. Dans le cas du Hupd, la réaction nécessite une conduction électronique et protonique du système. On mesure donc la surface électroactive des sites catalytiques en contact électrique et recouverts d'ionomère. Cette technique ne donne aucunement une idée de la quantité de sites catalytiques en contact avec le gaz réactif. Cette information est donnée par le CO-stripping qui nécessite que les sites actifs soient en contact électrique et en contact avec le gaz réactif. En revanche, il n'y a pas besoin d'ionomère pour cette réaction. Ces deux techniques sont donc complémentaires et permettent de vérifier si le catalyseur est bien en contact à la fois avec le gaz réactif et l'ionomère.

Les valeurs de surface active obtenues par les deux méthodes sont très proches pour cet échantillon de référence, ce qui montre qu'il n'y a pas de limitation particulière due à la diffusion des protons ou des gaz.

Avec l'adsorption de CO, il est également possible de mesurer la sensibilité d'un catalyseur vis-à-vis du monoxyde de carbone. En effet, comme le niveau d'empoisonnement est mesuré par l'intensité de l'oxydation de l'hydrogène, il est possible de comparer les cinétiques d'empoisonnement de deux catalyseurs différents à chargement égal.

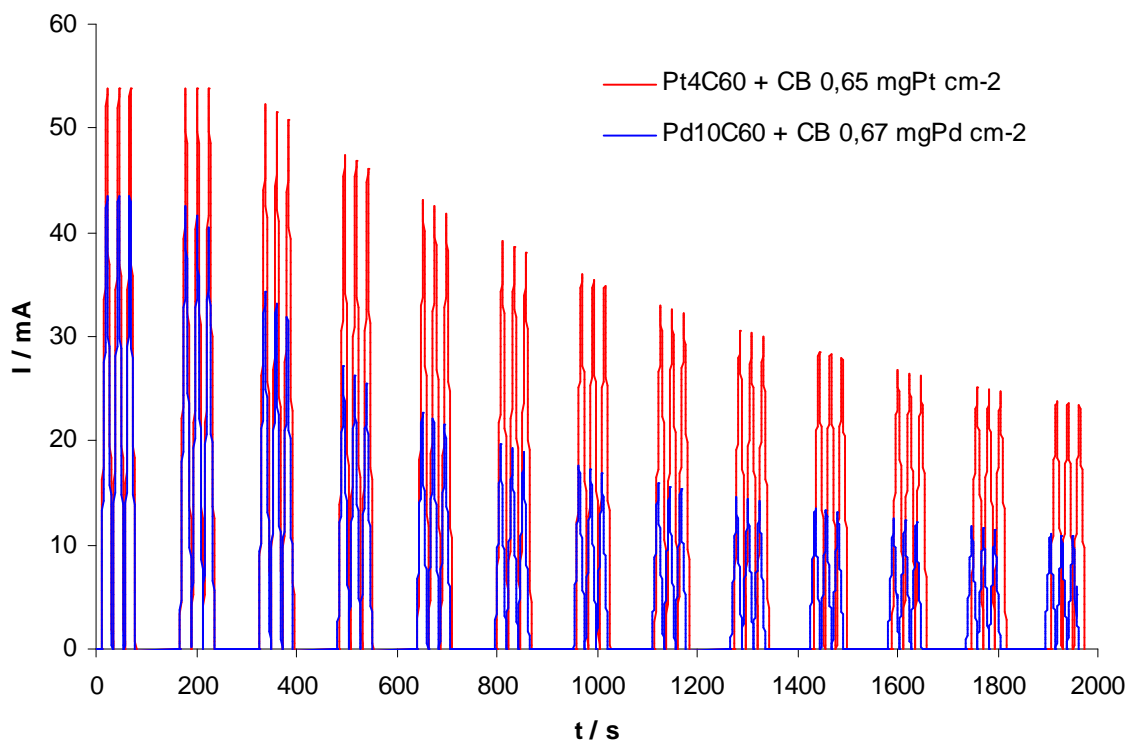


Figure 126 : différence de vitesse d'empoisonnement en CO en mesurant le courant d'oxydation de l'hydrogène au cours du temps sur deux catalyseurs en demi-pile (20 mV s^{-1} , $\text{H}_2\text{-CO}$ 50 ppm, H_2SO_4 0,5 M)

Sur cet exemple, à environ 2000 s, l'intensité de l'oxydation de l'hydrogène sur le catalyseur Pd₁₀C₆₀ + CB a perdu environ 75 % de sa valeur initiale contre 56 % pour le Pt₄C₆₀ + CB. On peut donc en conclure que ce dernier catalyseur serait donc plus résistant à l'empoisonnement au mono oxyde de carbone.

3.3. Pile

Le test en pile est le test ultime pour caractériser nos matériaux. En plus d’avoir accès à une cellule complète comprenant l’anode, la membrane et la cathode, le test en pile montée sur un banc permet un fonctionnement sous pression, avec des débits de gaz et une humidité contrôlée, le tout sur une large gamme de température.

3.3.1. Préparation de l’assemblage membrane électrode (AME)

Les catalyseurs ont été testés en étant intégrés dans des AME de type CCB (pour Catalyst Coated Backing, catalyseur déposé sur la couche de diffusion). La fabrication d’AME de type CCM (Catalyst Coated Membrane, catalyseur déposé sur la membrane) ne sera pas abordé dans cette partie. Le catalyseur doit dans tous les cas tout d’abord être mélangé avec différents solvants et liants pour produire une suspension appelée « encre » qui sera déposée par des procédés similaires à ceux utilisés dans l’industrie de l’impression.

3.3.1.1. Encre

L’encre est similaire à celle utilisée pour la demi-pile. Dans le cas des métallobfullerènes, les quantités mise en œuvre étant faibles, les encres sont pulvérisées sur une couche de diffusion, ce qui nécessite une encre très fluide avec un extrait sec faible (environ 1,5 %). Les électrodes de référence préparées avec des catalyseurs commerciaux (Johnson Matthey® - Alfa Aesar® Pt 20 %, Tanaka® Pt 46 % TEC10V50E et Tanaka® PtCo 46 % / 6 % TEC36V52), ont été préparées soit par enduction, soit par sérigraphie. La composition de l’encre étant dépendante du chargement désiré, elle n’est pas fixe. Le tableau ci-dessous donne un exemple de composition pour le catalyseur Pt₁₀C₆₀ + CB.

Produit	Quantité
Catalyseur Pt ₁₀ C ₆₀ / mg	27
Noir de carbone / mg	9 (19 % en masse)
Nafion 22 % / mg	54 (soit 11,9 mg de Nafion sec)
Eau désionisée / µg	4200
Isopropanol / µg	290

Tableau 18 : composition de l'encre catalytique pour cathode de pile à combustible

Cette composition, indiquée dans le Tableau 18, en particulier la teneur en solvant, varie peu en fonction de la nature du catalyseur. Une petite quantité (100 µg) d’isopropanol peut être ajoutée pour améliorer la mouillabilité du catalyseur dans l’encre et donc la dispersion.

L’encre est ensuite dispersée au bain à ultrasons puis à la sonde à ultrasons de façon à obtenir une dispersion optimale (cf. 1.1.2). Avant usage, l’encre est filtrée à travers une membrane Whatman® de PTFE dont la taille caractéristique des pores est de 5 µm.

3.3.1.2. Electrode

L'encre est déposée sur une couche de diffusion SGL 24-BC® par une machine de pulvérisation automatique EFD®. La couche de diffusion est fixée sur un panneau chauffant pour faciliter l'évaporation de l'encre. Un masque est mis sur la couche de diffusion afin de pulvériser l'encre sur la surface désirée (5 ou 25 cm²).

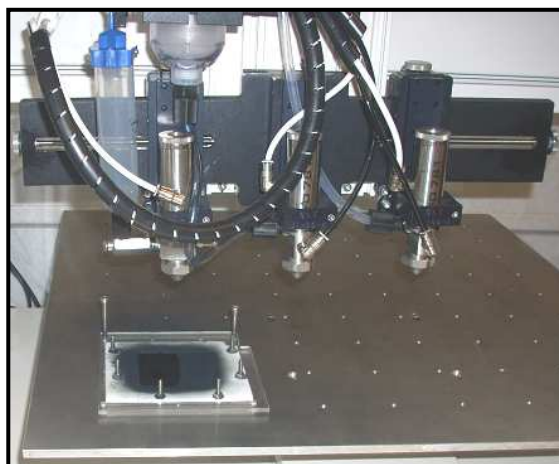


Figure 127 : photographie de la pulvérisation de l'encre catalytique sur une couche de diffusion SGL® 24-BC

La couche de diffusion est pesée avant et après dépôt pour connaître précisément le chargement en catalyseur.

3.3.1.3. Assemblage

L'électrode ainsi réalisée est assemblée avec une membrane Nafion® NRE 211 ou 212 CS et une anode de carbone platiné commercial fabriquée dans le laboratoire. Le montage est pressé à 3,5 MPa et 135 °C durant 210 secondes.

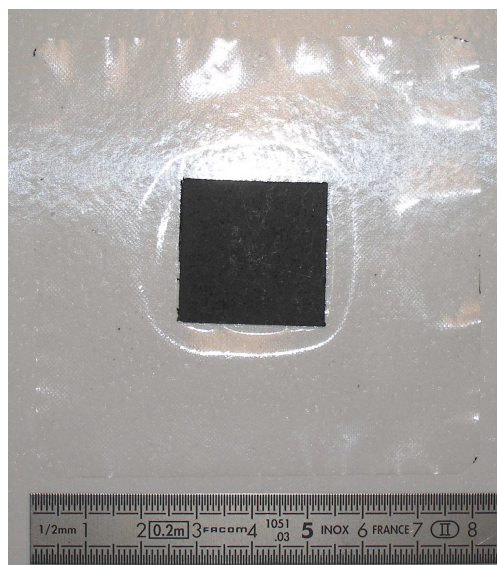


Figure 128 : photographie d'un AME de 5 cm²

Caractérisations électrochimiques

L'AME ainsi obtenu est ensuite intégré dans une cellule de test comprenant deux plaques monopolaires en graphite dont les fonctions sont, d'une part, la distribution et la collection du courant électrique et d'autre part, l'alimentation en gaz réactifs des produits de réaction. Deux plaques de serrages permettent ensuite d'imposer une contrainte de compression sur l'AME. Les plaques de serrages et les plaques monopolaires sont isolées électriquement, la collecte de courant se faisant via des collecteurs dorés positionnés entre les plaques de graphite et l'isolant électrique.

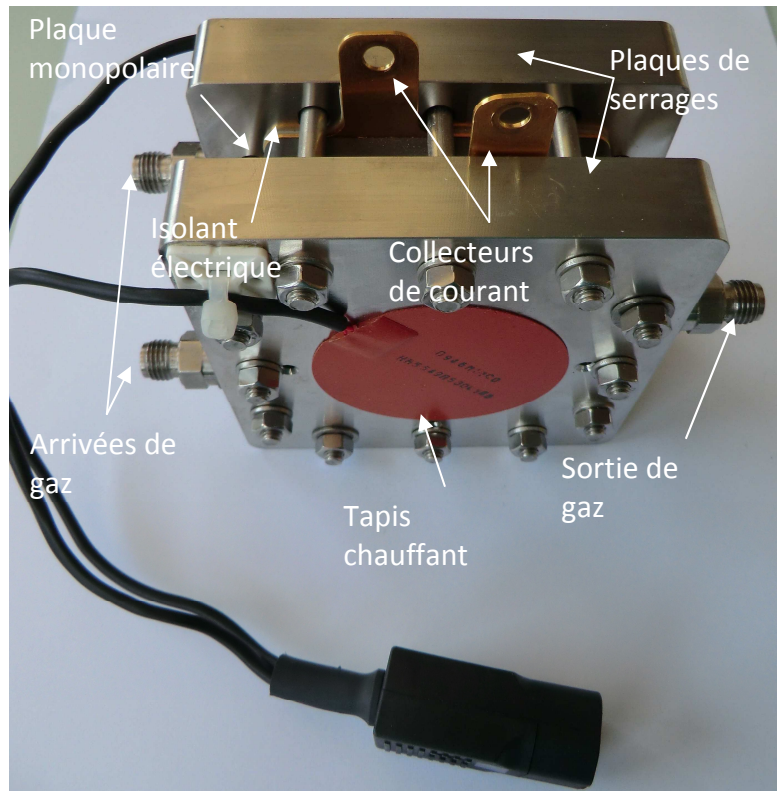


Figure 129 : photographie de la cellule utilisée pour les tests en pile de 5 et 25 cm²

La cellule est serrée en appliquant un couple de serrage de 8 N m aux 12 tirants M6 placés sur la cellule. Un test d'étanchéité vers l'extérieur et entre les deux compartiments gazeux est réalisé avant que la cellule ne soit installée sur le banc de test.

3.3.2. Electrochimie

Une fois installée sur le bac de test, la pile est mise en pression sous azote jusqu'à 400 kPa à température ambiante. Lorsque cette pression est atteinte, la pile est alimentée en gaz réactifs, avec de l'hydrogène à l'anode et de l'oxygène à la cathode aux débits minima permis par le banc. La pile est ensuite démarrée, ce qui consiste à augmenter progressivement la densité de courant tout en maintenant la tension au dessus de 0,5 V. En parallèle, la température de la cellule, ainsi que celle des humidificateurs (l'humidité relative - % HR - des gaz est contrôlée en réglant la température de saturation des gaz en eau par rapport à celle de la cellule) est augmentée jusqu'à 80 °C (100 % HR). La pile est laissée en conditionnement à 1 A cm⁻² durant une nuit.

Caractérisations électrochimiques

Une fois conditionnée, la pile est caractérisée. La principale caractérisation électrochimique effectuée sur une pile est la courbe de polarisation : la tension de la cellule est mesurée lors du balayage en courant.

Les courbes de polarisation sont effectuées dans différentes conditions de fonctionnement : température, pression, humidité relative des gaz, stœchiométrie des gaz et type de gaz réactif. Typiquement, les courbes de polarisations sont réalisées, à l'aller et au retour, entre 0 et $1,5 \text{ A cm}^{-2}$ (ou jusqu'au maximum de la pile s'il est inférieur à cette valeur) à une vitesse de balayage de 50 mA s^{-1} dans les conditions suivantes :

80 °C, 400 kPa, hydrogène/oxygène en contre-flux, débit sur stœchiométrie des gaz 1,2 / 1,5, humidité relative 100 % / 100 %

Puis dans les conditions dites « automobiles », couramment rencontrées dans le développement des piles à combustible :

80 °C, 150 kPa, hydrogène/air en contre-flux, débit sur stœchiométrie des gaz 1,2 / 2,0, humidité relative 50 % / 50 %

Le contre-flux consiste à envoyer les gaz réactifs en opposition entre l'anode et la cathode. A l'anode, le gaz entre par le haut de la plaque monopolaire et à la cathode par le bas. En co-flux, les arrivées et sorties de gaz se font face.

Dans tous les tests réalisés, le gaz envoyé à l'anode étant toujours de l'hydrogène, cette condition ne sera pas précisée dans les graphiques. De même en ce qui concerne le débit sur stœchiométrie des gaz, toujours fixée à 1,2 pour l'hydrogène, 1,5 pour l'oxygène et 2,0 pour l'air. Le chargement en catalyseur est systématiquement indiqué en précisant d'abord le côté anode puis le côté cathode, par exemple : 270 / 470 $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ indique qu'il y a 270 $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ côté anode et 470 $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ côté cathode.

Caractérisations électrochimiques

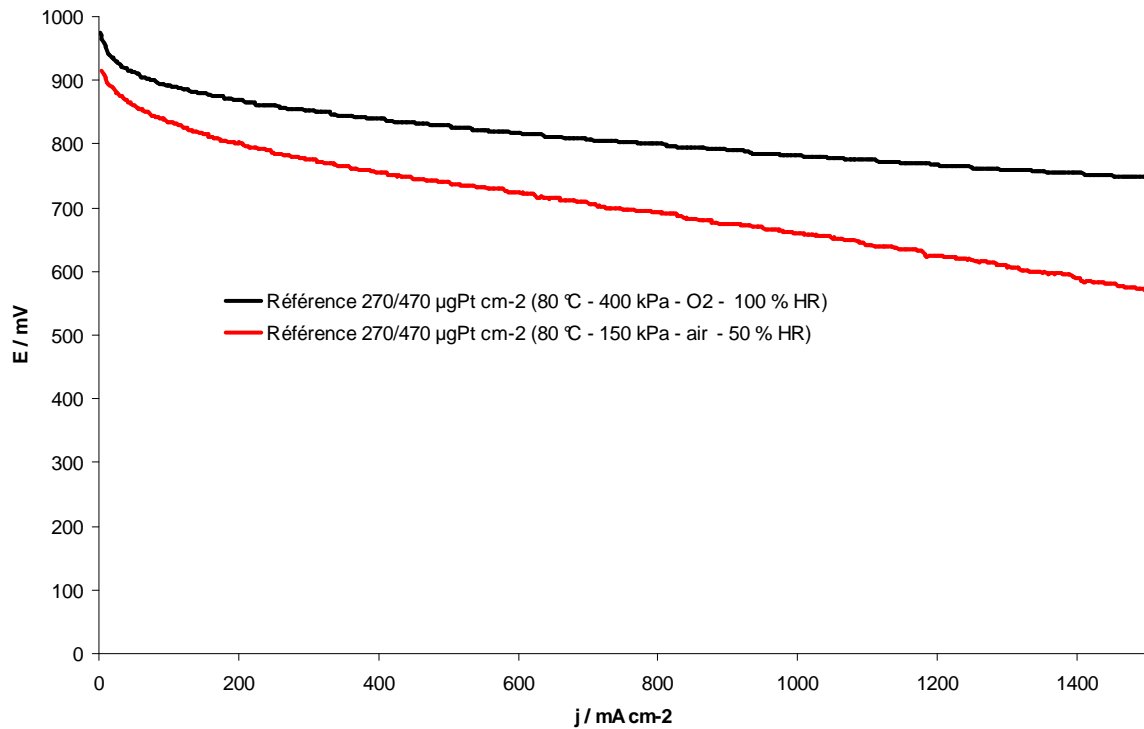


Figure 130 : courbe de polarisation d'un assemblage membrane électrode de référence du laboratoire dans les conditions oxygène et automobile (air)

Dans cet exemple avec un AME de référence du laboratoire (catalyseur commercial de carbone platiné), nous pouvons constater que la différence entre les deux conditions est importante. La tension à courant nul diminue lors du passage à la condition « automobile », de même que la pente de la courbe, plus importante dans cette condition.

En plus des courbes de polarisation, la pile est caractérisée avec des spectroscopies d'impédance réalisées à différentes densités de courant.

Caractérisations électrochimiques

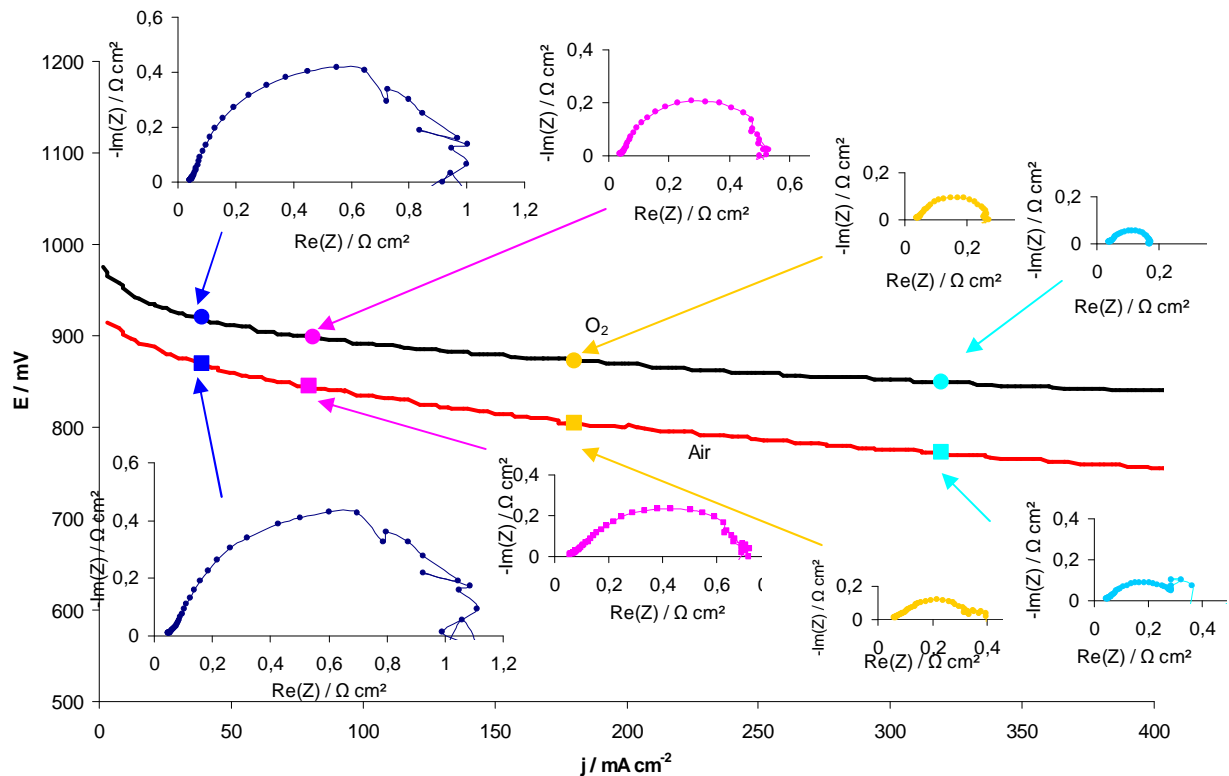


Figure 131 : agrandissement de la courbe de polarisation de la Figure 130 avec superposition des spectres d'impédance à différentes valeurs de densité de courant

L'observation des spectres d'impédance permet de constater que la résistance ohmique reste constante quelle que soit la densité de courant qui traverse le circuit mais que la résistance de polarisation, importante dans la partie activation, diminue ensuite légèrement en fonction de la densité de courant.

Les spectres d'impédance mettent également en évidence que la différence de performance entre le test sous oxygène et le test sous air en condition automobile n'est pas due à une augmentation de la résistance ohmique mais de la résistance de polarisation.

Enfin, en représentant la tension de cellule en fonction du logarithme de la densité de courant comme sur la Figure 132, il devient plus aisé de juger de l'activité catalytique d'un composé par la mesure de la pente de la courbe dans les faibles densités de courant. Cette pente est généralement mesurée sur l'évolution de la tension corrigée de la chute ohmique. La résistance interne est déterminée par spectroscopie d'impédance. Elle est exprimée en millivolts par décade de courant. Plus la valeur de la pente est faible, meilleure est l'activité du catalyseur. Pour un catalyseur de platine sur carbone, la valeur théorique¹⁰³ de la pente est de 60 mV dec^{-1} . Cette représentation permettra de comparer l'activité catalytique des différents composés testés.

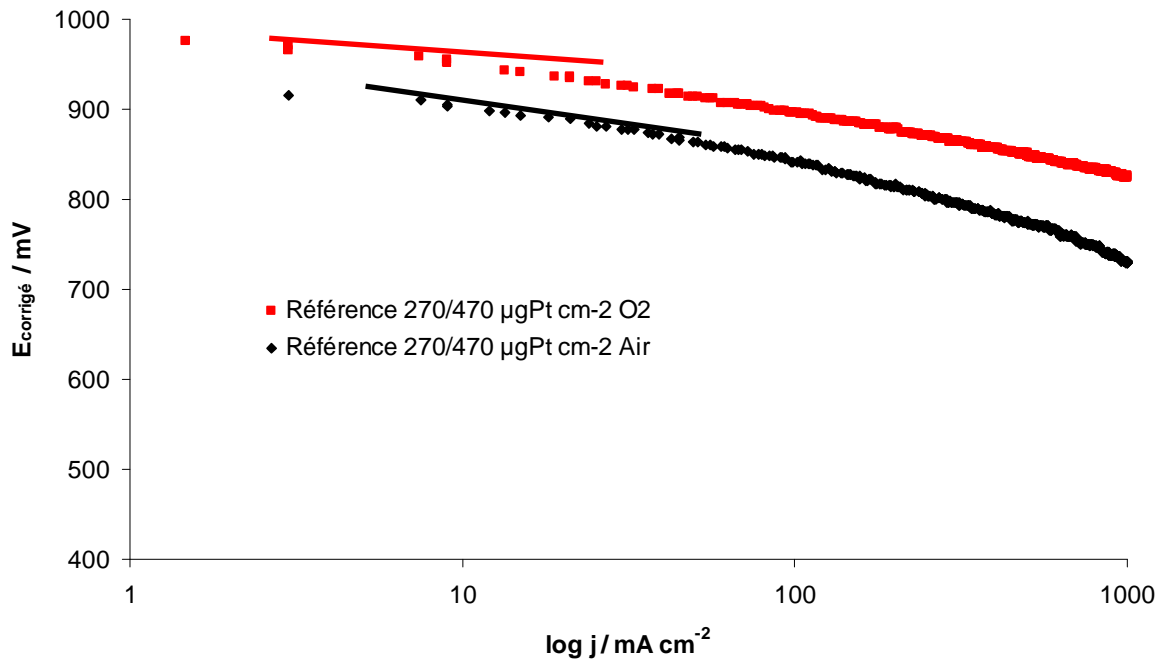


Figure 132 : représentation de Tafel des courbes de polarisation d'un assemblage membrane électrode de référence du laboratoire en condition O₂ et automobile (air)

3.4. Conclusions

Ces mesures électrochimiques à différentes échelles, électrode tournante, demi-pile et pile permettent de caractériser un catalyseur vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène.

L'électrode tournante à disque-anneau est utilisée pour caractériser la couche active seule sans tenir compte des autres composants du cœur de pile comme la couche de diffusion ou la membrane. C'est également le seul outil de mesure électrochimique permettant de déterminer la quantité de peroxyde d'hydrogène produite par la réduction de l'oxygène sur le catalyseur.

La demi-pile permet de ne tester qu'un demi-assemblage membrane – électrode incluant donc la couche de diffusion et la membrane. Cela permet de réaliser des études paramétriques beaucoup plus simples et rapides qu'en pile complète. C'est notamment le cas de la quantité de Nafion® à inclure dans la couche active.

Enfin, le test en pile est le seul test en condition réelle pour un catalyseur et est donc nécessaire pour confirmer les performances mesurées avec les deux autres outils.

Nous allons maintenant passer à la partie concernant l'étude des résultats électrochimiques des catalyseurs synthétisés, en comparaison avec des catalyseurs commerciaux de référence.

CHAPITRE 4 : Résultats électrochimiques et discussion

Dans ce chapitre, nous discuterons des résultats des caractérisations électrochimiques des différents catalyseurs dont la synthèse est décrite dans le chapitre 2. Dans un premier temps, nous étudierons les performances des catalyseurs de type M_nC_{60} avec $M = Pt/Pd$ en comparant les effets de la stœchiométrie et du choix du métal.

Dans une seconde partie, nous aborderons les résultats des catalyseurs non-nobles synthétisés sur fullerène, en particulier l'effet du support par rapport au noir de carbone.

Enfin, nous comparerons ces catalyseurs avec des catalyseurs commerciaux de référence Pt/C et PtCo/C et nous discuterons des premiers résultats concernant la durabilité avec des catalyseurs à base de fullerène.

Toutes les caractérisations seront menées dans l'optique d'une utilisation des catalyseurs en cathode de PEMFC, c'est-à-dire qu'ils seront principalement testés vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène.

4.1. Les métalofullerènes

Dans cette première partie de la discussion des résultats électrochimiques, nous aborderons d'abord de façon séparée les catalyseurs Pt_nC_{60} et Pd_nC_{60} afin d'étudier l'effet de la stœchiométrie avec chacun des deux éléments métalliques. Ensuite, nous étudierons l'effet du métal utilisé et les performances du bimétallique platine/palladium.

4.1.1. Pt_nC_{60}

Dans ce paragraphe, nous présenterons les résultats des caractérisations électrochimiques des catalyseurs de platine sur fullerène, essentiellement mesurés vis-à-vis de la réduction de l'oxygène en électrode tournante à disque-anneau. Nous étudierons également ces composés en demi-pile pour déterminer la surface électro active par Hupd et par adsorption de CO. Enfin, nous terminerons par des tests en pile pour les meilleurs catalyseurs.

Les catalyseurs Pt_nC_{60} caractérisés électrochimiquement sont principalement PtC_{60} , Pt_4C_{60} et $Pt_{10}C_{60}$. Il n'a pas été possible de caractériser correctement le catalyseur Pt_2C_{60} avec une dispersion de Nafion®. En effet, sans que nous ayons pu déterminer la cause exacte, le dépôt sur le disque de l'électrode tournante de l'encre catalytique était de très mauvaise qualité se rétractant lors du séchage. Nous avons cependant pu noter que pendant la préparation de l'encre, la poudre était fortement soumise à des répulsions électrostatiques lors de l'approche de la spatule vers le pilulier. Nous supposons donc que la rétractation lors du séchage peut être une conséquence de ces phénomènes électrostatiques. Néanmoins, la préparation d'une encre contenant du Pt_2C_{60} dans le toluène donne une dispersion et un dépôt semblables aux autres stœchiométries et permet de tester ce catalyseur en électrode tournante et de le comparer aux autres stœchiométries.

4.1.1.1. Comparaison des catalyseurs en RRDE

La préparation de l'encre catalytique et le dépôt sur l'électrode tournante sont réalisés comme expliqué dans le chapitre 3.

Sans noir de carbone ajouté au catalyseur, les catalyseurs Pt_nC_{60} présentent des performances très variables vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène. Les voltampérogrammes obtenus sous azote et présentés en Figure 133, permettent de mesurer la surface active. Si les effets capacitifs des échantillons Pt_4C_{60} et $Pt_{10}C_{60}$ sont à peu près similaires, celui de PtC_{60} est bien plus important. Le chargement en catalyseur est pourtant le même pour tous les échantillons : $0,4 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$. Cette différence s'explique par le fait que l'effet capacitif est essentiellement dû au carbone et que, à chargement égale, il y a beaucoup plus de carbone que pour les deux autres catalyseurs. De plus, nous pouvons constater que le voltampérogramme sous azote de PtC_{60} est semblable à celui qui est observé avec du carbone sans platine, incluant les pics correspondant au couple redox de fonctions oxygénées présentes à la surface du carbone (telles que les hydroquinones/quinones¹⁰⁴).

La mesure de surface active par Hupd n'est mesurable que pour l'échantillon $Pt_{10}C_{60}$ avec une surface de $6,8 \text{ mC cm}^{-2}_{géo}$ soit, si on applique la formule de relation valable pour le platine, une surface active de $32,4 \text{ cm}^2_{Pt} \text{ cm}^{-2}_{géo}$ ou de $5,8 \text{ m}^2_{Pt} \text{ g}^{-1}_{Pt}$.

Nous pouvons également remarquer une absence de pic d'oxydation dans les potentiels les plus élevés pour PtC_{60} alors qu'il y en a un faible pour Pt_4C_{60} ($0,037 \text{ mA cm}^{-2}$ à 1100 mV vs. ERH) et un pic plus important pour $Pt_{10}C_{60}$ ($0,639 \text{ mA cm}^{-2}$ à 1100 mV vs. ERH).

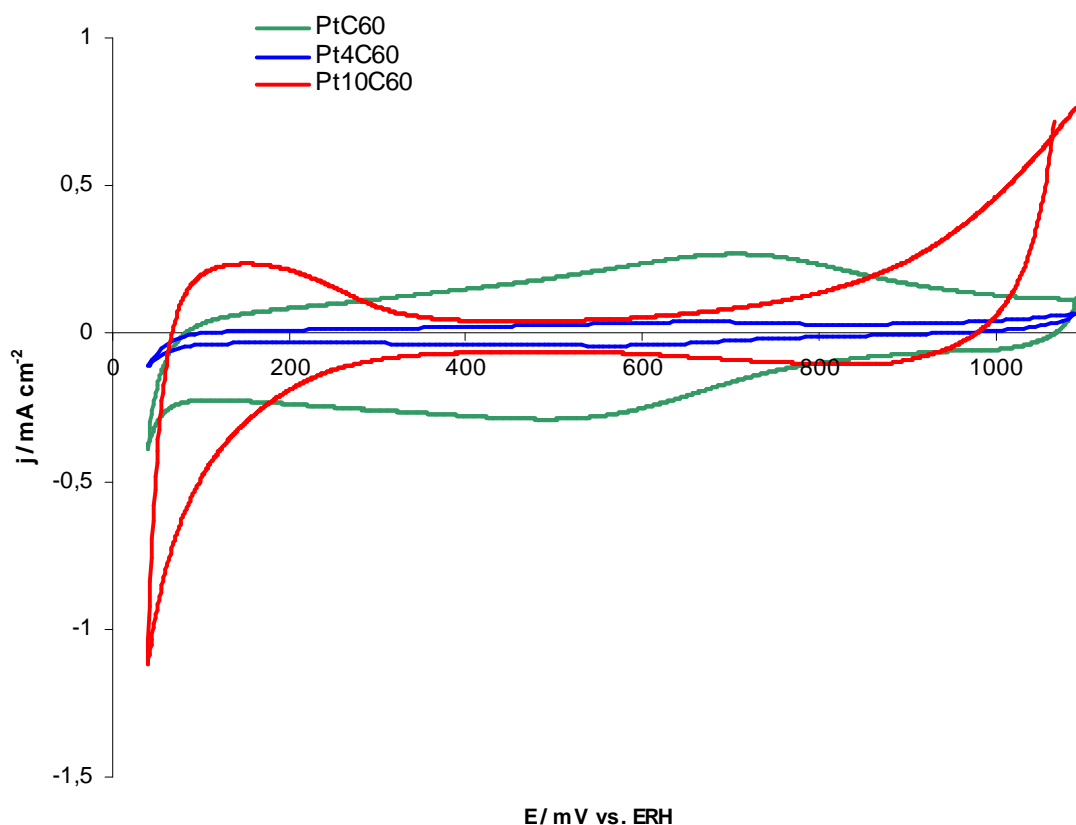


Figure 133 : voltampérogrammes tracés sous azote des catalyseurs Pt_nC_{60} (100 tr min^{-1} , 20 mV s^{-1} , N_2 , $H_2SO_4 0,5 \text{ M}$)

La Figure 134 présente la densité de courant de réduction de l'oxygène en fonction du potentiel appliqué à chaque échantillon. Nous pouvons constater un effet très important de la stœchiométrie en platine par rapport au fullerène, avec une hiérarchie des performances dans la même direction que celle de la stœchiométrie.

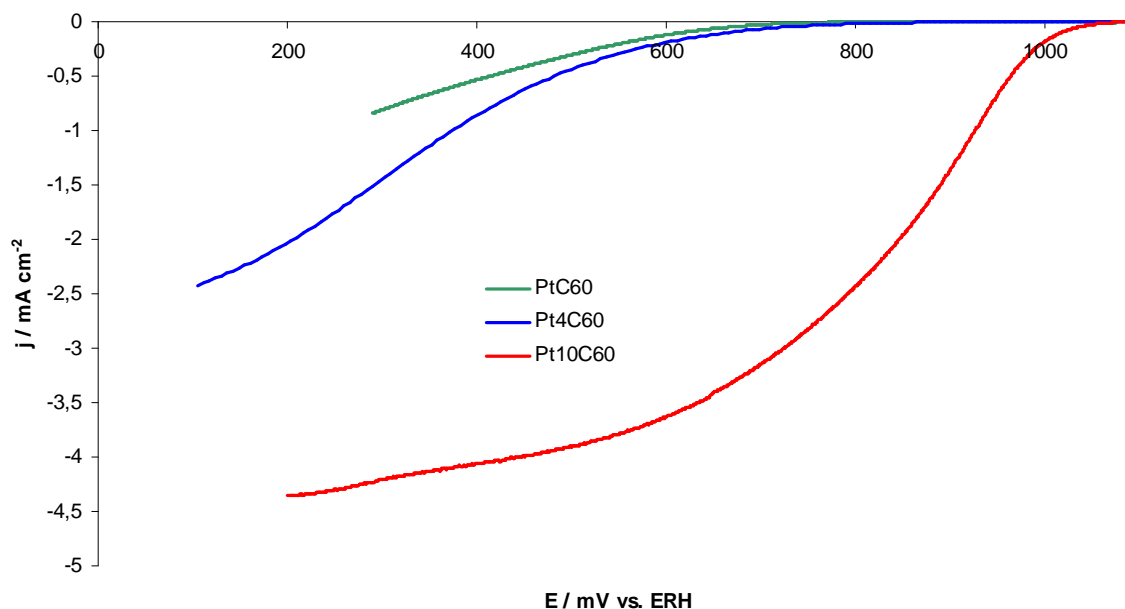


Figure 134 : courants de réduction de l'oxygène sur les catalyseurs Pt_nC₆₀ mesurés en fonction du potentiel d'électrode appliqué (900 tr min⁻¹, 2 mV s⁻¹, O₂, H₂SO₄ 0,5 M, corrigé de l'effet capacitif)

Tout d'abord, la tension d'électrode à courant nul passe de 770 mV vs. ERH pour le PtC₆₀ à 980 mV vs. ERH pour le Pt₄C₆₀ puis 1080 mV vs. ERH pour le Pt₁₀C₆₀. La mesure de la densité de courant à 0,9 V vs. ERH est plus compliquée : seul le Pt₁₀C₆₀ est suffisamment actif pour obtenir une valeur non nulle. Enfin, nous pouvons noter que Pt₁₀C₆₀ est également le seul catalyseur à atteindre un courant limité par le régime de diffusion.

A l'anneau de l'électrode tournante, il est possible de mesurer la production de peroxyde d'hydrogène, H₂O₂, lors de la réaction de réduction de l'oxygène. La Figure 135 présente les valeurs mesurées sur les trois échantillons.

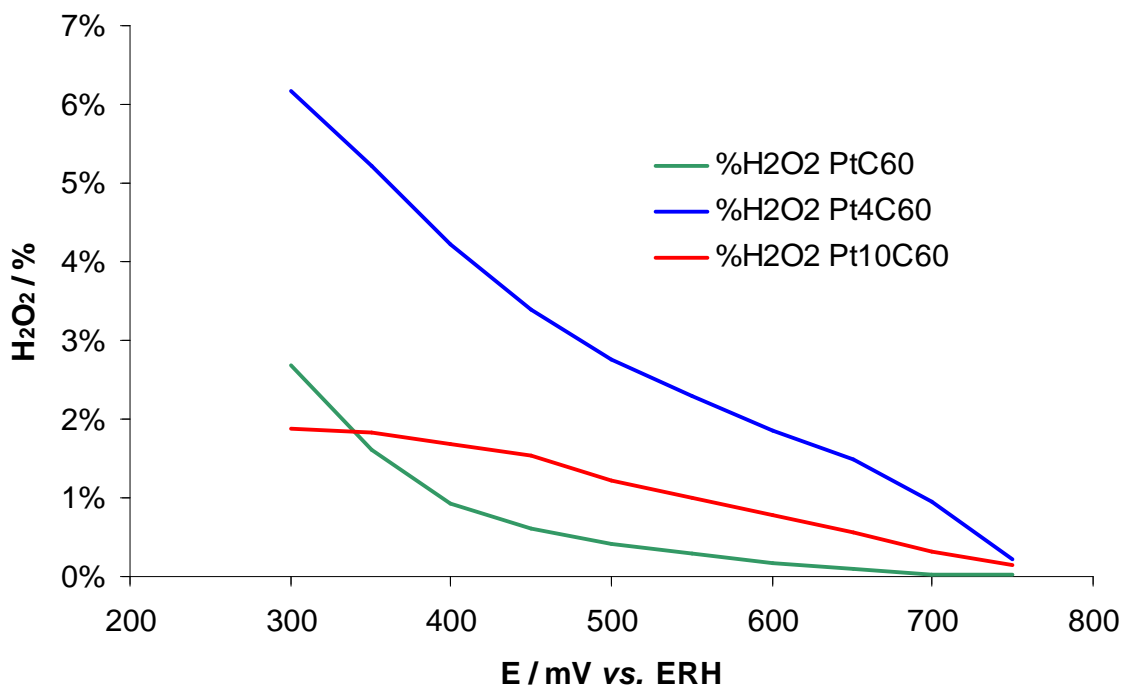


Figure 135 : évolution de la production d' H_2O_2 en fonction du potentiel appliqué lors de la réduction de l'oxygène sur les catalyseurs Pt_nC_{60} (900 tr min^{-1} , 2 mV s^{-1} , O_2 , H_2SO_4 0,5 M)

Nous pouvons constater que la production d' H_2O_2 sur les catalyseurs PtC_{60} et $\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$ est à peu près semblable avec moins de 3 % des produits de réaction (H_2O et H_2O_2) sous forme de peroxyde d'hydrogène à 400 mV vs. ERH. Pour le Pt_4C_{60} , la production est plus importante, pouvant atteindre plus de 6 %.

Nous avons également comparé, sur la Figure 136, la quantité absolue de peroxyde d'hydrogène produit. Nous pouvons constater que la quantité absolue augmente avec la stœchiométrie du catalyseur. Or, d'après les analyses élémentaires effectuées dans le chapitre 2, la quantité d'impureté augmente avec la stœchiométrie. Nous pensons que la seule impureté potentiellement présente est le ligand dba. Il est possible que ce dba soit adsorbé à la surface du platine, bloquant des sites actifs du catalyseur et favorisant ainsi la réduction de l'oxygène à deux électrons.

Résultats électrochimiques et discussion

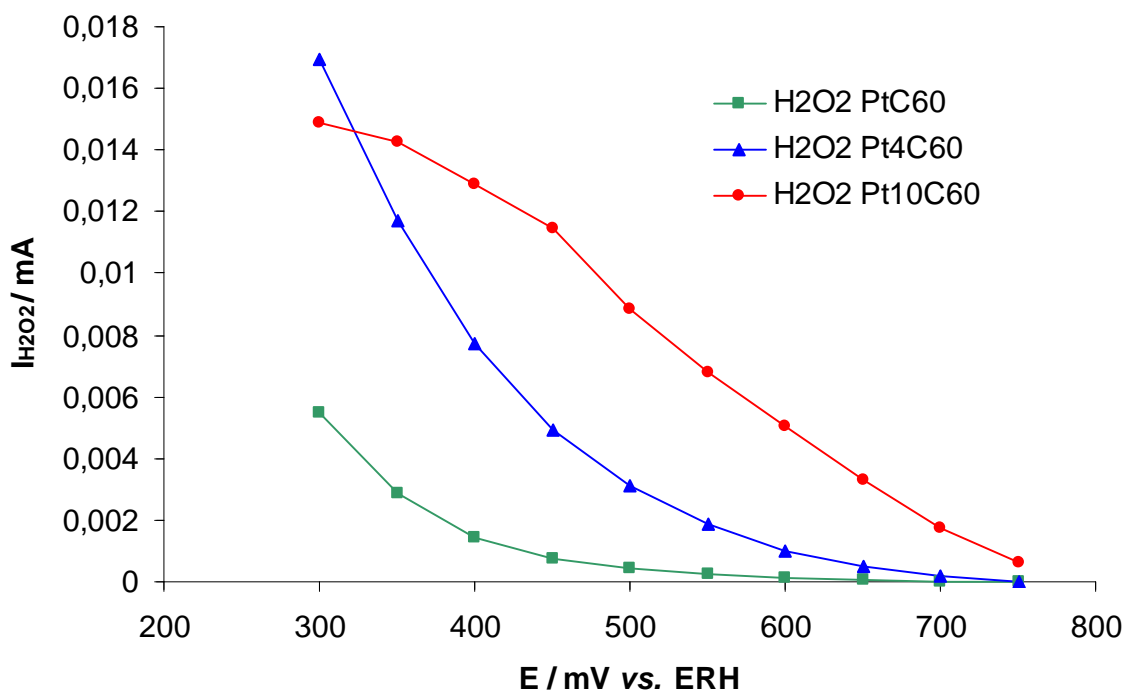


Figure 136 : évolution de la quantité absolue d' H_2O_2 produit en fonction du potentiel appliqué lors de la réduction de l'oxygène sur les catalyseurs Pt_nC_{60} (900 tr min^{-1} , 2 mV s^{-1} , O_2 , H_2SO_4 0,5 M)

Comme cela est expliqué dans le chapitre 3, le fullerène est moins bon conducteur électronique que le noir de carbone ($50 \Omega \text{ cm}$ contre $4 \Omega \text{ cm}$)¹⁰⁵. Pour améliorer la conductivité électronique des électrodes, nous avons ajouté du noir de carbone (CB) Vulcan XC-72® aux catalyseurs. Ce noir de carbone ne présente qu'une très faible activité catalytique vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène. Nous avons pu déterminer qu'un optimum (cf. chapitre 3) est atteint en ajoutant environ 25 % de noir de carbone sur la masse totale carbone – catalyseur.

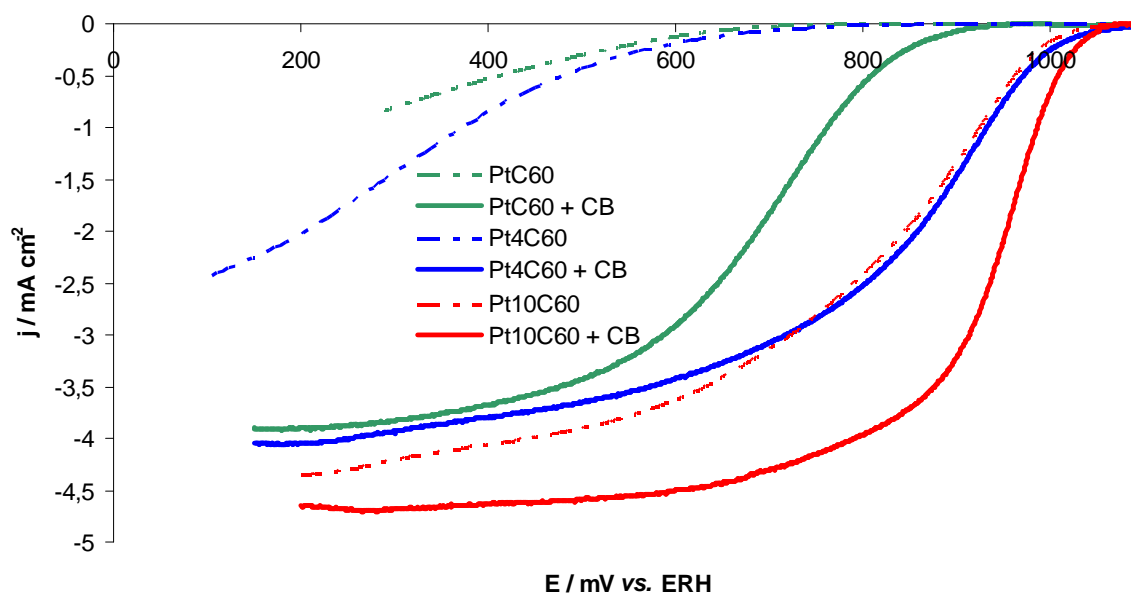


Figure 137 : courants de réduction de l'oxygène sur les catalyseurs Pt_nC_{60} mesurés en fonction du potentiel d'électrode appliqué sans et avec noir de carbone (900 tr min^{-1} , 2 mV s^{-1} , O_2 , H_2SO_4 0,5 M, corrigé de l'effet capacitif)

La Figure 137 montre que l'ajout de noir de carbone conduit à une amélioration très importante des performances des catalyseurs Pt_nC_{60} . Au niveau de la morphologie des courbes, l'ajout de noir de carbone permet d'atteindre le palier de diffusion pour les catalyseurs PtC_{60} et Pt_4C_{60} . Nous pouvons également noter une augmentation importante du potentiel en circuit ouvert pour ces deux catalyseurs, passant de 770 mV à 970 mV pour PtC_{60} et de 980 mV à 1090 mV vs. ERH pour Pt_4C_{60} . A 750 mV vs. ERH (potentiel pour lequel ces deux catalyseurs ont une activité catalytique mesurable sans noir de carbone et dont la densité de courant n'est pas limitée par la diffusion de l'oxygène avec l'ajout de noir de carbone) nous pouvons noter une augmentation respective de 88 fois et 78 fois la densité de courant lié à la réduction de l'oxygène pour ces deux catalyseurs. Il devient également possible de mesurer une densité de courant à 0,9 V vs. ERH. L'ajout de noir de carbone s'avère donc nécessaire pour étudier les performances de ces catalyseurs.

L'augmentation de performance est moins prononcée pour $Pt_{10}C_{60}$. Le potentiel en circuit ouvert n'est pas modifié mais nous notons tout de même une augmentation significative de la densité de courant. Avec l'ajout de noir de carbone la densité de courant à 0,9 V vs. ERH et à 900 $tr\ min^{-1}$ est déjà limitée par le phénomène de diffusion de l'oxygène jusqu'à l'électrode. Pour s'en affranchir, ce catalyseur sera spécifiquement étudié à 2500 $tr\ min^{-1}$ lorsqu'il sera mélangé avec du noir de carbone.

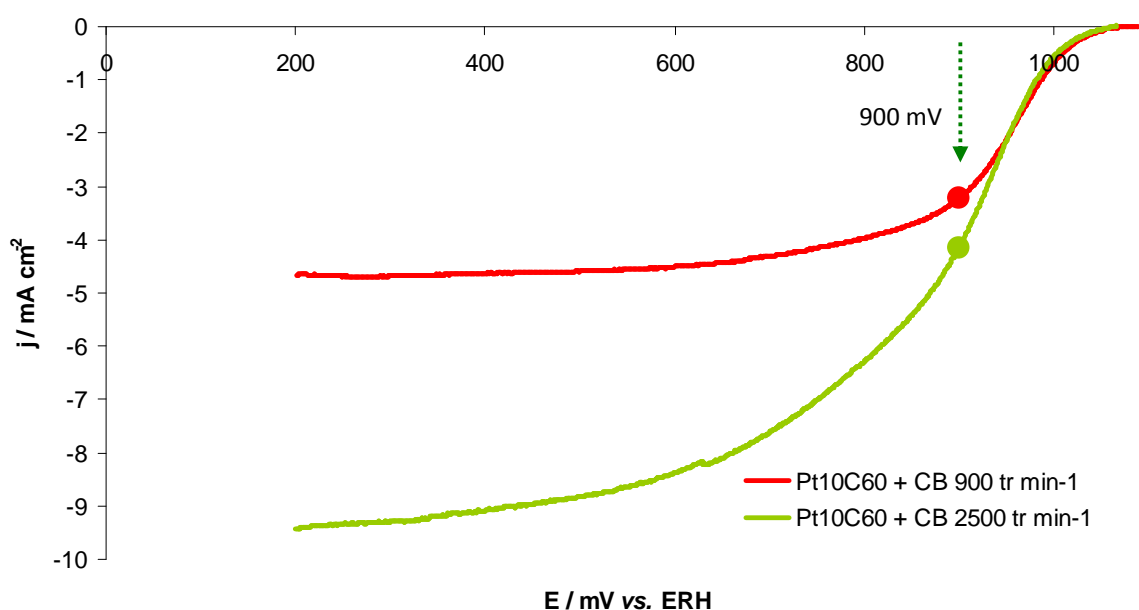


Figure 138 : comparaison des voltampérogrammes de réduction de l'oxygène sur le catalyseur $Pt_{10}C_{60}$ avec noir de carbone à deux vitesses de rotation ($2\ mV\ s^{-1}$, O_2 , $H_2SO_4\ 0,5\ M$, effet capacitif corrigé)

Résultats électrochimiques et discussion

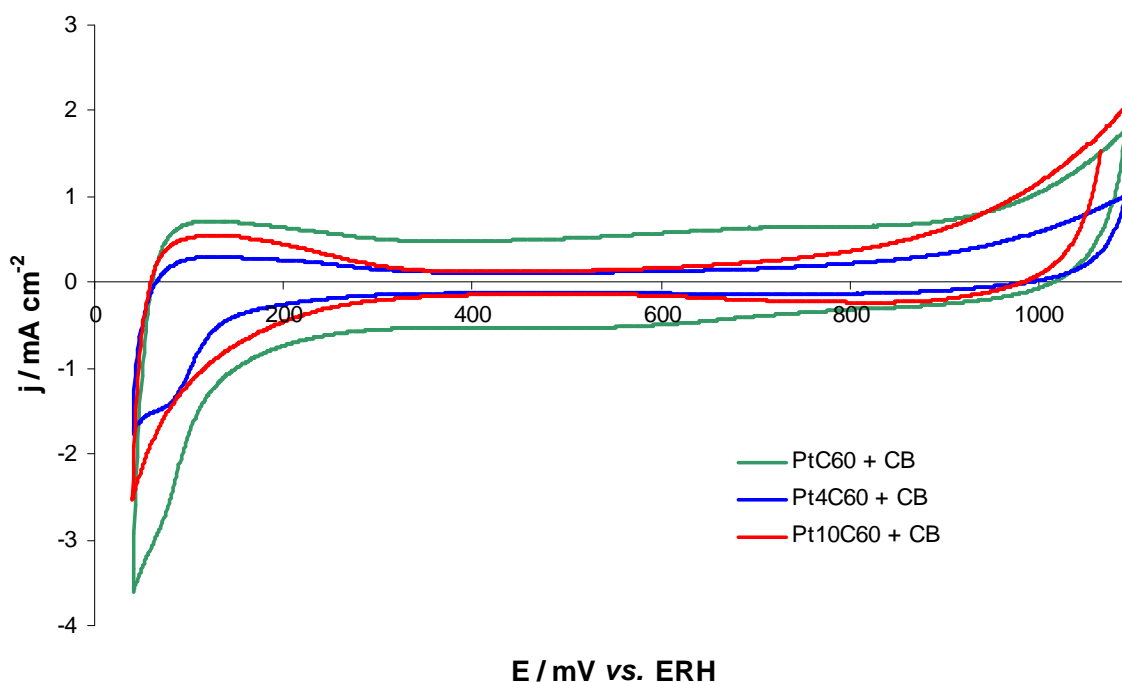


Figure 139 : voltampérommes sous azote des catalyseurs Pt_nC_{60} avec ajout de noir de carbone (100 tr min^{-1} , 20 mV s^{-1} , N_2 , $H_2SO_4 0,5 \text{ M}$)

L'ajout de noir de carbone modifie également la morphologie des voltampérommes sous azote, comme le montre la Figure 139. Les courbes de PtC_{60} et Pt_4C_{60} deviennent similaires à celle de $Pt_{10}C_{60}$ avec apparition d'un pic de désorption des H adsorbés et d'un courant d'oxydation plus important dans les hauts potentiels.

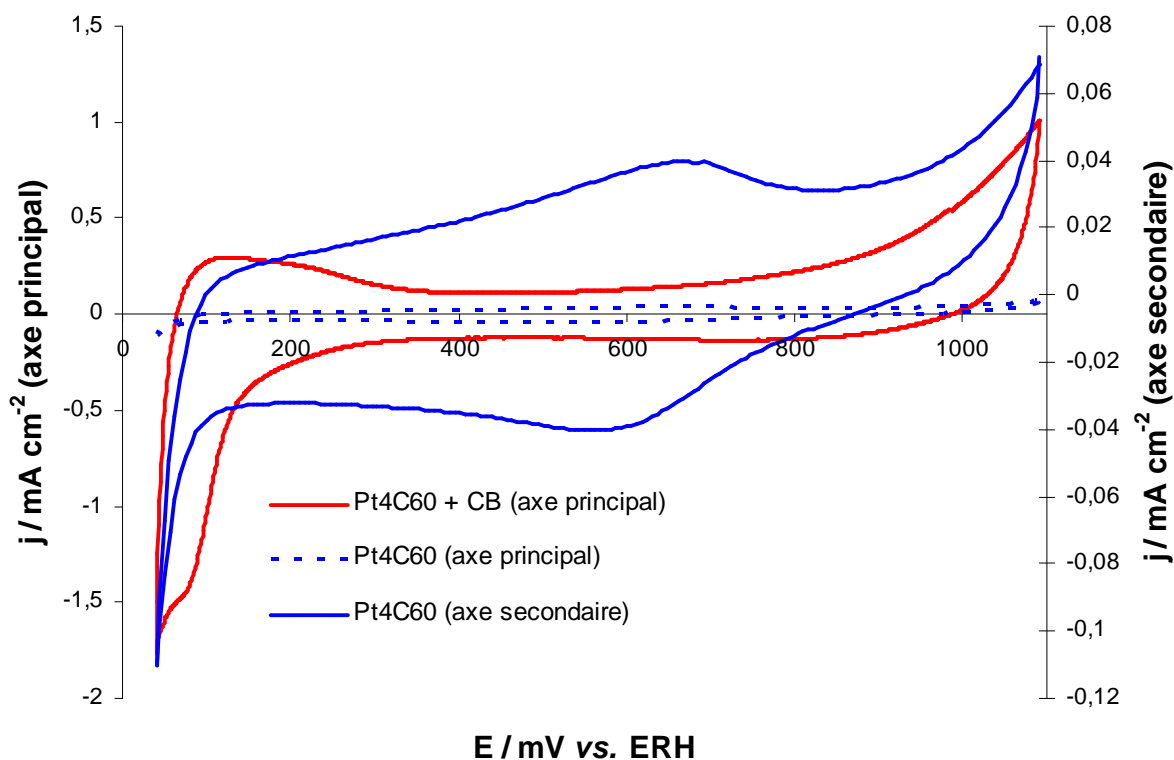


Figure 140 : comparaison des voltampérommes sous azote du catalyseur Pt_4C_{60} avec et sans noir de carbone (100 tr min^{-1} , 20 mV s^{-1} , N_2 , $H_2SO_4 0,5 \text{ M}$), le voltampéromme sans noir de carbone est représenté avec deux échelles de densité de courant

Sur la Figure 140, les voltampérogrammes obtenus sur l'échantillon Pt₄C₆₀ avec et sans noir de carbone sont comparés. Les courbes en bleu permettent de mettre en évidence l'augmentation importante de l'effet capacitif et de l'augmentation du courant d'oxydation dans les hauts potentiels. On note également l'apparition d'un pic de désorption des H adsorbés qui n'est pas observable sur Pt₄C₆₀ sans noir de carbone (cf. courbe bleue continue). Des effets similaires sont observés pour PtC₆₀.

En revanche, pour Pt₁₀C₆₀, il n'y a pas de différence de morphologie avec l'ajout de noir de carbone mais d'une manière générale, les courants mesurés sont systématiquement plus importants qu'en l'absence de noir de carbone (Figure 141).

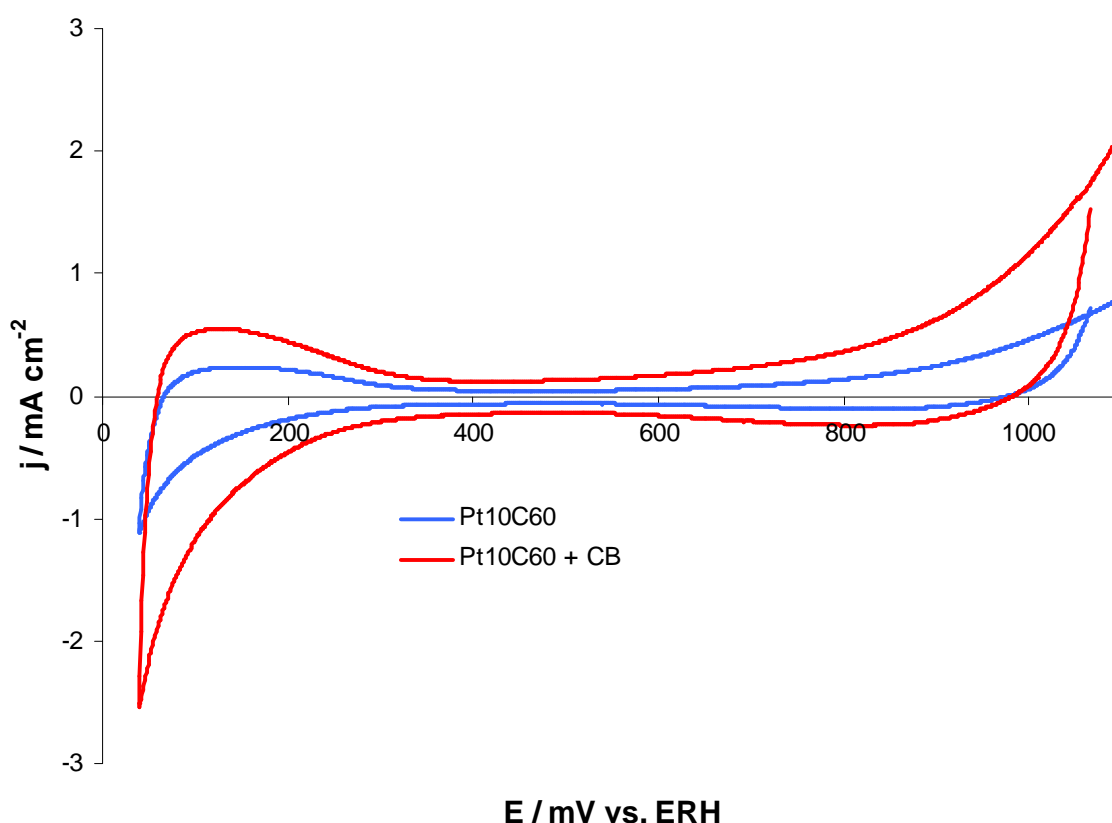


Figure 141 : comparaison des voltampérogrammes sous azote du catalyseur Pt₁₀C₆₀ avec et sans noir de carbone (100 tr min⁻¹, 20 mV s⁻¹, N₂, H₂SO₄ 0,5 M)

Avec l'ajout de noir de carbone Vulcan XC-72®, la surface active mesurée par Hupd passe de 6,8 mC cm⁻²_{géo} à 28,1 mC cm⁻²_{géo}, c'est-à-dire de 5,8 m² g⁻¹_{Pt} à 21,2 m² g⁻¹_{Pt}, soit une augmentation de 260 %. L'ajout de noir de carbone permet donc, en améliorant la conductivité électrique au sein de la couche active, d'améliorer fortement les performances électrochimiques.

Le noir de carbone étant connu pour réduire l'oxygène selon un mécanisme quasi uniquement à deux électrons¹⁰⁶, il est nécessaire de vérifier si l'ajout de noir de carbone aux catalyseurs Pt_nC₆₀ n'augmente pas la proportion de peroxyde d'hydrogène produit, ce qui serait à l'encontre du but recherché dans ce travail.

Résultats électrochimiques et discussion

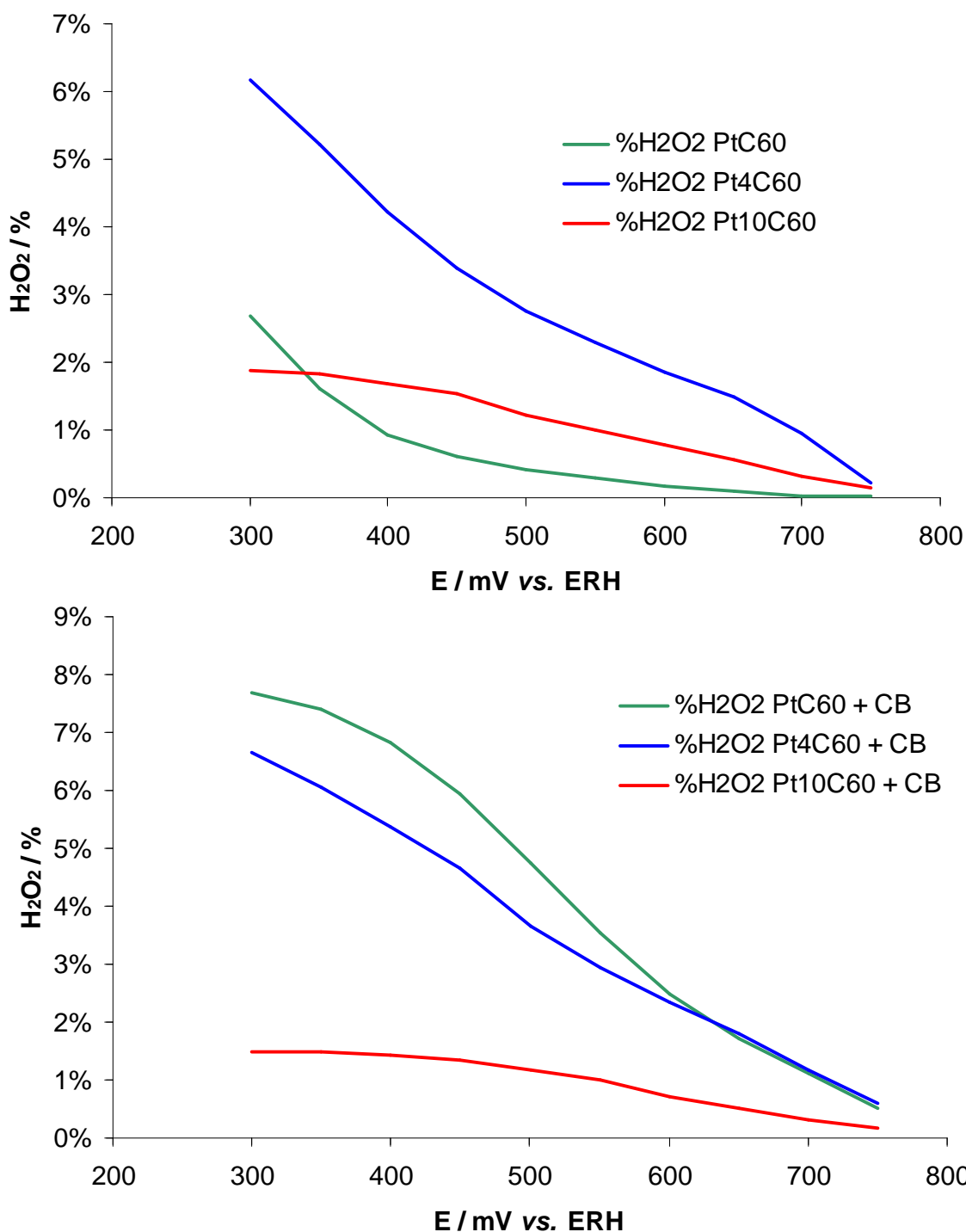


Figure 142 : production d'H₂O₂ lors de la réduction de l'oxygène sur les catalyseurs Pt_nC₆₀ avec et sans noir de carbone (900 tr min⁻¹, 2 mV s⁻¹, O₂, H₂SO₄ 0,5 M)

L'ajout de noir de carbone ne modifie pas la proportion d'eau oxygénée produite sur les catalyseurs Pt₄C₆₀ et Pt₁₀C₆₀. En revanche, sur le PtC₆₀, cette quantité augmente beaucoup, atteignant 8 % à 300 mV vs. ERH contre 3 % sans noir de carbone.

En valeur absolue, Figure 143, nous pouvons remarquer qu'il y a une nette augmentation de la quantité de peroxyde d'hydrogène produit sur PtC₆₀ et Pt₄C₆₀ avec l'ajout de noir de carbone. En revanche, sur Pt₁₀C₆₀, la production reste à peu près identique.

Résultats électrochimiques et discussion

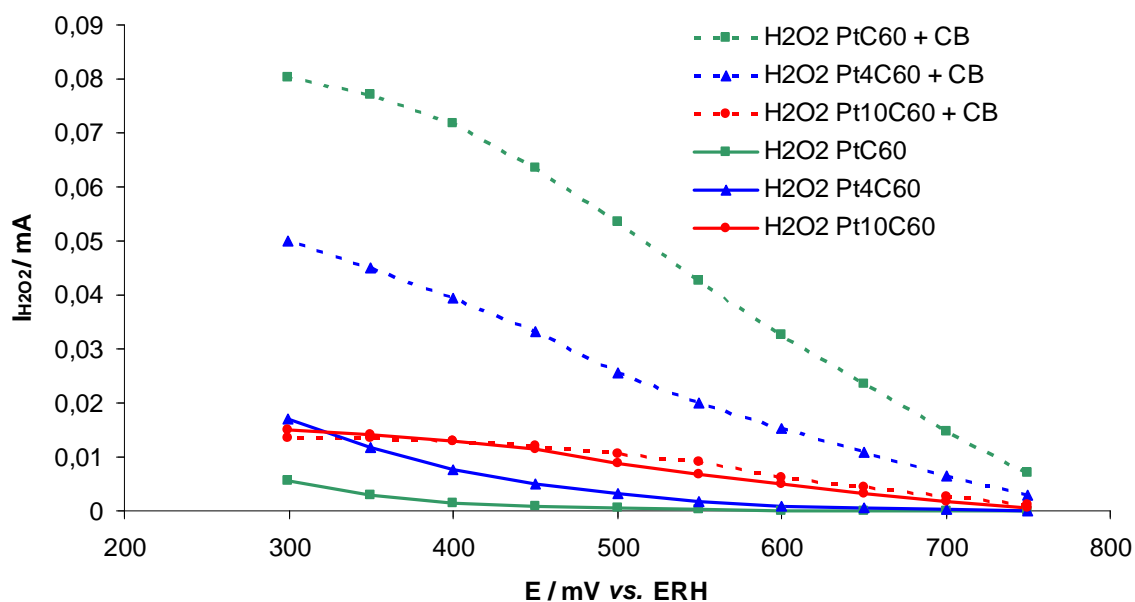


Figure 143 : évolution de la quantité absolue d' H_2O_2 produit en fonction du potentiel appliqué lors de la réduction de l'oxygène sur les catalyseurs Pt_nC₆₀ avec et sans noir de carbone (900 tr min^{-1} , 2 mV s^{-1} , O_2 , $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 0,5 M}$)

Notons que le peroxyde d'hydrogène produit lors de la réaction de réduction de l'oxygène peut être réduit en eau lorsqu'il rencontre un site catalytique actif. Ainsi, la quantité d'eau oxygénée est certainement inférieure dans une couche active de pile à combustible.

En conclusion, sur l'encre « classique » catalyseur - Nafion[®], nous avons pu noter un effet important de la stœchiométrie en platine sur les performances électrochimiques des catalyseurs Pt_nC₆₀. Un ajout de noir de carbone est nécessaire pour améliorer la conductivité électrique des couches catalytiques, et par conséquent, les performances. Avec cet ajout, la proportion de production de peroxyde d'hydrogène est constante. Dans cette étude, le catalyseur Pt₁₀C₆₀ + CB apparaît comme le catalyseur le plus prometteur à tous les niveaux.

Nous allons maintenant tester ces catalyseurs préparés dans une encre sans Nafion[®] ni noir de carbone, uniquement dispersés dans le toluène afin de caractériser les catalyseurs seuls.

4.1.1.2. Comparaison des catalyseurs en RDE en encre dans le toluène

L'utilisation d'une encre ne contenant que les catalyseurs Pt_nC₆₀ dispersés dans le toluène permet de réaliser un dépôt homogène et mécaniquement stable sur le disque de l'électrode tournante sans utiliser de Nafion[®]. Il est ainsi possible de ne caractériser les performances électrochimiques du matériau catalytique seul. Nous allons approfondir l'étude sur l'influence de stœchiométrie sur les performances en réduction de l'oxygène de ces composés. Le film déposé étant plus homogène qu'avec une encre classique, il est plus aisé de maîtriser le chargement. Tous les catalyseurs seront donc caractérisés à 50, 100 et 150 $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$. De plus, la bonne dispersion des composés dans le toluène permet de réaliser un dépôt avec le Pt₂C₆₀, ce qui n'a pas été possible avec une formulation classique.

Les courants de réduction de l'oxygène sont présentés sur la Figure 144 avec un chargement de $150 \mu\text{gPt cm}^{-2}$, pour les différents catalyseurs Pt_nC_{60} en encre dans le toluène :

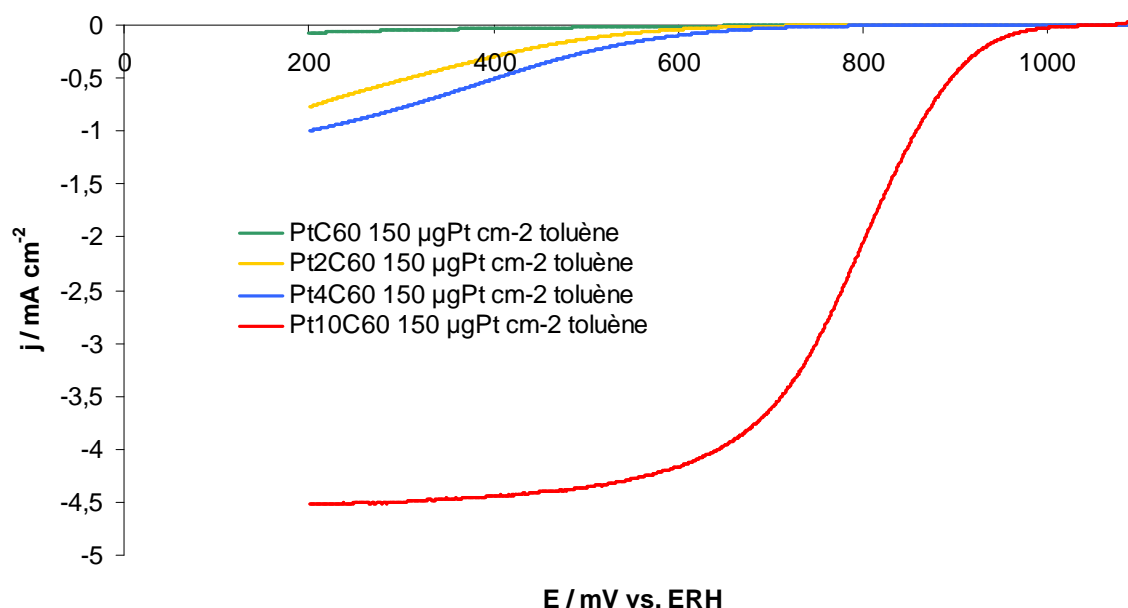


Figure 144 : courants de réduction de l'oxygène sur les catalyseurs Pt_nC_{60} en encre dans le toluène (2 mV s^{-1} , O_2 , H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$, effet capacitif corrigé)

Nous observons toujours la même hiérarchie des performances en fonction de la stœchiométrie. Les performances du catalyseur Pt_2C_{60} se situent entre celles de PtC_{60} et celles de Pt_4C_{60} pour ce chargement (nous verrons par la suite, Figure 145 et Figure 146, que ce n'est pas le cas pour des chargements plus faibles). A l'exception de $\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$, les catalyseurs ne permettent pas, malgré des potentiels en circuit ouvert élevés (cf. Tableau 19), de comparer la densité de courant à $0,9 \text{ V vs. ERH}$, nous allons donc les comparer ensemble à $0,6 \text{ V vs. ERH}$ et traiterons le cas de $\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$ à part.

Catalyseur	PtC_{60}	Pt_2C_{60}	Pt_4C_{60}	$\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$
OCV / mV vs. ERH	970	940	1020	1060

Tableau 19 : Potentiel en circuit ouvert mesuré sur les différents catalyseurs Pt_nC_{60} en encre dans le toluène pour un chargement de $150 \mu\text{gPt cm}^{-2}$

Les performances obtenues sur les différents échantillons (excepté pour $\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$, pour lequel la comparaison des performances en fonction du chargement sera effectuée à $0,9 \text{ V vs. ERH}$ car à $0,6 \text{ V}$, la densité de courant de réduction de l'oxygène mesurée sur ce catalyseur est limitée par la diffusion) sont rassemblées sur les Figure 145 et Figure 146.

Résultats électrochimiques et discussion

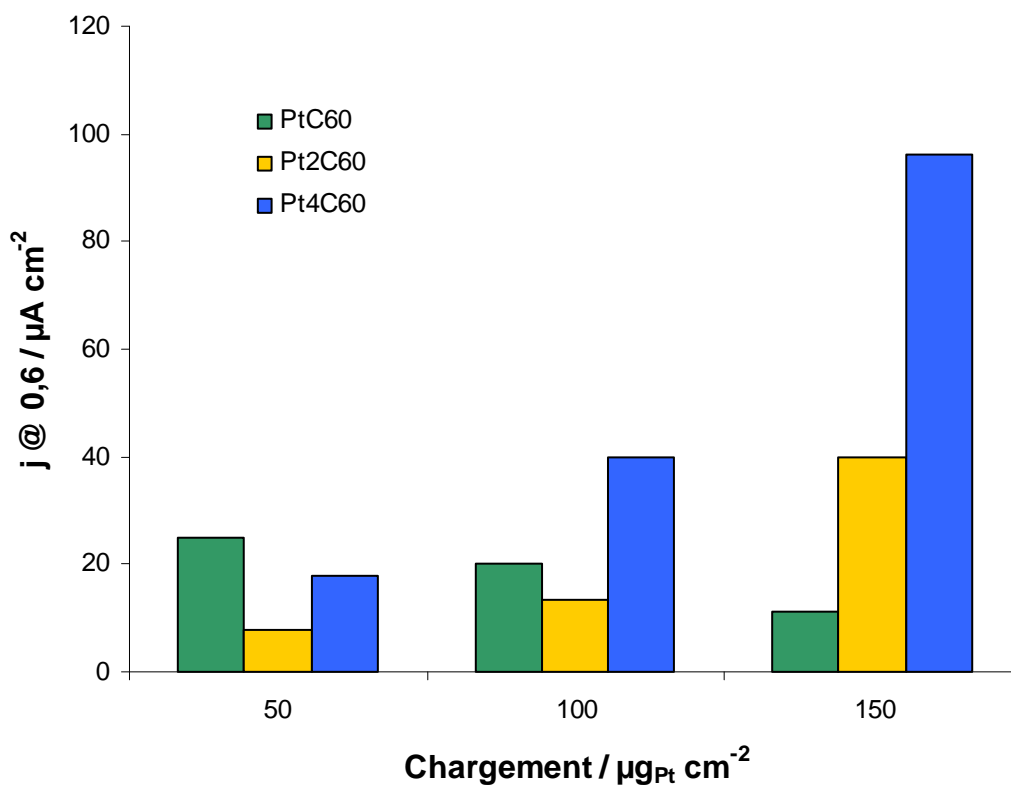


Figure 145 : densités de courant surfaciques à 0,6 V vs. ERH pour les catalyseurs PtC₆₀, Pt₂C₆₀ et Pt₄C₆₀, en creux dans le toluène, lors de la réduction de l'oxygène pour différents chargement (2 mV s^{-1} , O₂, H₂SO₄ 0,5 M, effet capacitif corrigé)

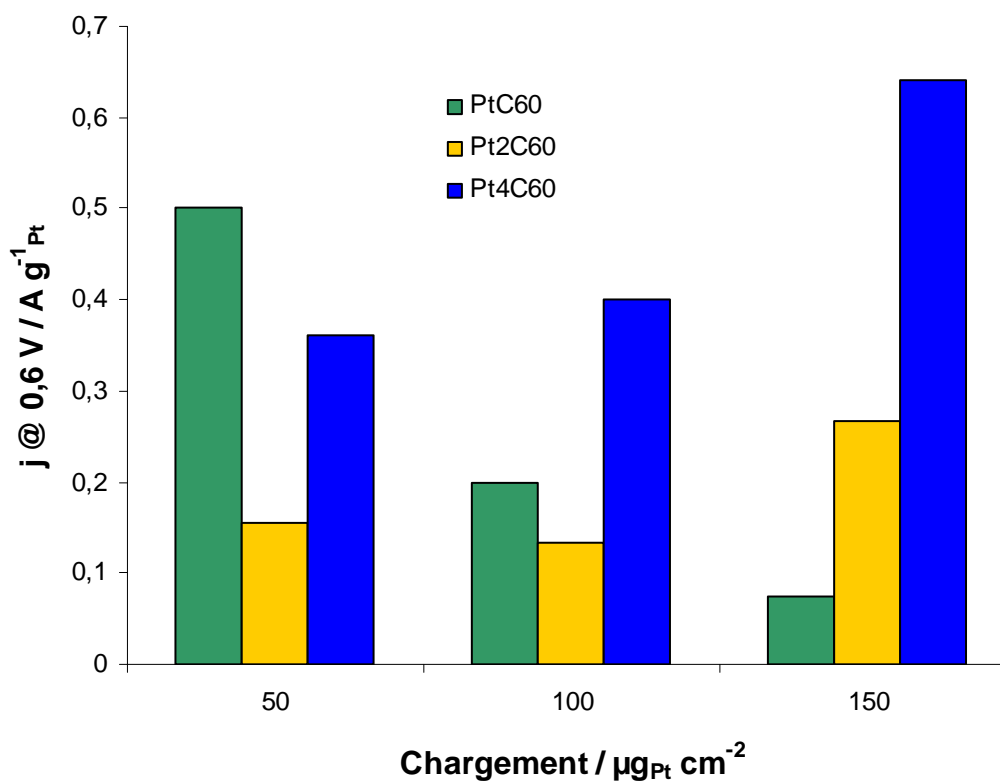


Figure 146 : densités de courant massiques à 0,6 V vs. ERH pour les catalyseurs PtC₆₀, Pt₂C₆₀ et Pt₄C₆₀, en creux dans le toluène, lors de la réduction de l'oxygène pour différents chargement (2 mV s^{-1} , O₂, H₂SO₄ 0,5 M, effet capacitif corrigé)

A $150 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$, la hiérarchie des performances est la même que celle de la stœchiométrie. Si l'on reporte la densité de courant massique en fonction de la stœchiométrie réelle des catalyseurs (cf. Figure 147), nous constatons une relation affine entre les deux avec un très bon coefficient de corrélation ($R^2 = 0,9997$). Nous pouvons en déduire qu'il existe, à chargement de platine égal, une relation affine entre la stœchiométrie des composés et leur performance.

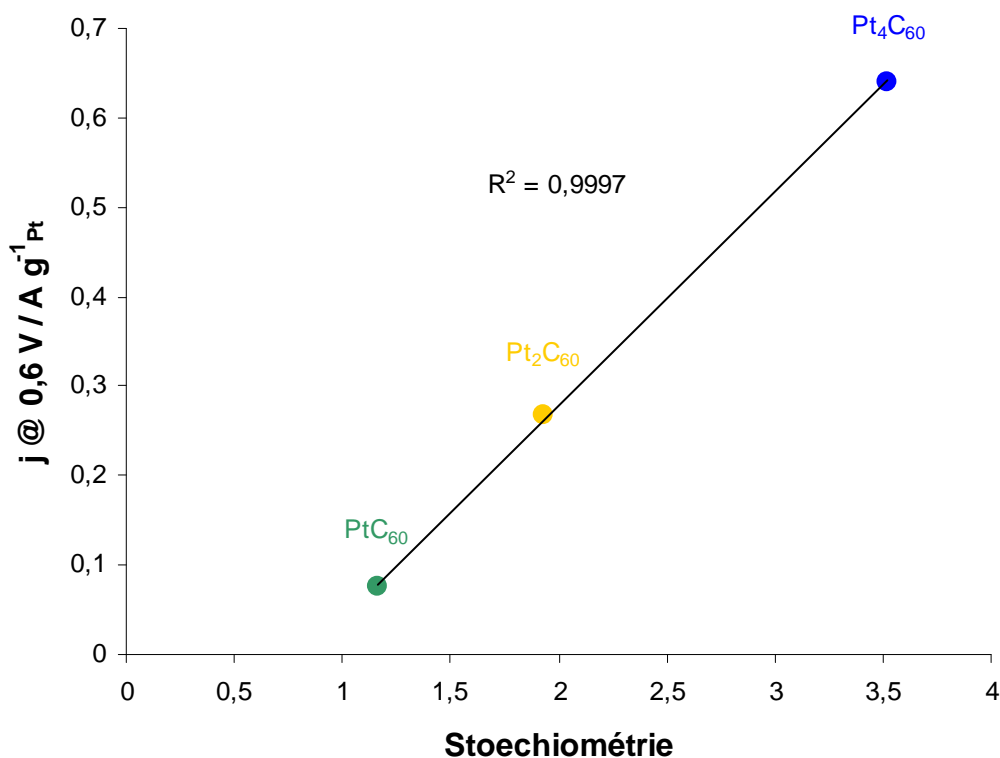


Figure 147 : relation entre la densité de courant massique à 0,6 V vs. ERH et la stœchiométrie réelle des composés PtC₆₀, Pt₂C₆₀ et Pt₄C₆₀ en encre dans le toluène à $150 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ (2 mV s^{-1} , O₂, H₂SO₄ 0,5 M, effet capacitif corrigé)

Néanmoins, il en va différemment pour les chargements plus faibles. En effet, dans ces cas là, Pt₂C₆₀ présente les performances les plus faibles. A $50 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$, PtC₆₀ présente même une densité de courant surfacique et massique plus importante que Pt₄C₆₀.

Le comportement en fonction du chargement diffère selon la stœchiométrie. Dans le cas de Pt₄C₆₀, la densité de courant massique augmente lorsque le chargement augmente alors que, dans le cas de PtC₆₀, la densité de courant massique diminue.

Pour Pt₁₀C₆₀, les mesures effectuées à 0,9 V vs. EHR sont rapportées sur la Figure 148. Comme pour Pt₄C₆₀, on observe une augmentation de la densité de courant massique en fonction du chargement. Nous avons également fait le test avec un chargement de $200 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$. Il y a alors une augmentation très importante de la densité de courant par rapport au chargement de $150 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$. Le dépôt du film devenant compliqué, avec l'encre dans le toluène, pour des chargements plus importants, nous n'avons pas poursuivi l'expérience avec un chargement encore plus élevé.

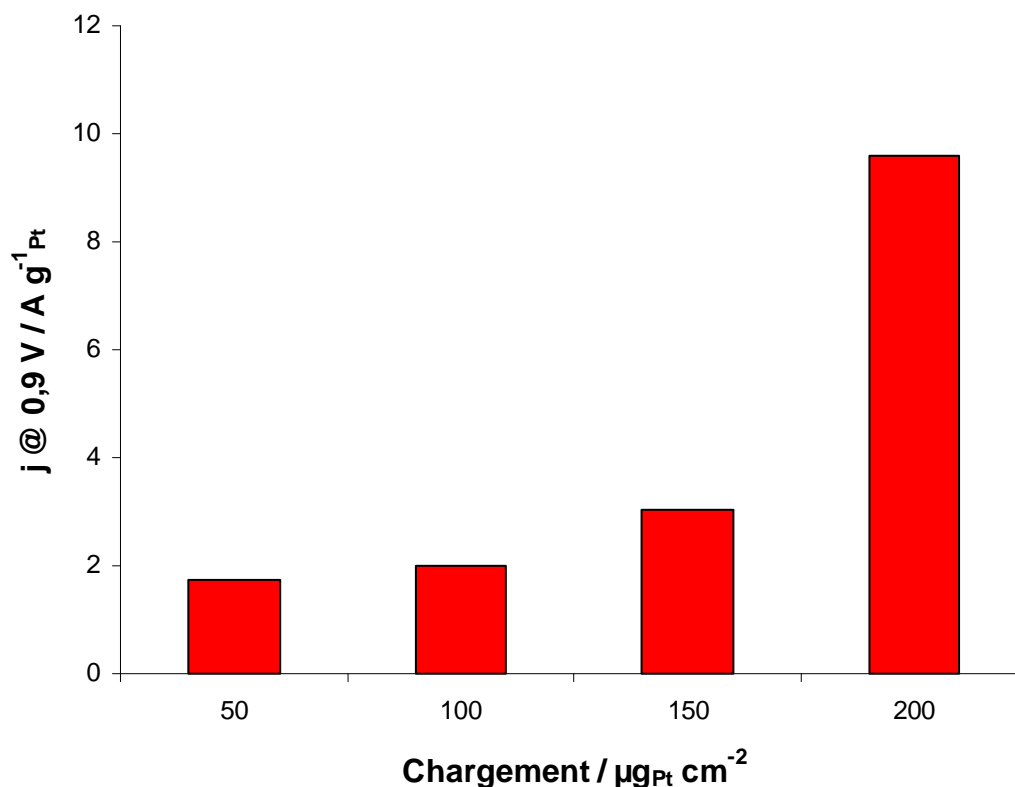
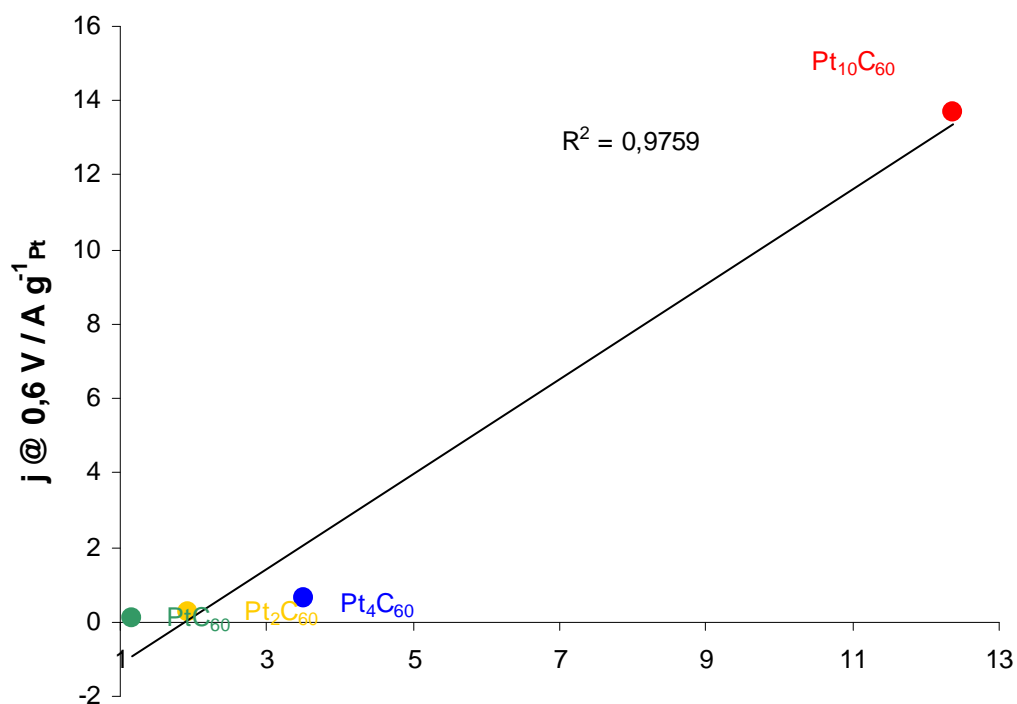


Figure 148 : densités de courant massiques à 0,9 V vs. ERH pour le catalyseur $\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$ en encre dans le toluène, lors de la réduction de l'oxygène pour différents chargement (2 mV s^{-1} , O_2 , H_2SO_4 0,5 M, effet capacitif corrigé)

Malgré le fait qu'à 0,6 V vs. ERH, la densité de courant mesurée sur $\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$ est limitée par la diffusion (cf. Figure 144), nous avons vérifié si la relation visible sur la Figure 147 était toujours valable. La Figure 149 présente les densités de courant mesurées à 0,9 V vs. ERH pour l'ensemble des échantillons. La valeur mesurée sur $\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$ se détache nettement des autres.

Nous pouvons cependant faire remarquer au lecteur qu'à 0,6 V, nous nous situons dans la zone d'activation des catalyseurs PtC_{60} à Pt_4C_{60} . Ce qui est loin d'être le cas pour $\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$. Par soucis de cohérence, nous avons décidé de comparer les densités de courant mesurées à un potentiel correspondant à un écart de tension de 150 mV par rapport au potentiel à partir duquel la réduction de l'oxygène devient notable. Nous constatons alors sur la Figure 150 que nous obtenons de nouveau une relation affine entre la densité de courant massique, dans la partie activation, et la stœchiométrie réelle du catalyseur. Cette fonction est proche de celle obtenue Figure 147.

Résultats électrochimiques et discussion



Stoichiométrie

Figure 149 : mise en relation de la densité de courant massique à 0,6 V vs. ERH avec la stœchiométrie réelle des composés Pt_nC₆₀ en encre dans le toluène à 150 μg_{Pt} cm⁻² (2 mV s⁻¹, O₂, H₂SO₄ 0,5 M, effet capacitif corrigé)

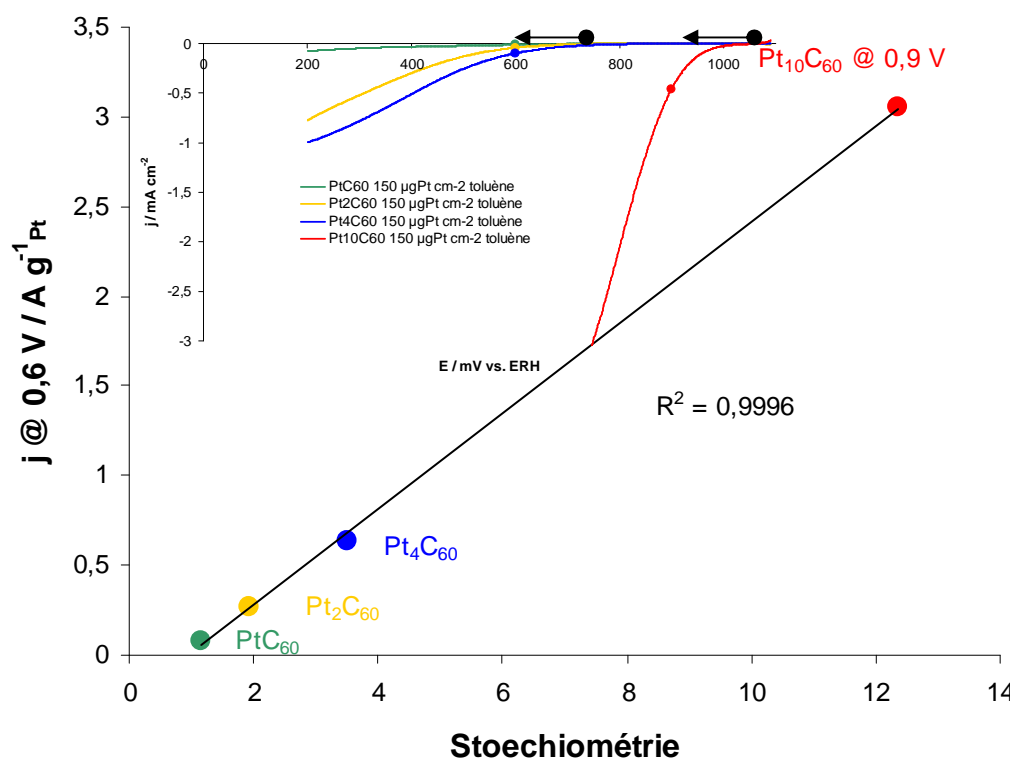


Figure 150 : mise en relation de la densité de courant massique dans la partie activation avec la stœchiométrie réelle des composés Pt_nC₆₀ en encre dans le toluène à 150 μg_{Pt} cm⁻² (2 mV s⁻¹, O₂, H₂SO₄ 0,5 M, effet capacitif corrigé)

Nous avons également établi cette relation en mesurant le potentiel correspondant au tout début de la partie activation du catalyseur. Ce point a été arbitrairement fixé au potentiel mesuré à une densité de courant de réduction de l'oxygène de $5 \mu\text{A cm}^{-2}$. Nous obtenons également sur la Figure 151 une relation affine entre le potentiel de début de réduction de l'oxygène et la stœchiométrie en platine.

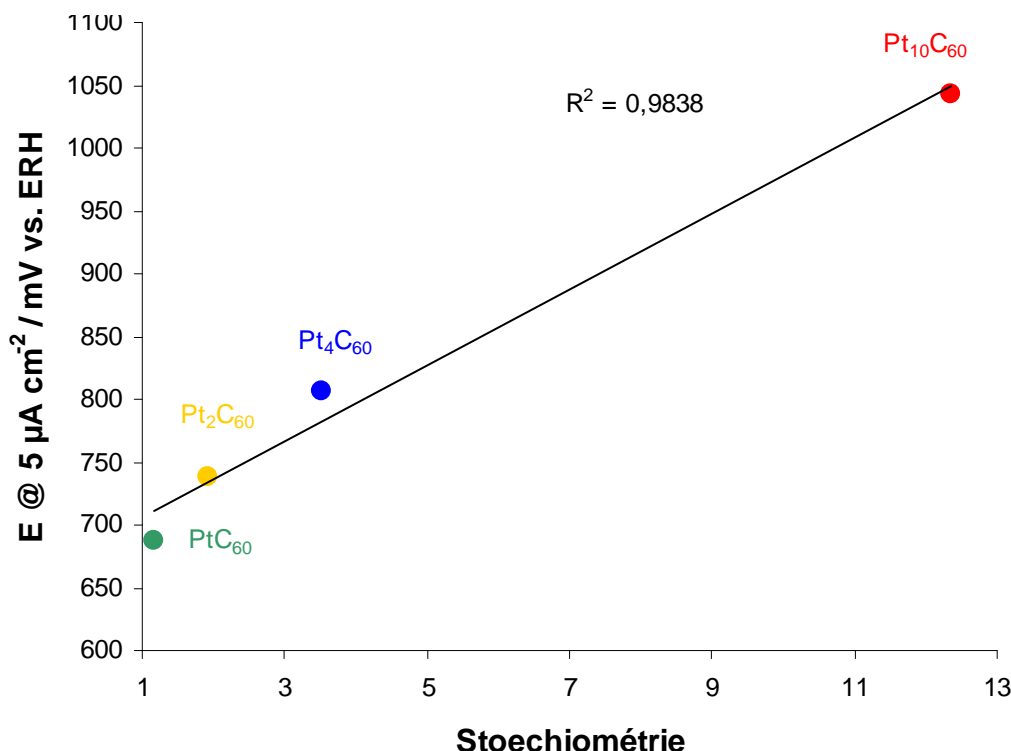


Figure 151 : mise en relation du potentiel du début de la partie activation avec la stœchiométrie réelle des composés Pt_nC_{60} en encre dans le toluène à $150 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ (2 mV s^{-1} , O_2 , H_2SO_4 0,5 M, effet capacitif corrigé)

Nous avons pu mettre en évidence qu'à chargement de platine égal, les performances en réduction de l'oxygène des catalyseurs Pt_nC_{60} augmentent en fonction de la stœchiométrie. De plus, nous avons pu constater que cette relation était affine si l'on mesure la densité de courant dans la partie activation du catalyseur.

Nous allons maintenant caractériser ces catalyseurs en demi-pile, ce qui permettra de comparer les surfaces électroactives mesurées par Hupd et par CO-stripping.

4.1.1.3. Tests en demi-pile et adsorption du CO

Les catalyseurs Pt_nC_{60} testés précédemment sur électrode tournante ont été déposés sur une couche de diffusion gazeuse, puis assemblés avec une membrane Nafion® pour obtenir des échantillons de demi-piles. L'intérêt de la demi-pile est ici de mesurer la surface active des échantillons par deux méthodes, Hupd et adsorption du monoxyde de carbone. Nous étudierons l'influence de la stœchiométrie de ces catalyseurs sur la surface active. Nous avons vu dans le paragraphe 4.1.1.1 que l'ajout de noir de carbone était nécessaire pour améliorer les performances, nous testerons donc tous les catalyseurs avec un ajout de 25 % de Vulcan XC-72®.

Résultats électrochimiques et discussion

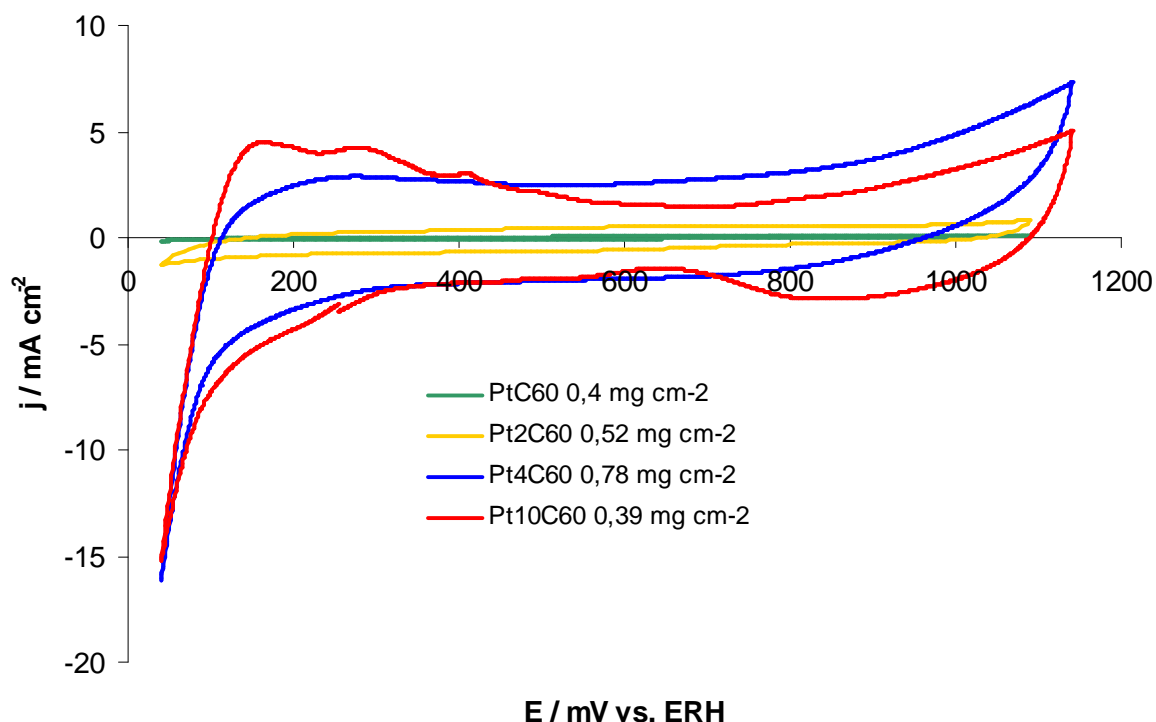


Figure 152 : voltampérométrie sous azote des catalyseurs Pt_nC_{60} en demi-pile (20 mV s^{-1} , N_2 , H_2SO_4 0,5 M)

Les voltampérométries obtenues sous azote et présentées en Figure 152, mettent en évidence des différences importantes au niveau des effets capacitifs liés aux catalyseurs. Plus la stoechiométrie est importante, plus cet effet est important. Comme le chargement joue un rôle non-négligeable, nous avons tracé ces voltampérométries en les corrigeant du chargement en platine (Figure 153).

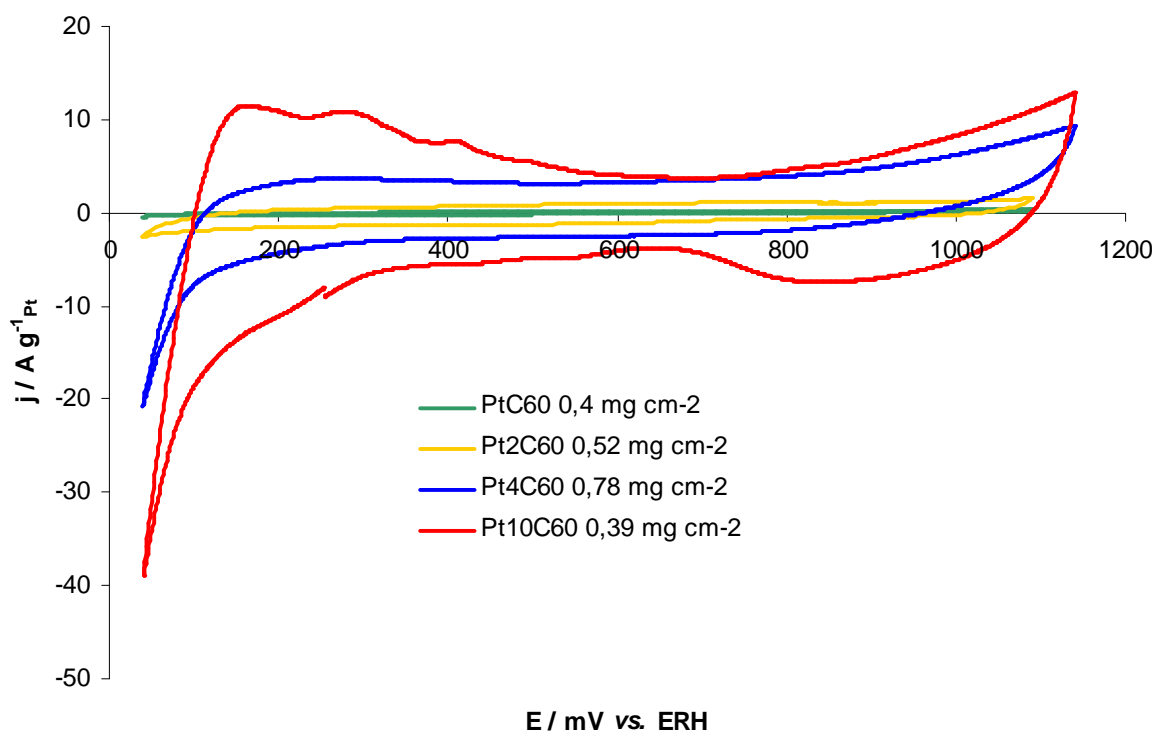


Figure 153 : évolution de la densité de courant massique au cours des cycles voltampérométriques sous azote des catalyseurs Pt_nC_{60} en demi-pile (20 mV s^{-1} , N_2 , H_2SO_4 0,5 M, chargement corrigé)

Nous vérifions bien une augmentation de l'effet capacitif en fonction de la stœchiométrie, le catalyseur Pt₁₀C₆₀ présentant l'effet capacitif le plus important.

Tout comme en électrode tournante, les catalyseurs présentent des pics H_{upd} différents selon la stœchiométrie du composé. Ainsi, pour PtC₆₀, il n'y a pas de pic observable. De Pt₂C₆₀ à Pt₁₀C₆₀, nous observons une forte augmentation du courant de désorption des H adsorbés en fonction de la stœchiométrie. Pour Pt₁₀C₆₀, le courant de désorption des H adsorbés laisse apparaître trois pics distincts bien définis, comme c'est le cas pour les catalyseurs Pt/C usuels^{107,108}. Ces pics sont généralement attribués à différentes énergies de liaison des H adsorbés sur le platine. C'est notamment le cas lorsque les surfaces des échantillons étudiés présentent des plans cristallographiques dont les orientations sont bien définies.

La désorption du monoxyde de carbone fait également apparaître un comportement évoluant très fortement avec la stœchiométrie. Seules les courbes des deux échantillons extrêmes PtC₆₀ et Pt₁₀C₆₀ sont présentées, séparément pour des raisons de lisibilité.

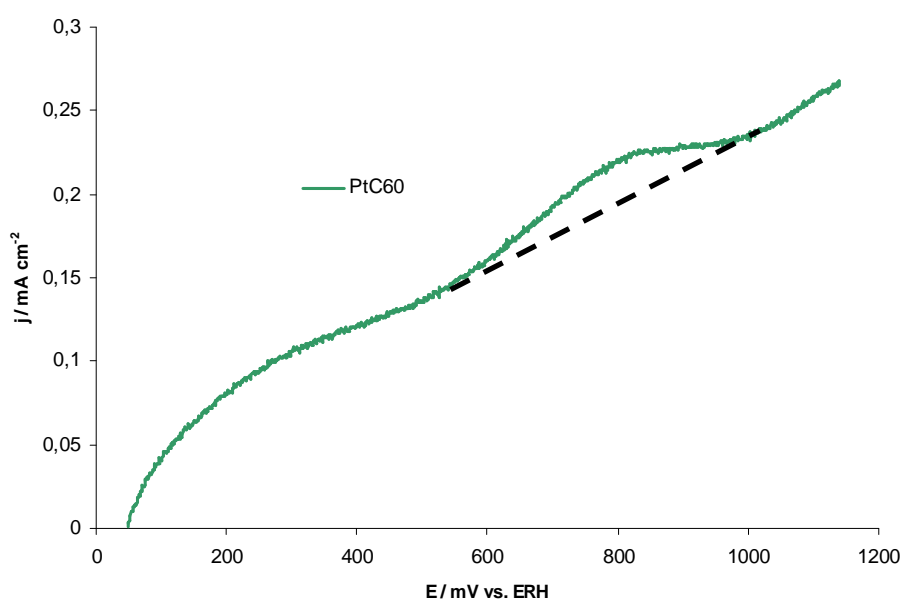


Figure 154 : Courant d'oxydation mesuré au cours du balayage en potentiel sous azote après CO-stripping du catalyseur PtC₆₀ en demi-pile (20 mV s^{-1} , N_2 , H_2SO_4 0,5 M)

Résultats électrochimiques et discussion

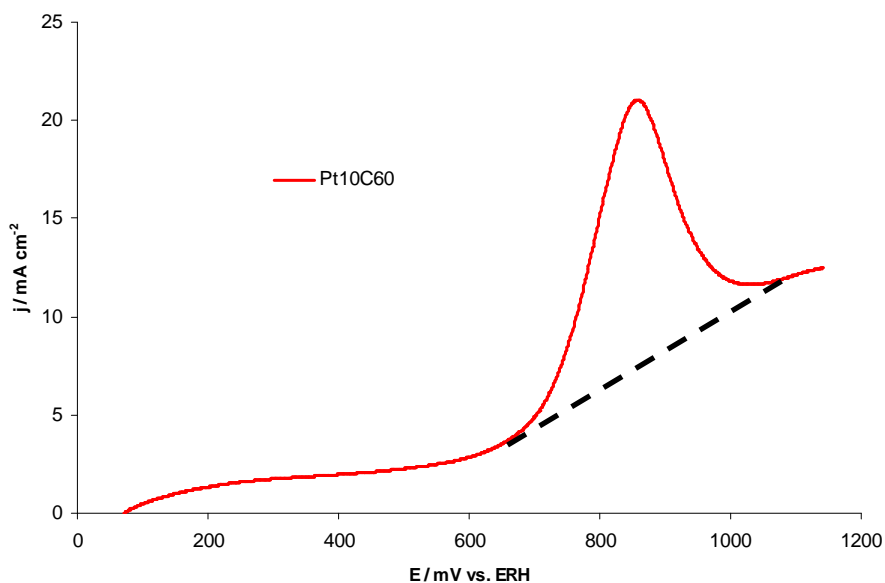


Figure 155 : Courant d'oxydation mesuré au cours du balayage en potentiel sous azote après CO-stripping du catalyseur PtC₆₀ en demi-pile (20 mV s⁻¹, N₂, H₂SO₄ 0,5 M)

Sur les deux graphes, Figure 154 et Figure 155, nous pouvons constater la présence de pics d'oxydation du CO adsorbé très visibles. Ces pics sont d'autant plus importants que la stœchiométrie du catalyseur l'est. Ils augmentent avec la même tendance que celui de Hupd en fonction de la stœchiométrie.

Nous avons calculé les surfaces actives massiques mesurées par Hupd et par désorption de CO pour les quatre catalyseurs et les avons comparées (cf. Figure 156, les valeurs faibles sont indiquées).

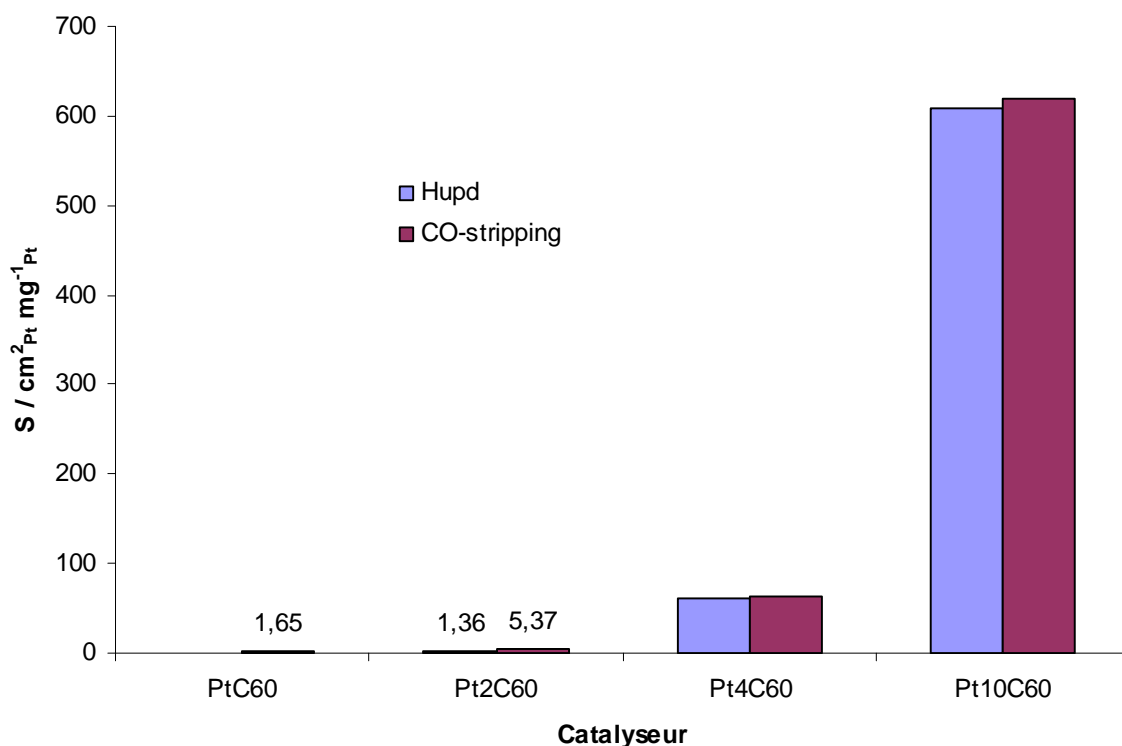


Figure 156 : surfaces actives massiques mesurées par Hupd et CO-stripping pour les catalyseurs Pt_nC₆₀ en demi-pile (20 mV s⁻¹, N₂, H₂SO₄ 0,5 M)

Nous constatons dans les deux cas une augmentation importante de la surface active massique en fonction de la stœchiométrie. A l'exception PtC₆₀ et Pt₂C₆₀ pour lesquels la valeur de la surface active est difficile à mesurer en Hupd, nous constatons que les deux techniques donnent les mêmes résultats. Ceci indique qu'il n'y a pas de déséquilibre important entre la percolation protonique (mesure Hupd) et l'accès au gaz (mesure par oxydation du CO adsorbé) qui pourrait être causé par un défaut ou un excès de Nafion® dans la couche active.

Nous avons également comparé les surfaces actives massiques mesurées par rapport à la stœchiométrie réelle (Figure 157).

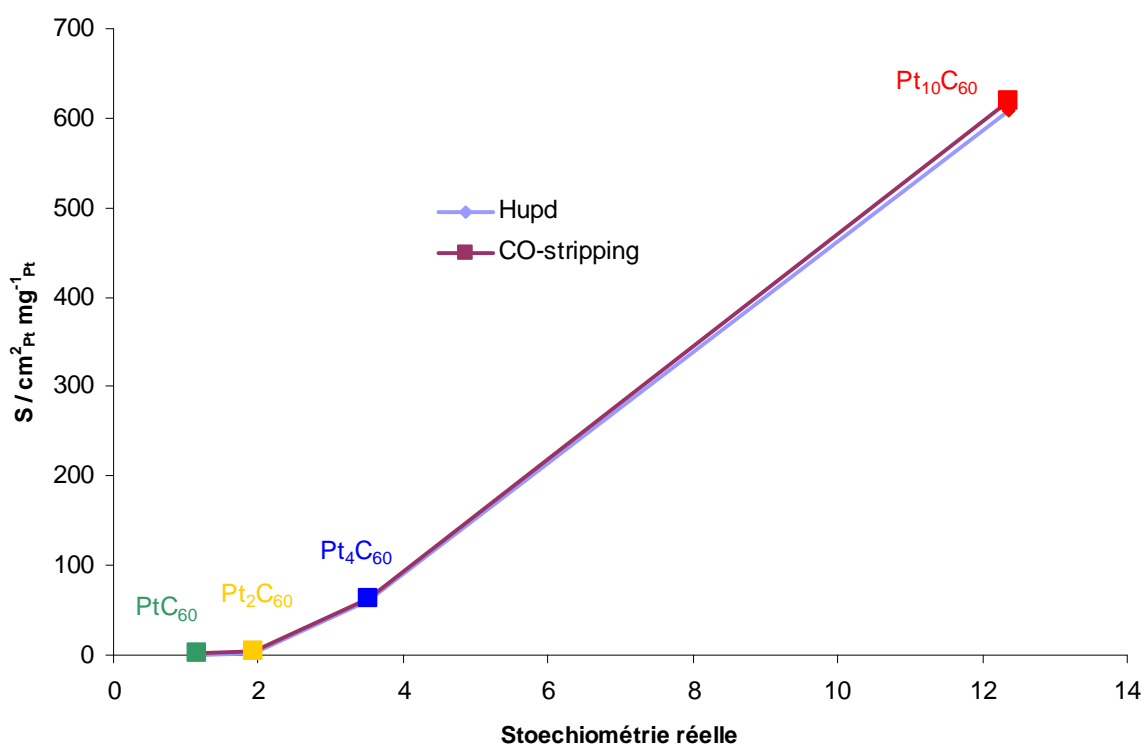


Figure 157 : surfaces actives massiques mesurées par Hupd et CO-stripping pour les catalyseurs Pt_nC₆₀ en demi-pile en fonction de la stœchiométrie réelle (20 mV s⁻¹, N₂, H₂SO₄ 0,5 M)

Dans le cas de la surface active, contrairement à la réduction de l'oxygène, la relation avec la stœchiométrie réelle des catalyseurs Pt_nC₆₀ n'est pas linéaire.

Nous avons également mesuré le temps nécessaire pour empoisonner les catalyseurs par adsorption de CO. La durée prise en compte a été relevée à stabilisation de la valeur de la densité de courant. Cette valeur de courant stabilisé correspond à un état quasi stationnaire pour lequel une fraction plus ou moins importante des sites actifs du platine (vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène) est bloquée. La durée a été corrigée du chargement en platine et comparée pour chaque catalyseur (Figure 158). Nous avons également reporté la fraction estimée de sites bloqués.

Résultats électrochimiques et discussion

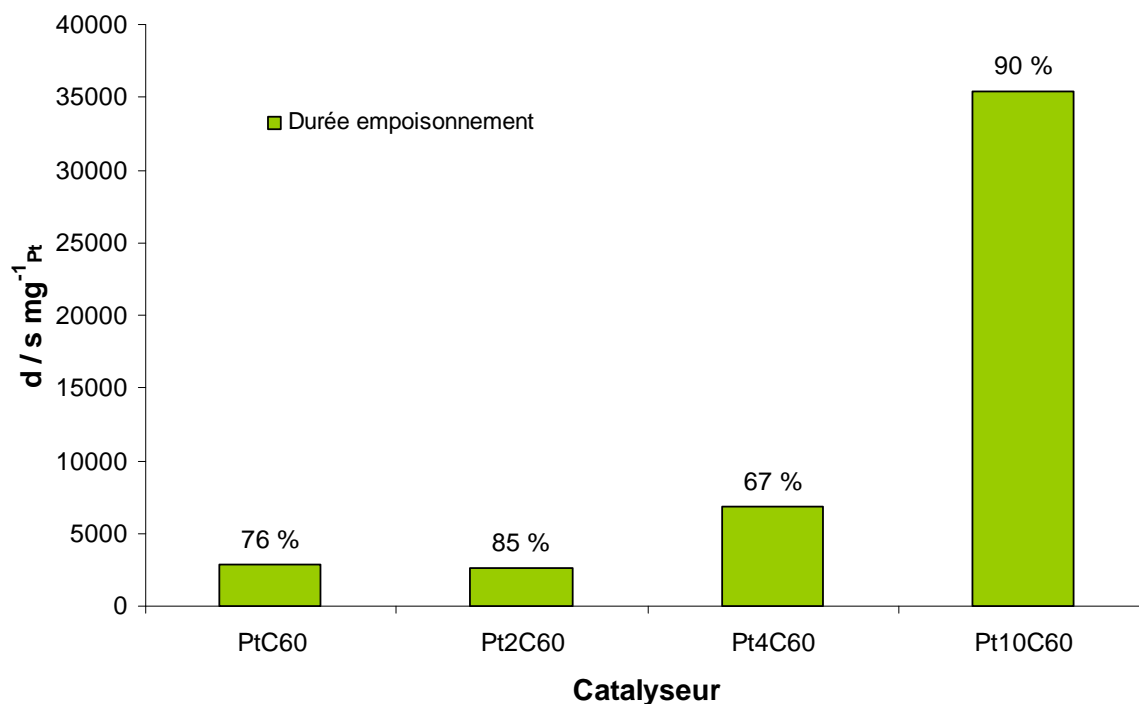


Figure 158 : durée d'empoisonnement des différents catalyseurs Pt_nC_{60} mesurée lors du CO-stripping en demi-pile (H_2 -CO 50 ppm, H_2SO_4 0,5 M, chargement corrigé, proportion de sites actifs bloqués indiquée)

Comme pour les mesures précédentes, la stœchiométrie a un effet important sur la durée nécessaire pour empoisonner le catalyseur. Nous avons tracé la durée d'empoisonnement en fonction de la stœchiométrie réelle des catalyseurs Pt_2C_{60} à $Pt_{10}C_{60}$ (Figure 159). Il apparaît alors une relation affine liant la durée massique d'empoisonnement à la stœchiométrie du catalyseur.

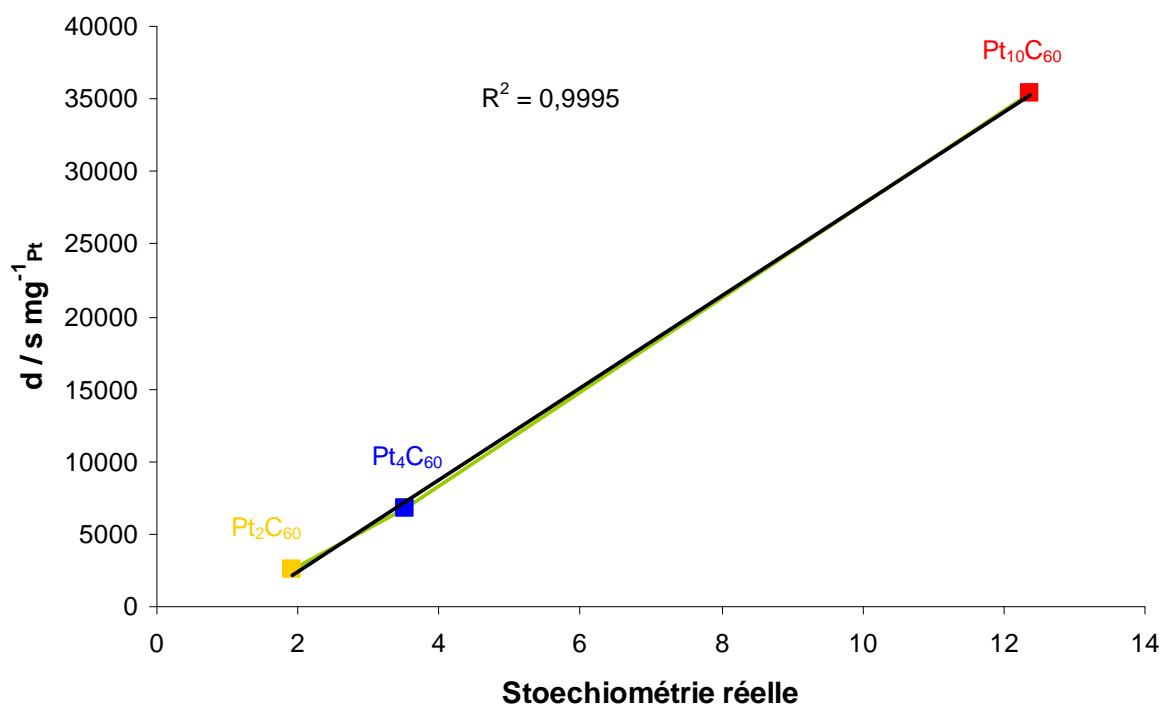
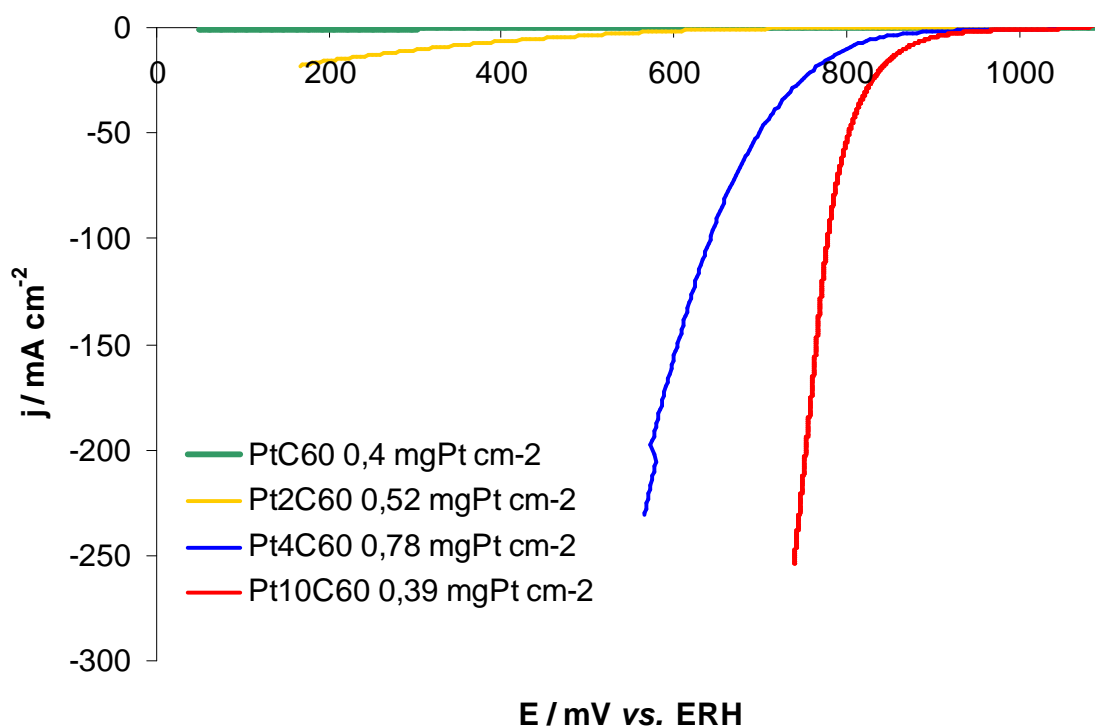


Figure 159 : durée d'empoisonnement des catalyseurs Pt_2C_{60} à $Pt_{10}C_{60}$ mesurée lors de l'adsorption du CO en demi-pile en fonction de la stœchiométrie réelle (H_2 -CO 50 ppm, H_2SO_4 0,5 M)

Résultats électrochimiques et discussion

Nous avons également étudié la réaction de réduction de l'oxygène pour les catalyseurs Pt_nC_{60} en demi-pile. Nous allons les comparer aux résultats obtenus en électrode tournante.



La hiérarchie des performances est toujours celle des stœchiométries et on observe une importante différence de performance entre PtC_{60} et Pt_2C_{60} d'un côté et Pt_4C_{60} et $Pt_{10}C_{60}$ de l'autre côté. Ces deux derniers catalyseurs étant les plus intéressants, nous les testerons en pile, côté cathode.

Résultats électrochimiques et discussion

Enfin, nous avons caractérisé les catalyseurs vis-à-vis des réactions d'oxydation de l'hydrogène (HOR) et de production d'hydrogène (HER).

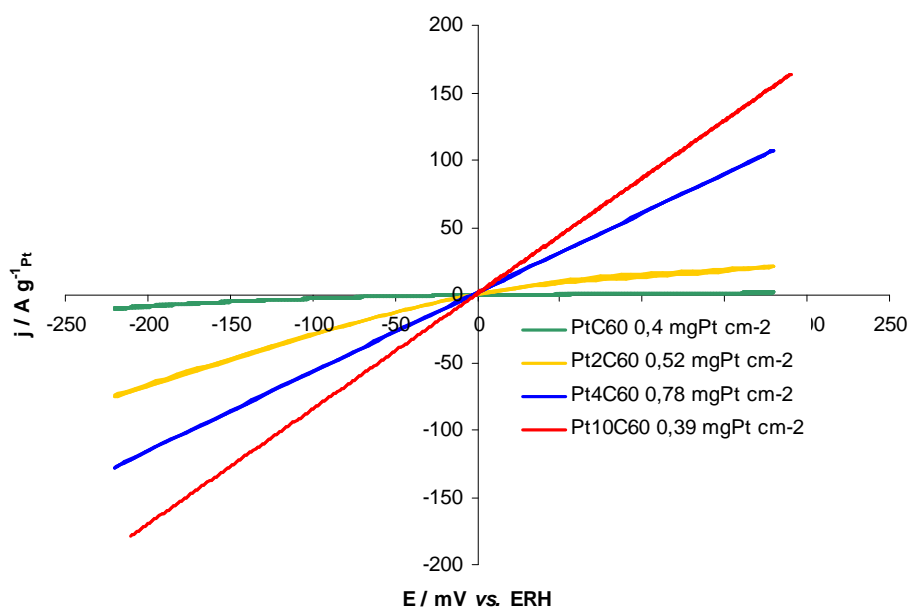


Figure 161 : courants d'oxydation et de réduction de l'hydrogène sur les catalyseurs Pt_nC_{60} (20 mV s^{-1} , O_2 , H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$, chargement corrigé)

Sur PtC_{60} et Pt_2C_{60} , l'oxydation de l'hydrogène et la réduction du proton ne forment pas une droite. Les mesures de résistance de polarisation à 200 mV vs. ERH pour l'oxydation de l'hydrogène sont reportées dans le Tableau 20. Des valeurs très importantes ont été mesurées pour PtC_{60} et Pt_2C_{60} , ce qui n'est pas le cas pour Pt_4C_{60} et $Pt_{10}C_{60}$. Contrairement aux deux plus faibles stœchiométries, ces deux catalyseurs peuvent être utilisés en anode. Néanmoins, aucun test en pile complète ne sera effectué dans cette configuration.

Catalyseur	R_{pol} / Ω
PtC_{60}	539,8
Pt_2C_{60}	19,2
Pt_4C_{60}	4,3
$Pt_{10}C_{60}$	3,9

Tableau 20 : valeurs de la résistance de polarisation mesurée pour chaque catalyseur lors de l'oxydation de l'hydrogène à 200 mV vs. EHR

Avec la demi-pile, nous pouvons confirmer les résultats obtenus sur RRDE, à savoir qu'il existe une hiérarchie des performances en fonction de la stœchiométrie que l'on retrouve aussi bien en ce qui concerne la réaction de réduction de l'oxygène que la surface active et la tolérance à l'empoisonnement au CO. Les deux meilleurs catalyseurs, Pt_4C_{60} et $Pt_{10}C_{60}$ ont été testés en pile, à la cathode.

4.1.1.4. Tests en pile de Pt₄C₆₀ et Pt₁₀C₆₀

Pour les tests en pile, les catalyseurs Pt₄C₆₀ et Pt₁₀C₆₀, avec ajout de noir de carbone, ont été déposés à la cathode sur une couche de diffusion SGL 24-BC®. L'anode utilisée est une électrode du laboratoire composée de Pt/C Tanaka® 46 % déposée sur le même type de couche de diffusion. Les deux électrodes ont été assemblées à chaud avec une membrane Nafion® NRE 212 CS pour Pt₄C₆₀ et NRE 211 CS pour Pt₁₀C₆₀. La raison de ce changement de membrane est que les tests ont été effectués à deux moments différents de ce travail. Au début le Nafion® 212 a été utilisé. Ensuite, pour être comparé avec les AME fabriqué dans laboratoire pour différents projets, le Pt₁₀C₆₀ a été testé avec du Nafion® 211. La différence entre ces deux membranes est l'épaisseur, la NRE 212 est deux fois plus épaisse que la 211. Néanmoins, la différence de performance due à la membrane n'est pas très importante, et sera négligeable en comparaison des différences de performance dues aux catalyseurs.

Le premier test est réalisé sous oxygène à l'issue du conditionnement et les courbes de polarisation suivantes sont obtenues :

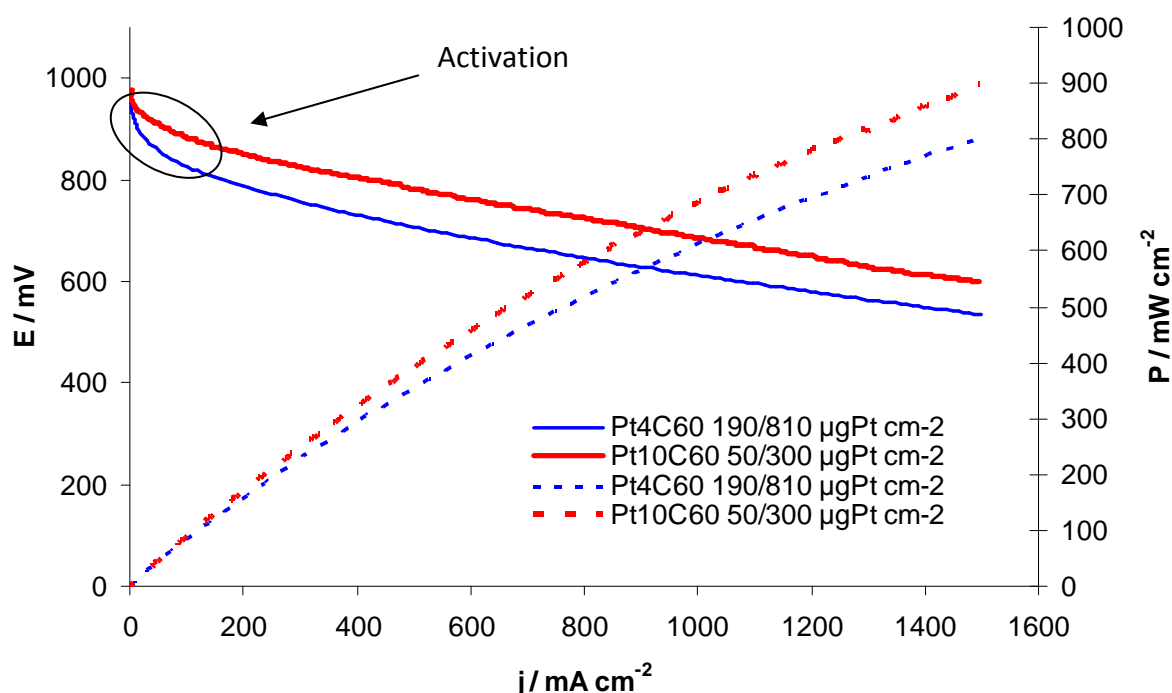


Figure 162 : courbe de polarisation sous oxygène de Pt₄C₆₀ et Pt₁₀C₆₀ (50 mA s⁻¹, 80 °C, H₂/O₂, 400/400 kPa, 1,2/1,5, 100/100 %HR)

La Figure 162 permet de constater que les tensions de cellules à courant nul mesurées sur les deux catalyseurs son assez proches (965 mV pour Pt₄C₆₀ et 980 mV pour Pt₁₀C₆₀). En revanche, la performance de Pt₄C₆₀ chute de façon plus importante dans la partie activation que Pt₁₀C₆₀ alors que dans la partie linéaire, les deux catalyseurs ont le même comportement. Néanmoins, la cathode de Pt₁₀C₆₀ est beaucoup moins chargée que celle de Pt₄C₆₀ et, à chargement égal, il pourrait y avoir une différence encore plus importante.

Les catalyseurs ont également été testés en condition « automobile », sous air (Figure 163). Les performances sont logiquement plus faibles que sous oxygène. Dans cette condition, l'écart entre les deux catalyseurs est encore plus important que précédemment,

et toujours en faveur de $\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$. Cette différence est particulièrement visible sur la courbe de densité de puissance délivrée par la pile. Néanmoins, le maximum de puissance est atteint pour la même densité de courant, 1 A cm^{-2} .

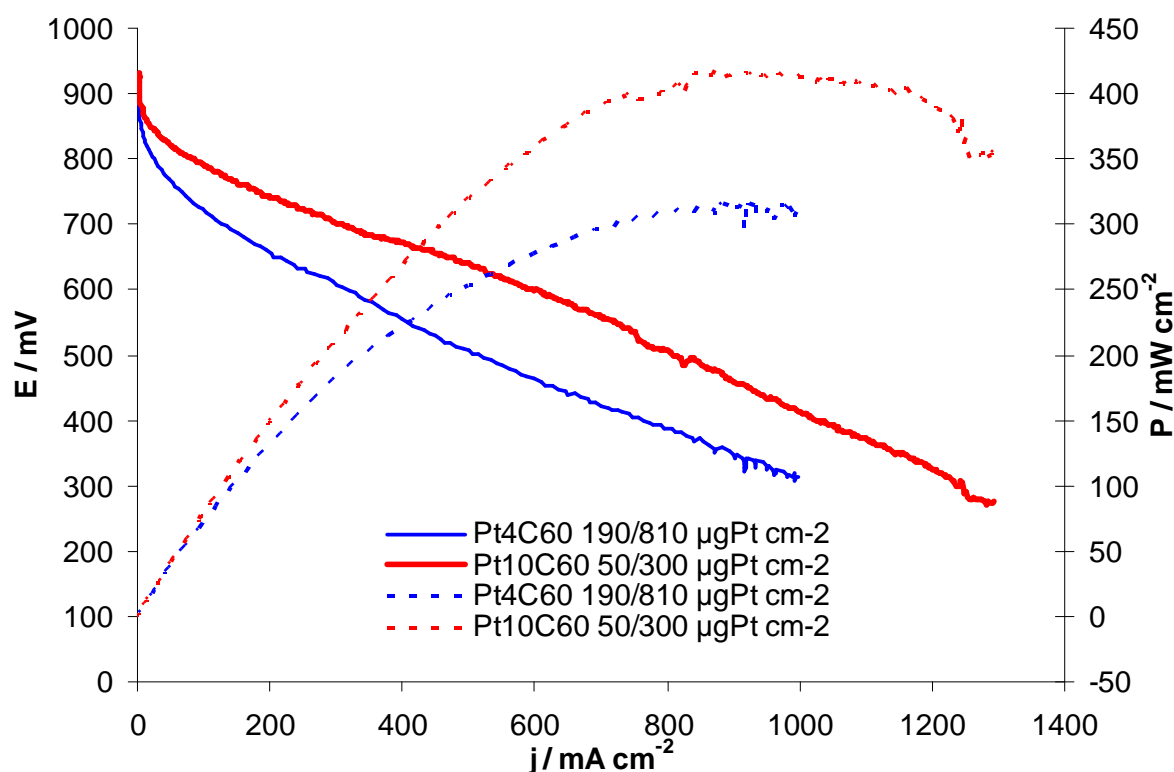


Figure 163 : courbe de polarisation sous air de Pt_4C_{60} et $\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$ (50 mA s^{-1} , $80 \text{ }^\circ\text{C}$, H_2/air , $150/150 \text{ kPa}$, $1,2/2,0$, $50/50 \text{ \%HR}$)

A partir des caractérisations électrochimiques réalisées en électrode tournante, demi-pile et pile, nous pouvons conclure que les performances augmentent en fonction de la stœchiométrie des catalyseurs. Avec le test en électrode tournante utilisant une encre dans le toluène, nous avons pu observer que cette relation est affine. Seuls deux catalyseurs présentent des performances suffisantes pour être vraiment exploitables, que cela soit sous oxygène ou sous hydrogène, à savoir Pt_4C_{60} et $\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$. Ce dernier est, de loin, le plus performant. Dans tous les cas, l'utilisation de noir de carbone pour améliorer la conductivité électrique au sein de l'électrode est nécessaire.

Voyons maintenant comment se comportent ces types de catalyseur métallofullerène, à base de palladium.

4.1.2. Pd_nC_{60}

Comme dans la partie précédente, nous présenterons les résultats des caractérisations électrochimiques des catalyseurs Pd_nC_{60} . Les mêmes tests que pour les catalyseurs de platine seront effectués.

Les catalyseurs Pd_nC_{60} caractérisés électrochimiquement sont principalement PdC_{60} , Pd_4C_{60} et $\text{Pd}_{10}\text{C}_{60}$. Comme pour le platine, sans que l'on ne sache expliquer pourquoi, la

réalisation d'un dépôt satisfaisant de l'encre catalytique contenant une dispersion de Pd₂C₆₀ avec du Nafion® n'a pas été possible. Néanmoins, la préparation d'une encre contenant du Pd₂C₆₀ dans le toluène donne une dispersion et un dépôt correct. Il a ainsi été possible de tester ce catalyseur en électrode tournante et de le comparer aux autres stœchiométries.

4.1.2.1. Comparaison des catalyseurs en électrode tournante disque anneau

Comme pour ceux à base de platine, les catalyseurs Pd_nC₆₀ ont d'abord été testés sans ajout de noir de carbone.

Les voltampérogrammes enregistrés sous azote et présentés sur la Figure 164 montrent des comportements quasiment identiques pour PdC₆₀ et Pd₄C₆₀. Les effets capacitifs sont identiques mais le courant d'oxydation mesuré aux hauts potentiels est légèrement plus important pour Pd₄C₆₀. Pd₁₀C₆₀ présente un effet capacitif et un courant d'oxydation plus important.

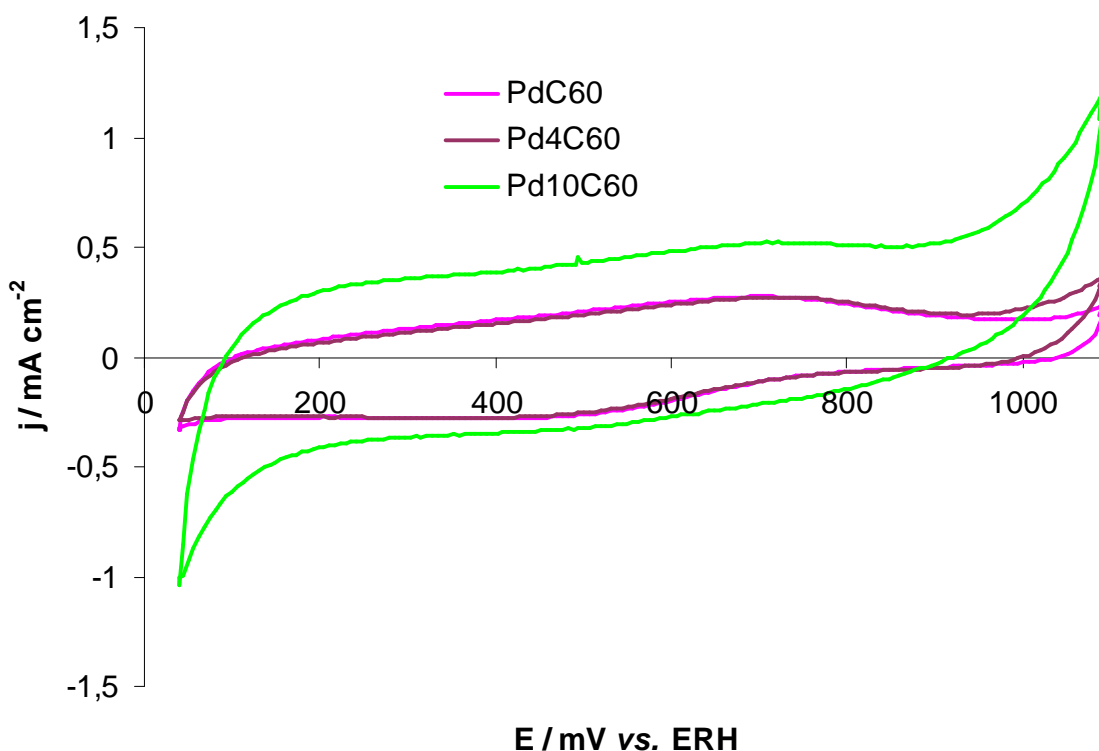


Figure 164 : voltampérogrammes sous azote des catalyseurs Pd_nC₆₀ (100 tr min⁻¹, 20 mV s⁻¹, N₂, H₂SO₄ 0,5 M)

Les catalyseurs Pd_nC₆₀ ont ensuite été testés vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène.

Résultats électrochimiques et discussion

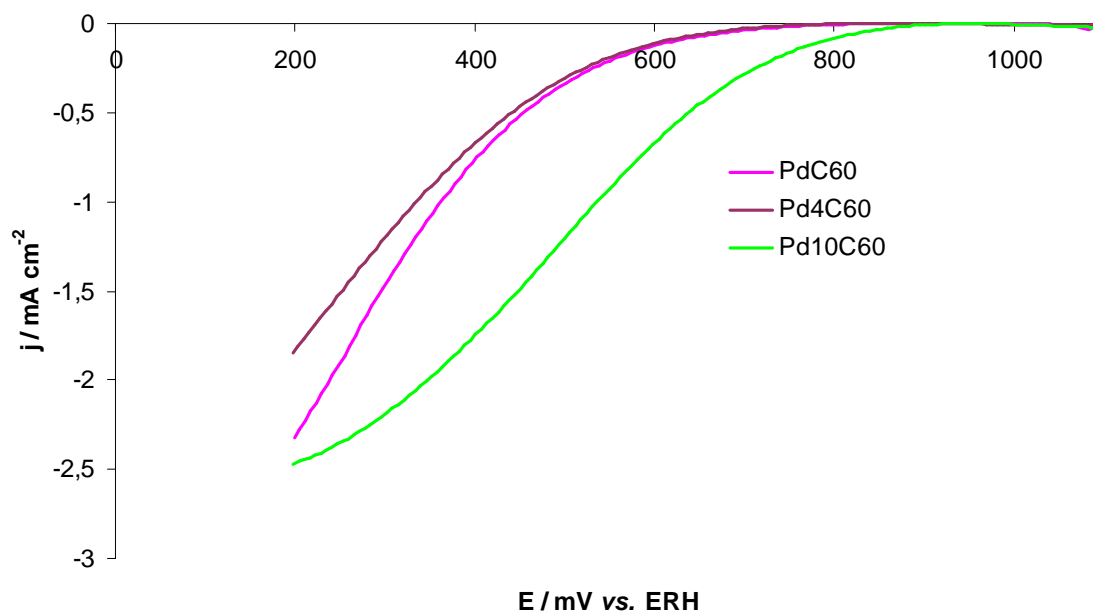


Figure 165 : Courants de réduction de l'oxygène obtenus sur les catalyseurs Pd_nC₆₀ (900 tr min⁻¹, 2 mV s⁻¹, O₂, H₂SO₄ 0,5 M, effet capacitif corrigé)

Contrairement au platine, l'effet de la stœchiométrie n'est pas aussi marqué. Nous ne constatons qu'une faible différence entre Pd₄C₆₀ et PdC₆₀, en faveur de ce dernier. Et l'écart observé avec Pd₁₀C₆₀ n'est pas aussi important que celui observé entre Pt₁₀C₆₀ et Pt₄C₆₀. Cette situation est également notable au niveau du potentiel à l'abandon des composés, avec 930 mV vs. ERH pour PdC₆₀ contre 880 mV pour Pd₄C₆₀ et 960 mV pour Pd₁₀C₆₀. Tout comme pour Pt₁₀C₆₀, Pd₁₀C₆₀ est le seul catalyseur à présenter des performances suffisantes pour pouvoir déterminer une densité de courant à 0,9 V vs. ERH. D'autre part, c'est le seul échantillon pour lequel nous pouvons observer un début de limitation par diffusion de l'oxygène.

La production de peroxyde d'hydrogène a également été mesurée sur ces catalyseurs.

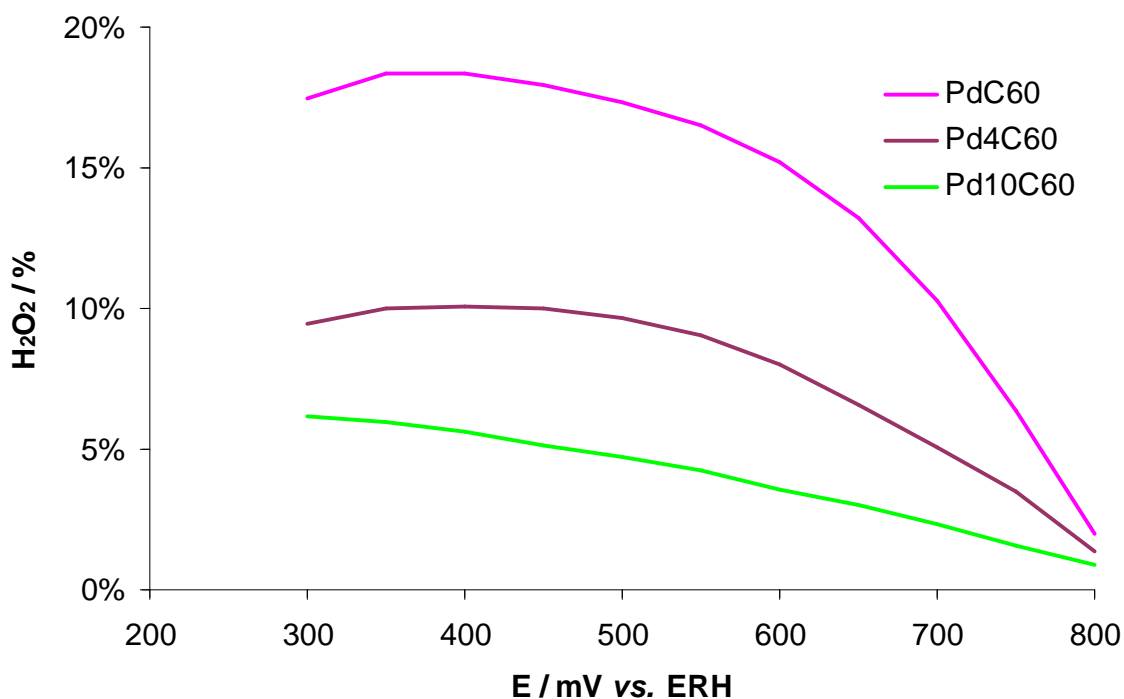


Figure 166 : production d' H_2O_2 lors de la réduction de l'oxygène sur les catalyseurs Pd_nC_{60} (900 tr min^{-1} , 2 mV s^{-1} , O_2 , H_2SO_4 0,5 M)

La proportion de peroxyde d'hydrogène, mesurée sur l'anneau (Figure 166), est très élevée sur les catalyseurs Pd_nC_{60} , en particulier sur PdC_{60} où elle atteint presque 20 % ! Une telle quantité risque fortement de détériorer les composants du cœur de pile si ces composés sont utilisés comme catalyseurs. Pour les deux autres catalyseurs, la production est plus limitée avec moins de 10 % pour Pd_4C_{60} et moins de 6 % pour $\text{Pd}_{10}\text{C}_{60}$.

Voyons maintenant si, comme pour les catalyseurs Pt_nC_{60} , il y a une amélioration des performances, sans augmentation de la proportion de peroxyde d'hydrogène, avec l'ajout de noir de carbone.

Sous azote (Figure 167), le seul catalyseur dont la morphologie du voltampérogramme est vraiment modifiée par ajout de noir de carbone est $\text{Pd}_{10}\text{C}_{60}$. Nous pouvons noter la présence marquée d'un pic comparable à la désorption des H adsorbés sur le platine. Dans le cas du palladium, ce pic est dû à la désorption des H qui ont été adsorbés et absorbés.

Le courant d'oxydation aux potentiels élevés est également beaucoup plus important qu'en l'absence de noir de carbone (Figure 168). Ce courant d'oxydation est suivi d'une bosse de réduction centrée sur 700 mV vs. EHR clairement visible au cours du balayage suivant dans le sens cathodique. Cela pourrait indiquer qu'il y a d'abord une oxydation du palladium qui est ensuite réduite.

Sur le voltampérogramme de Pd_4C_{60} (Figure 167), nous pouvons tout de même noter la présence d'un petit pic Hupd.

Résultats électrochimiques et discussion

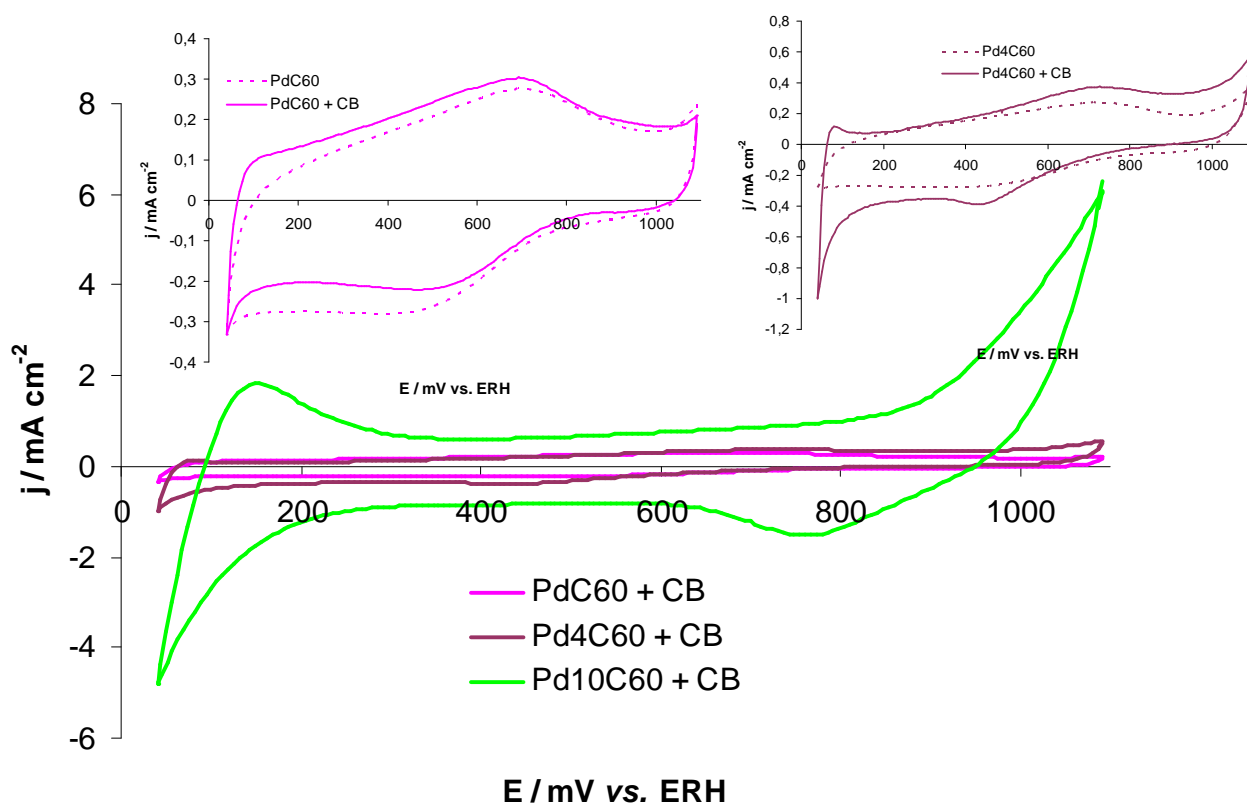


Figure 167 : voltampérogrammes sous azote des catalyseurs Pd_nC₆₀ avec ajout de noir de carbone (100 tr min^{-1} , 20 mV s^{-1} , N₂, H₂SO₄ 0,5 M)

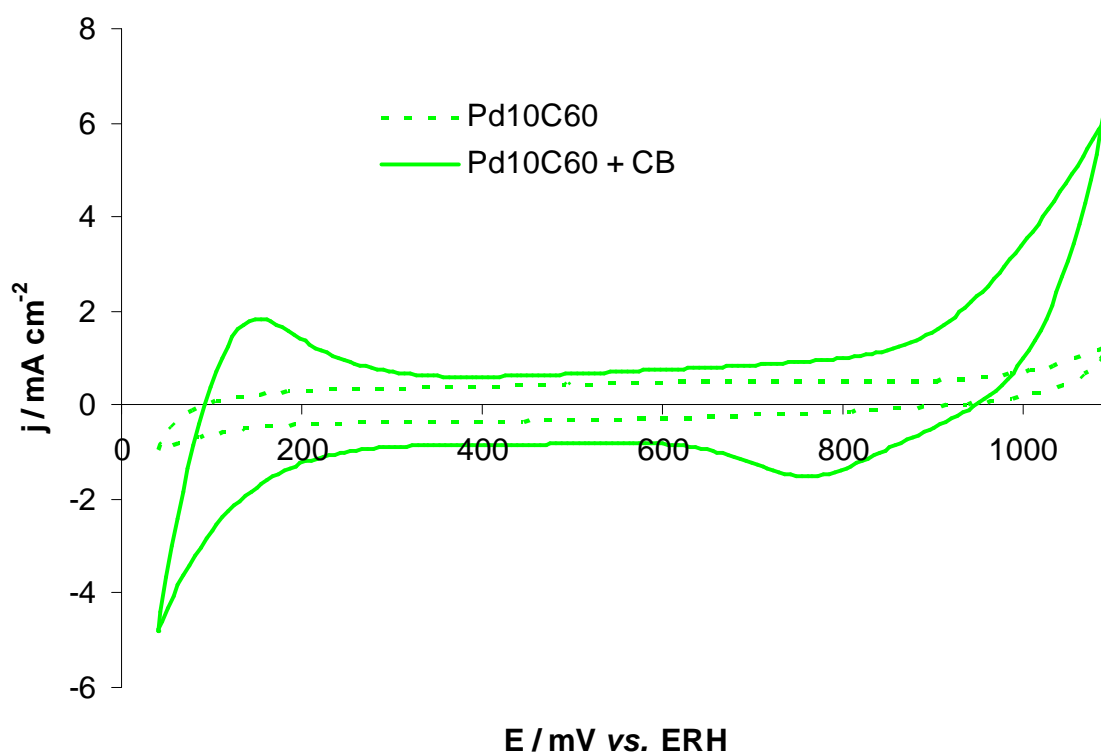


Figure 168 : voltampérogrammes sous azote du catalyseur Pd₁₀C₆₀ sans et avec ajout de noir de carbone (100 tr min^{-1} , 20 mV s^{-1} , N₂, H₂SO₄ 0,5 M)

Résultats électrochimiques et discussion

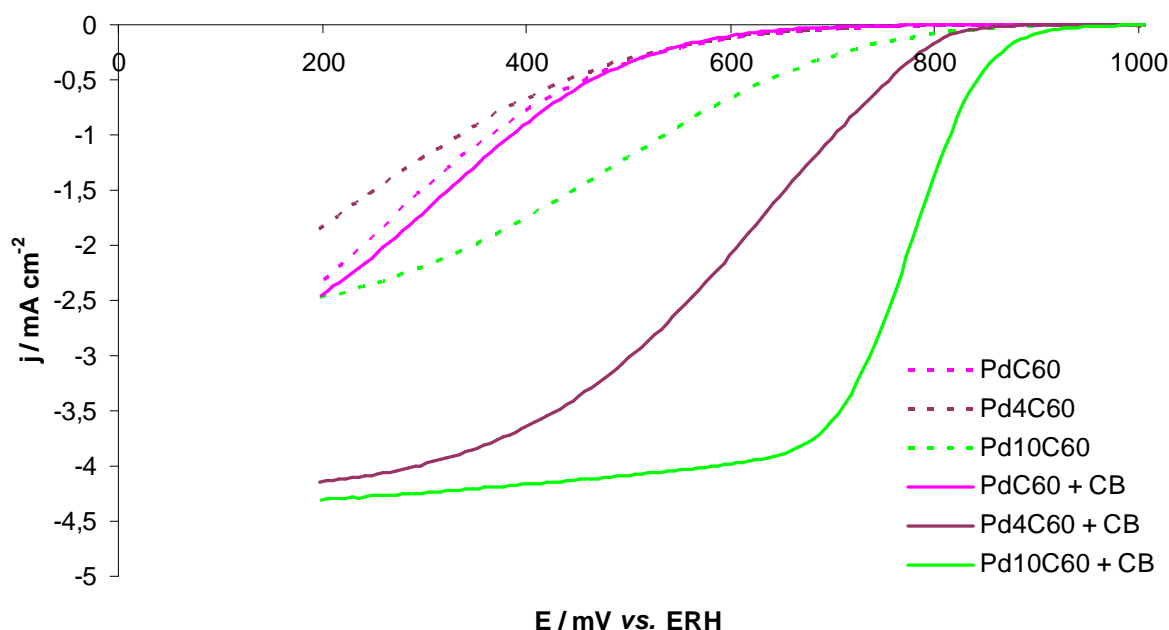


Figure 169 : courants de réduction de l'oxygène mesurés sur les catalyseurs Pd_nC_{60} sans et avec noir de carbone (900 tr min^{-1} , 2 mV s^{-1} , O_2 , H_2SO_4 0,5 M, effet capacitif corrigé)

Pour Pd_4C_{60} et $\text{Pd}_{10}\text{C}_{60}$, il y a une augmentation importante des performances avec l'ajout de noir de carbone. Les deux catalyseurs atteignent même la limitation par la diffusion en oxygène. Il y a également une légère augmentation du potentiel en circuit ouvert passant de 880 mV vs. ERH à 920 mV pour Pd_4C_{60} et de 960 mV à 995 mV pour $\text{Pd}_{10}\text{C}_{60}$. La densité de courant mesurée à 0,75 V vs. ERH (arbitrairement choisi afin de pouvoir comparer les densités de courant pour tous les catalyseurs) est respectivement 45 et 19 fois plus importante avec l'ajout de noir de carbone. Pour $\text{Pd}_{10}\text{C}_{60}$, la densité de courant massique à 0,9 V vs. ERH est 10 fois plus importante.

En revanche, il n'y a pas d'augmentation de performance pour PdC_{60} , y compris au niveau du potentiel en circuit ouvert.

Nous avons également vérifié pour ces catalyseurs si l'ajout de noir de carbone augmente la proportion de peroxyde d'hydrogène produit lors de la réduction de l'oxygène (Figure 170).

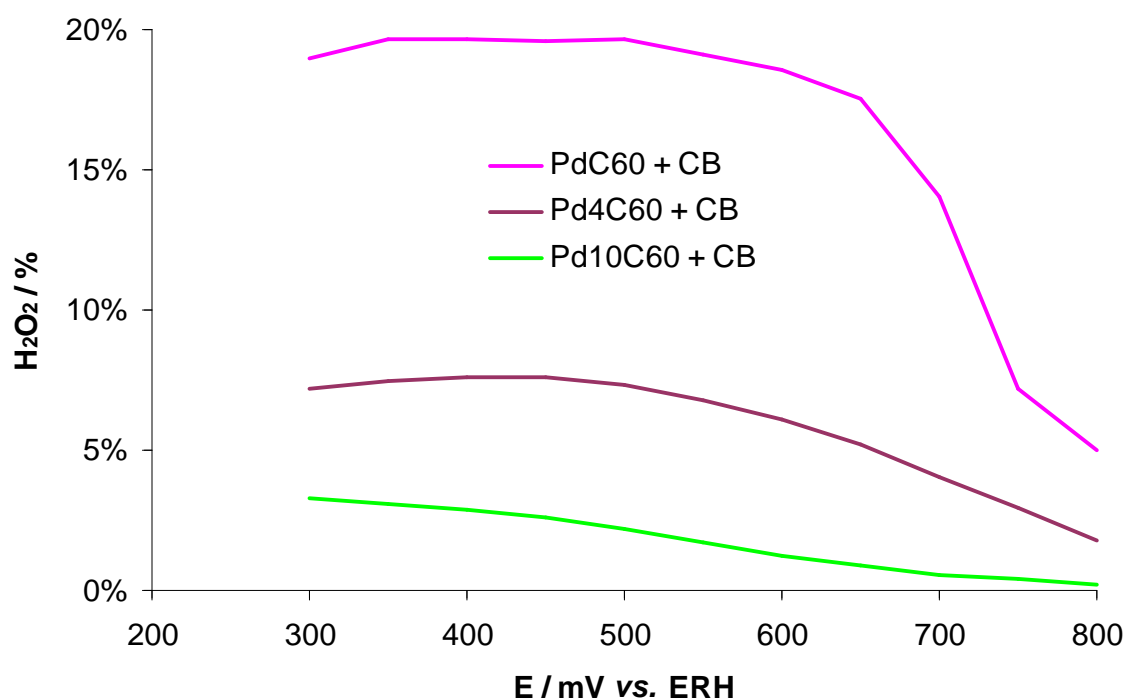


Figure 170 : production d' H_2O_2 lors de la réduction de l'oxygène sur les catalyseurs Pd_nC_{60} avec noir de carbone (900 tr min^{-1} , 2 mV s^{-1} , O_2 , H_2SO_4 0,5 M)

Pour les trois catalyseurs, la proportion d'eau oxygénée produite reste à peu près constante avec l'ajout de noir de carbone.

Avec les encres « classiques », sans noir de carbone, la stœchiométrie des catalyseurs Pd_nC_{60} n'a pas le même effet sur les performances que pour les composés de platine. En effet, il n'y a pratiquement pas de différence entre PdC_{60} et Pd_4C_{60} , que ce soit sous oxygène ou sous azote. En revanche, avec ajout de noir de carbone, une hiérarchie des performances semblable à celle de la stœchiométrie est bien observée. Il en ressort que $\text{Pd}_{10}\text{C}_{60}$ est le catalyseur le plus intéressant parmi les composés de palladium.

Nous allons maintenant étudier ces catalyseurs en encre dans le toluène, sans Nafion® ni noir de carbone ajouté.

4.1.2.2. Comparaison des catalyseurs en électrode tournante des encres à base de toluène

La comparaison des courants de réduction de l'oxygène par les métallofullerènes Pd_nC_{60} en encre dans le toluène confirme la hiérarchisation des performances en fonction de la stœchiométrie (Figure 171).

Résultats électrochimiques et discussion

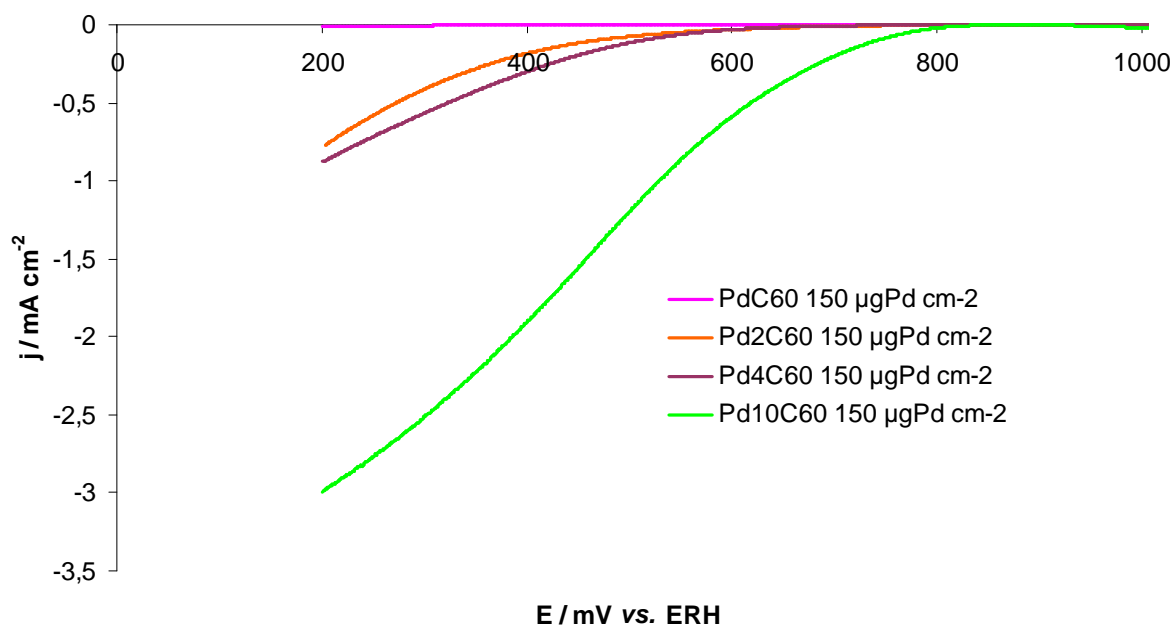


Figure 171 : courants de réduction de l'oxygène sur les catalyseurs PtnC₆₀ en encre dans le toluène (2 mV s⁻¹, O₂, H₂SO₄ 0,5 M, effet capacitif corrigé)

Comme pour les composés à base de platine, il apparaît une grande différence de performance entre Pd₁₀C₆₀ et les autres composés. Le PdC₆₀ présente des courants de réduction de l'oxygène quasiment nuls. Ceci est confirmé par son potentiel à courant nul extrêmement faible (Tableau 21). Malgré un potentiel à courant nul plus faible, le Pd₄C₆₀ présente des performances légèrement supérieures à Pd₂C₆₀.

Catalyseur	PdC ₆₀	Pd ₂ C ₆₀	Pd ₄ C ₆₀	Pd ₁₀ C ₆₀
OCV / mV vs. ERH	650	825	770	890

Tableau 21 : potentiel à courant nul des différents catalyseurs Pd_nC₆₀ en encre dans le toluène pour un chargement de 150 µg_{Pt} cm⁻²

Dans le cas du palladium, la hiérarchie des performances en fonction de la stœchiométrie (Figure 172) est respectée pour les faibles chargements (50 et 100 µg_{Pd} cm⁻²) mais pas pour le chargement de 150 µg_{Pd} cm⁻². Dans ce dernier cas, le catalyseur Pd₂C₆₀ présente une densité de courant à 0,6 V vs. ERH légèrement supérieure à celle de Pd₄C₆₀. Néanmoins, les valeurs restent proches, comme on peut le voir sur les voltampérogrammes (Figure 171).

Comme dans le cas du platine, le composé de stœchiométrie un, PdC₆₀, présente une diminution de la densité de courant massique avec l'augmentation du chargement. En revanche, pour les trois autres catalyseurs, la tendance naturelle n'est pas respectée. En effet, les performances de Pd₄C₆₀ et Pd₁₀C₆₀ sont les plus élevées pour un chargement de 100 µg_{Pd} cm⁻². Il est possible qu'avec l'augmentation du chargement et donc de l'épaisseur de la couche active, une limitation de l'accès aux gaz apparaisse. Cela peut être également un problème de conductivité au sein de l'électrode qui est plus épaisse.

Résultats électrochimiques et discussion

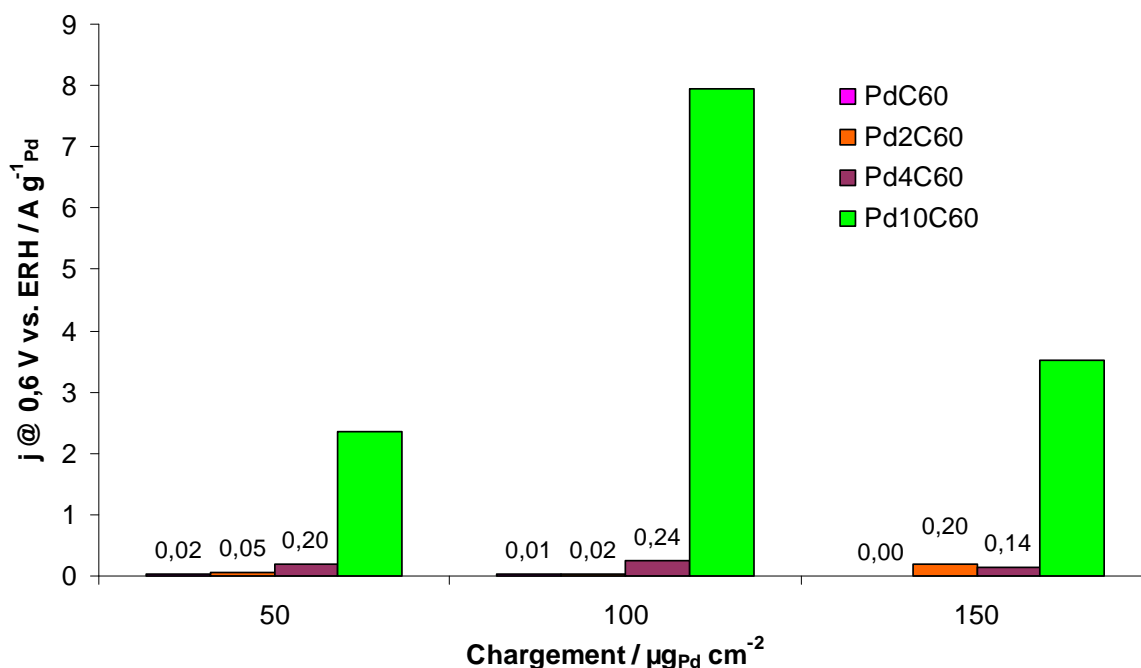


Figure 172 : densités de courant massiques à 0,6 V vs. ERH pour les catalyseurs PtC_{60} , Pt_2C_{60} et Pt_4C_{60} , encre dans le toluène, lors de la réduction de l'oxygène pour différents chargement (2 mV s^{-1} , O_2 , H_2SO_4 0,5 M, effet capacitif corrigé)

Contrairement au cas du platine, la valeur du potentiel mesuré au début de la zone d'activation (à $5 \mu\text{A cm}^{-2}$) ne présente pas de relation affine pour l'ensemble des catalyseurs Pd_nC_{60} (Figure 173) mais seulement des catalyseurs PdC_{60} à Pd_4C_{60} pour les chargements de 50 et $100 \mu\text{g}_{\text{Pd}} \text{cm}^{-2}$.

Nous pouvons cependant conclure à une relation directe entre les performances des catalyseurs Pd_nC_{60} et leur stœchiométrie. Le gain d'activation de la réaction de réduction de l'oxygène entre Pd_4C_{60} et $\text{Pd}_{10}\text{C}_{60}$ est moins important qu'entre Pt_4C_{60} et $\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$ (Figure 151 et Figure 173). Néanmoins, $\text{Pd}_{10}\text{C}_{60}$ présente globalement les performances les plus élevées des métallofullerènes de palladium, avec un écart important par rapport aux trois autres.

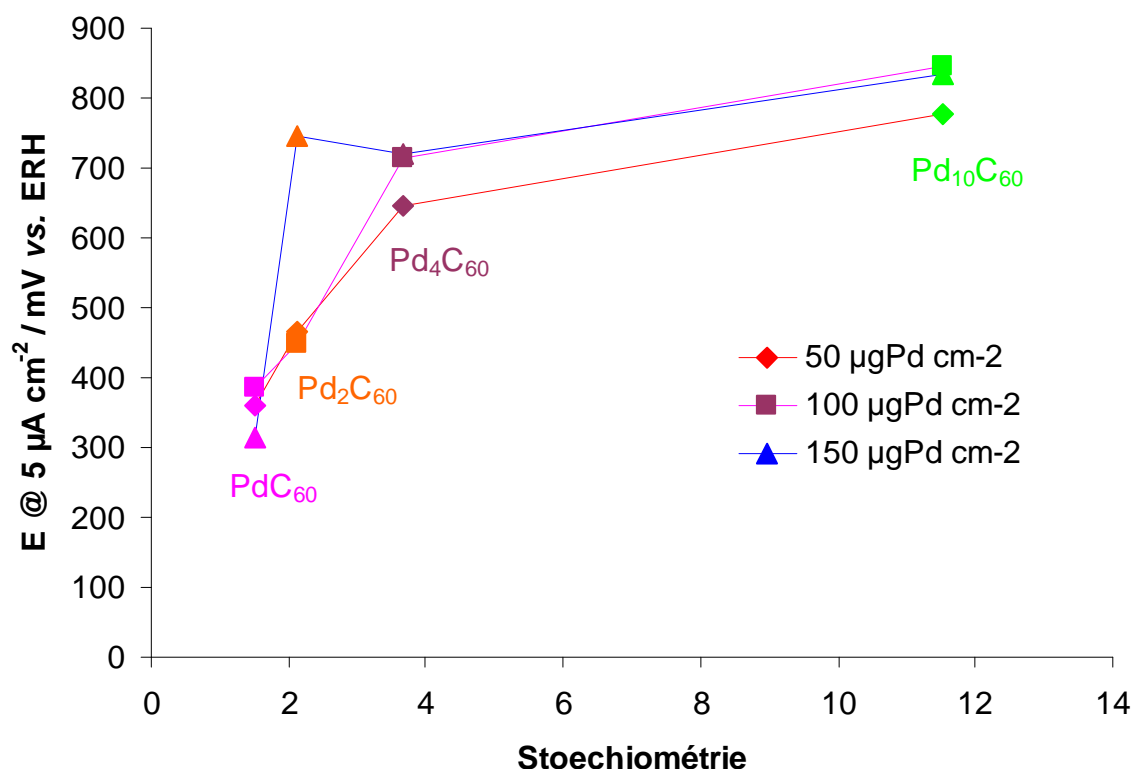


Figure 173 : mise en relation du potentiel du début de la partie activation avec la stœchiométrie réelle des composés Pd_nC_{60} en encre dans le toluène (2 mV s^{-1} , O_2 , H_2SO_4 0,5 M, effet capacitif corrigé)

Ces composés vont maintenant être testés en demi-pile, ce qui permettra d'essayer de comparer les surfaces électroactives obtenues par intégration des pics de désorption des H adsorbés (et absorbés) et du monoxyde de carbone.

4.1.2.3. Tests en demi-pile et adsorption du CO

Comme pour les catalyseurs Pt_nC_{60} , les composés Pd_nC_{60} testés précédemment sur électrode tournante ont été déposés sur une couche de diffusion puis pressés avec une membrane Nafion® pour obtenir des échantillons de demi-piles. Nous testerons tous les catalyseurs avec un ajout de 25 % de Vulcan XC-72®.

Comme nous pouvons le constater sur la Figure 174, avec des chargements similaires en palladium pour les trois échantillons, l'effet capacitif est semblable pour les catalyseurs PdC_{60} à Pd_4C_{60} . La morphologie des courbes est néanmoins différente pour Pd_4C_{60} qui présente un courant d'oxydation dans les hauts potentiels et un pic de désorption de l'hydrogène mesurable. Pour $Pd_{10}C_{60}$, l'effet capacitif est beaucoup plus important, ce qui n'est pas uniquement dû au chargement plus important en catalyseur (nous pouvons noter sur la Figure 175 présentant les densités de courant rapportées au chargement en catalyseurs que la différence persiste) La morphologie du voltampérogramme de ce dernier catalyseur est similaire à ceux obtenus avec du platine. Le courant d'oxydation est très important, et en relation avec la bosse de réduction centrée vers 700 mV. Nous pouvons donc décemment penser qu'il s'agit principalement de la réduction de formes préalablement oxydées du palladium.

Résultats électrochimiques et discussion

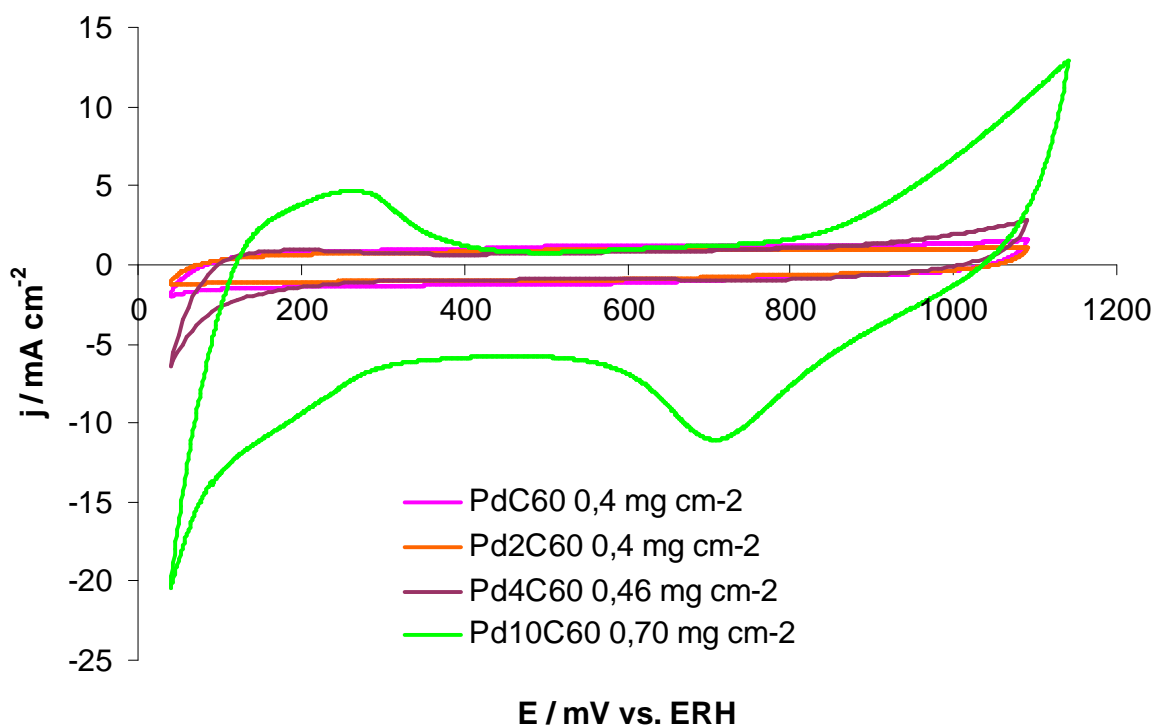


Figure 174 : voltampérogrammes sous azote des catalyseurs Pd_nC_{60} en demi-pile (20 mV s^{-1} , N_2 , H_2SO_4 0,5 M)

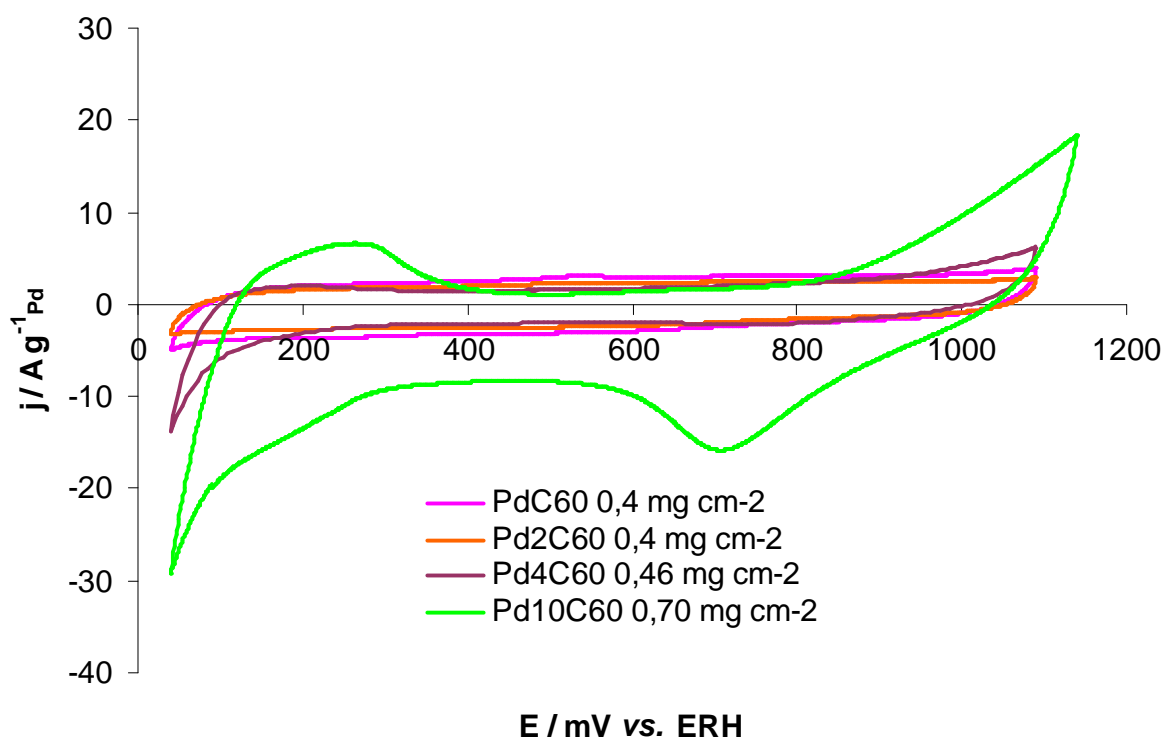


Figure 175 : voltampérogrammes sous azote des catalyseurs Pd_nC_{60} en demi-pile (20 mV s^{-1} , N_2 , H_2SO_4 0,5 M, chargement corrigé)

Sur le palladium, il y a à la fois adsorption et absorption de l'hydrogène, ce qui empêche de mesurer la surface active par H_{upd} comme nous pouvons le faire sur le platine. Une méthode de mesure plus précise de la surface électroactive de palladium peut consister à mesurer la surface du pic de réduction centré sur 700 mV vs. ERH (comme expliqué dans le chapitre 3, paragraphe 3.1.3). L'absence d'un pic de réduction suffisamment défini ne

permet pas de réaliser de telles mesures sur PdC₆₀ et Pd₂C₆₀ (Figure 176). Par cette méthode de mesure, le catalyseur Pd₁₀C₆₀ présente une surface électroactive massique environ vingt fois supérieure à Pd₄C₆₀.

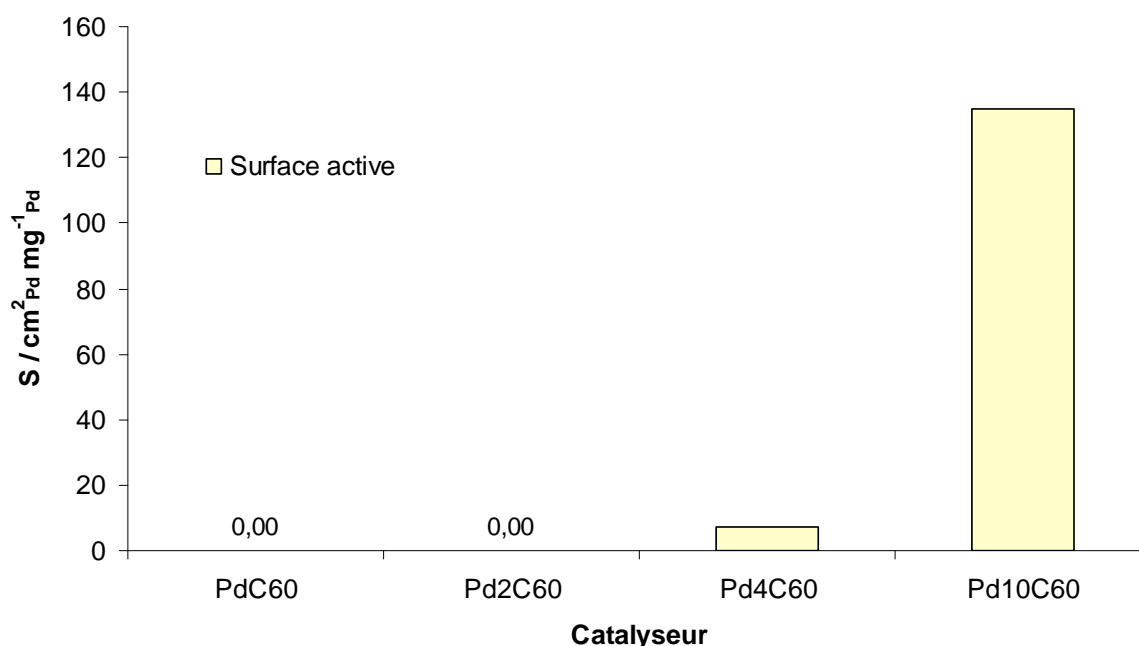


Figure 176 : surfaces actives massiques mesurées par le pic de réduction pour les catalyseurs Pd_nC₆₀ en demi-pile (20 mV s⁻¹, N₂, H₂SO₄ 0,5 M)

Nous avons comparé ces valeurs avec celles obtenues par électrooxydation du monoxyde de carbone en prenant le même coefficient de relation entre la charge et la surface active, 0,42 mC cm⁻²_{Pd} (Figure 177). Les mesures sur PdC₆₀ et Pd₂C₆₀ restent très délicates à réaliser. Pour Pd₄C₆₀ et Pd₁₀C₆₀, les mesures sont beaucoup aisées et les valeurs obtenues par les deux méthodes sont relativement proches.

Résultats électrochimiques et discussion

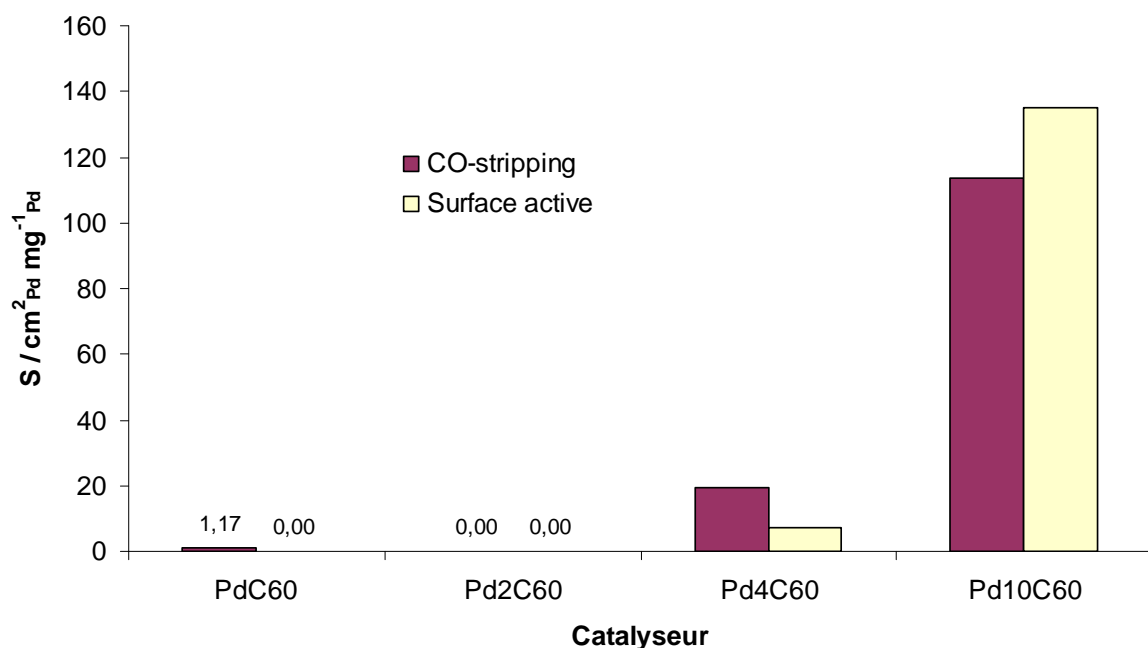


Figure 177 : surfaces actives massiques mesurées par le pic de réduction et par électrooxydation du CO pour les catalyseurs Pd_nC₆₀ en demi-pile (20 mV s⁻¹, N₂, H₂SO₄ 0,5 M)

L'analyse de la durée nécessaire à l'obtention d'un état quasi stationnaire au cours de l'adsorption du CO sur les différents catalyseurs montre que l'empoisonnement par le CO est beaucoup plus lent pour le Pd₁₀C₆₀ que pour les autres catalyseurs de palladium pour lesquels les différences sont faibles (Figure 178).

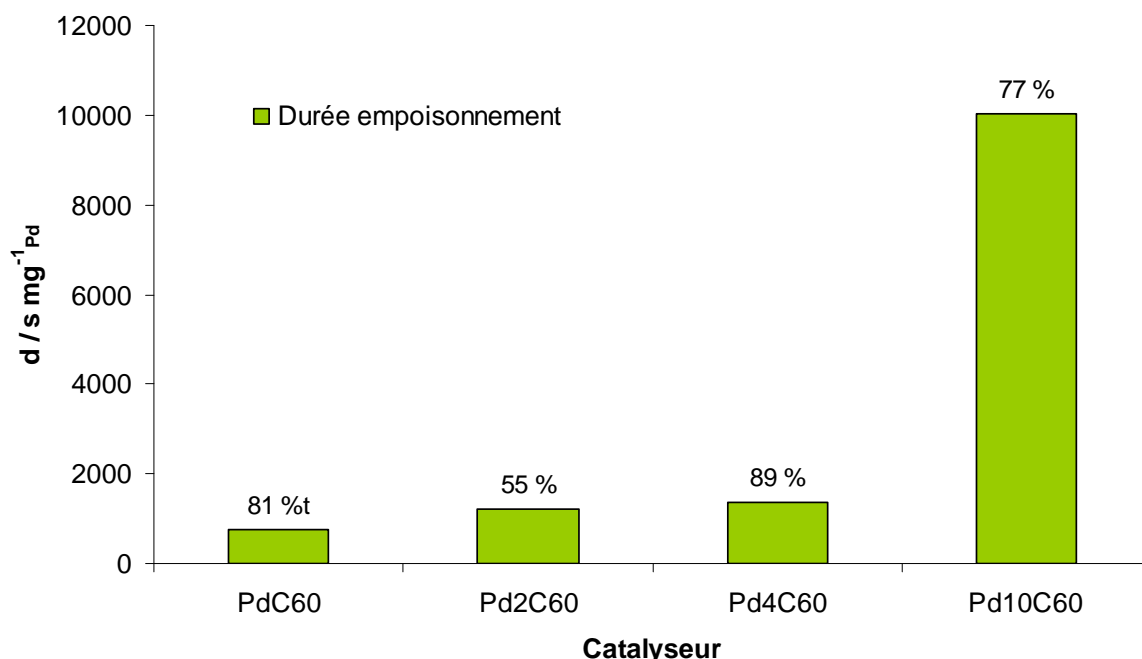


Figure 178 : durée d'empoisonnement des différents catalyseurs Pd_nC₆₀ mesurée lors du CO-stripping en demi-pile (H₂-CO 50 ppm, H₂SO₄ 0,5 M, chargement corrigé, proportion de sites actifs empoisonnés indiquée)

Sous oxygène, les voltampérogrammes obtenus avec les composés Pd_nC₆₀ (Figure 179) montrent que, contrairement au test en électrode tournante avec les encres dans le toluène, Pd₂C₆₀ présente des performances inférieures à PdC₆₀. Pd₁₀C₆₀ est le catalyseur le

plus intéressant vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène et sera également testé en pile.

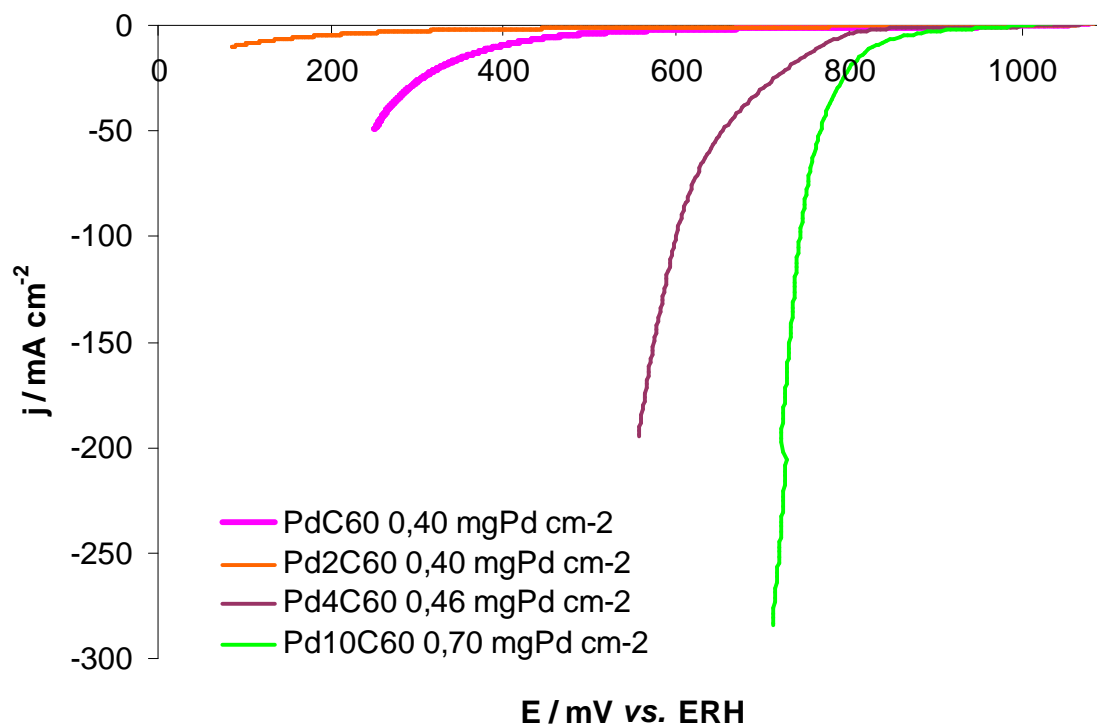


Figure 179 : courants de réduction de l'oxygène sur les catalyseurs Pd_nC_{60} (20 mV s^{-1} , O_2 , H_2SO_4 0,5 M, effet capacitif et chute ohmique corrigés)

4.1.2.4. Tests en pile de $Pd_{10}C_{60}$

Au vu des performances des catalyseurs à base de palladium, le seul testé en cathode de pile à combustible dans cette étude a été $Pd_{10}C_{60}$, avec l'ajout de 25% en masse de noir de carbone. Comme pour les composés de platine, l'encre a été pulvérisée sur une couche de diffusion SGL 24-BC® et l'anode est également une électrode du laboratoire à base de Pt/C Tanaka® 46 %. La membrane utilisée est du Nafion® NRE 212 CS.

Le catalyseur a été testé sous oxygène (Figure 180) et l'on observe des performances intéressantes pour un composé de palladium avec, entre autre, une tension de cellule à courant nul de 830 mV.

Sous air, en condition « automobile », le $Pd_{10}C_{60}$ présente une brusque chute des performances au delà de 400 mA cm^{-2} qui n'a pu être reproduit sur la courbe de polarisation, et un maximum de puissance n'a pas été atteint. Dans cette condition, la tension à courant nul de 865 mV est supérieur à celui mesuré en condition oxygène, pourtant plus favorable. Cette valeur, assez élevée pour un catalyseur de palladium confirme l'intérêt que peut présenter le composé $Pd_{10}C_{60}$ au niveau des propriétés électrocatalytiques.

Résultats électrochimiques et discussion

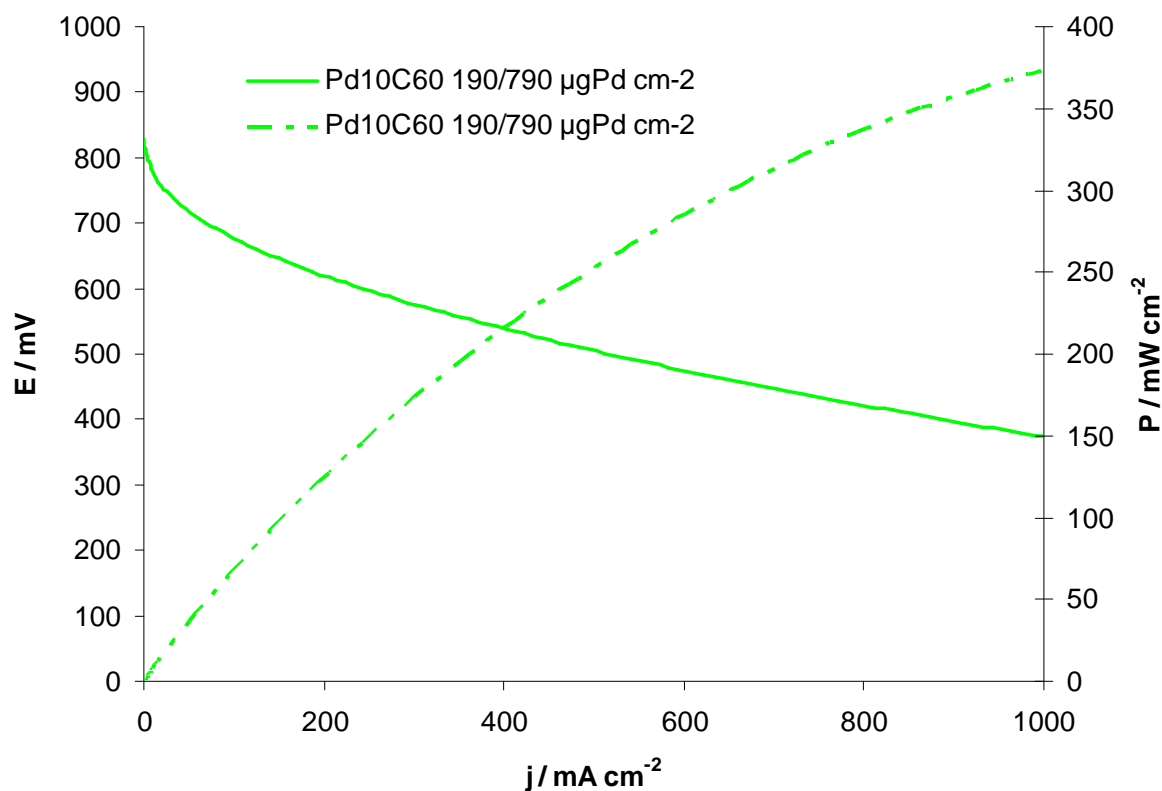


Figure 180 : courbe de polarisation sous oxygène de Pd₁₀C₆₀ (50 mA s⁻¹, 80 °C, H₂/O₂, 200/200 kPa, 1,2/1,5, 100/100 %HR)

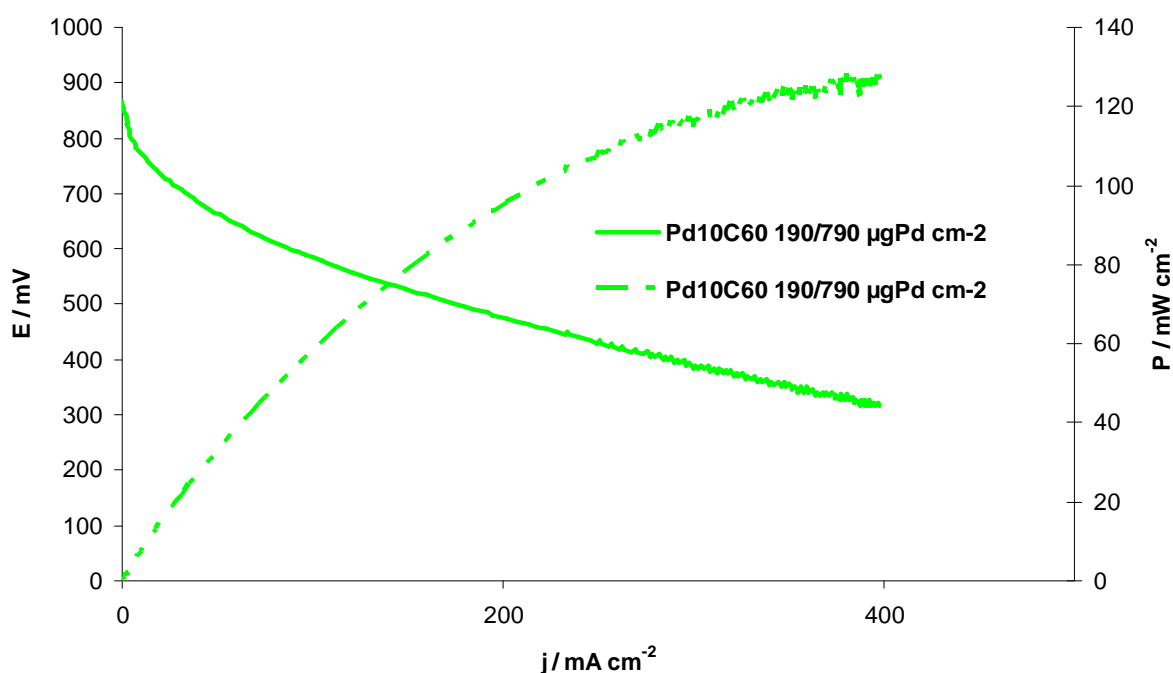


Figure 181 : courbe de polarisation sous air de Pd₁₀C₆₀ (50 mA s⁻¹, 80 °C, H₂/air, 150/150 kPa, 1,2/2,0, 50/50 %HR)

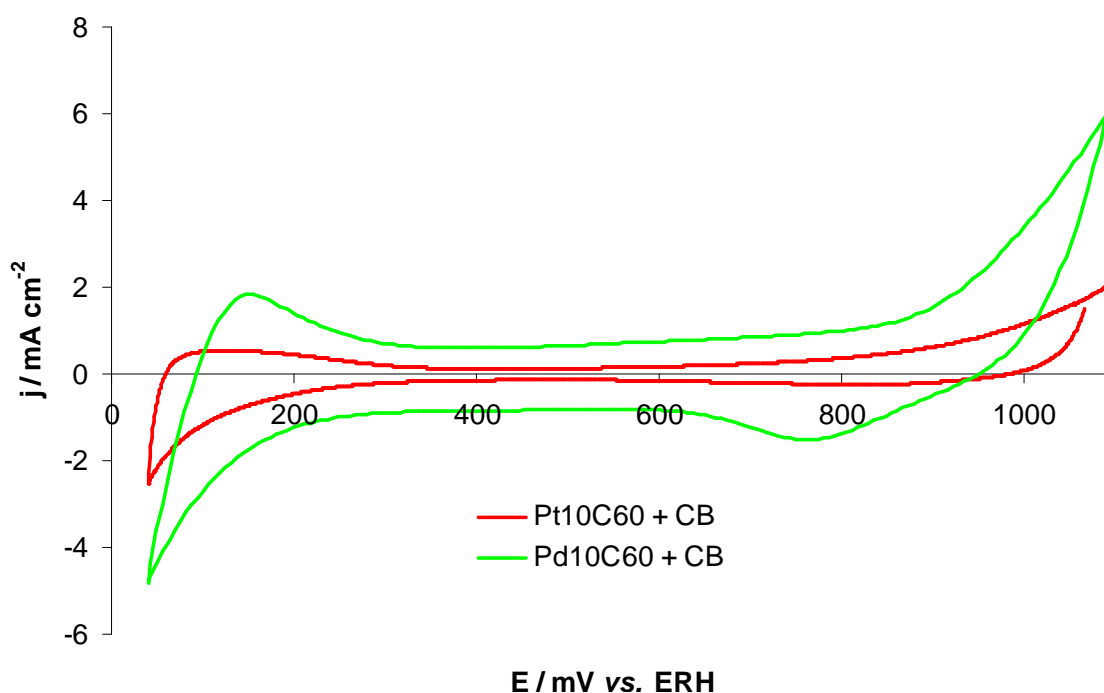
Tout comme pour les métallobfullerènes de platine, la performance des catalyseurs Pd_nC₆₀ augmente avec la stœchiométrie en métal mais la relation n'est pas aussi claire que pour le platine. Le composé Pd₁₀C₆₀ est le seul vraiment intéressant parmi ces catalyseurs de palladium.

Nous allons maintenant comparer l'effet du métal choisi, platine ou palladium, sur les performances des métalofullerènes.

4.1.3. Comparaison platine/palladium et bimétallique

Dans ce paragraphe, nous allons déterminer l'effet du métal sur les performances des métalofullerènes pour la catalyse de la réaction de réduction de l'oxygène. Pour cela, nous allons comparer les performances obtenues par les meilleurs catalyseurs de chaque famille Pt_nC_{60} et Pd_nC_{60} en électrode tournante sous oxygène ainsi qu'en air en pile. Nous allons également comparer la résistance à l'empoisonnement au monoxyde de carbone. Enfin, le catalyseur bimétallique $PtPdC_{60}$ sera caractérisé et ses performances seront comparées à celles des catalyseurs monométalliques. Toute cette étude sera effectuée avec un ajout de 25 % en masse de noir de carbone au catalyseur.

Dans un premier temps les catalyseurs $Pd_{10}C_{60}$ et $Pt_{10}C_{60}$ sont comparés en électrode tournante, avec les encres « classiques ». La première comparaison est effectuée avec les voltampérogrammes sous azote (Figure 182).



Malgré un chargement comparable ($0,63 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$ et $0,69 \text{ mg}_{Pd} \text{ cm}^{-2}$), l'effet capacitif et l'intensité du courant d'oxydation observé aux potentiels élevés sont beaucoup plus importants pour $Pd_{10}C_{60}$ que $Pt_{10}C_{60}$. D'autre part, aucun pic de réduction n'est observable pour le composé de platine. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que le platine s'oxyde moins que le palladium à haut potentiel dans les métalofullerènes, de la même façon que ce qui se passe pour les métaux purs. Nous essayerons de vérifier cette hypothèse plus loin dans l'étude.

Résultats électrochimiques et discussion

Sous oxygène (Figure 183), la différence de performance est nette, principalement attribuable à une surtension d'activation plus grande pour le palladium que pour la platine. Un écart de potentiel quasiment fixe (85 à 120 mV) est noté entre les deux courbes quel que soit le courant traversant le circuit. A 0,9 V vs. ERH, la densité massique de courant mesurée est quarante fois supérieure pour Pt₁₀C₆₀ que pour Pd₁₀C₆₀ (5,14 A g⁻¹_{Pt} contre 0,13 A g⁻¹_{Pd}).

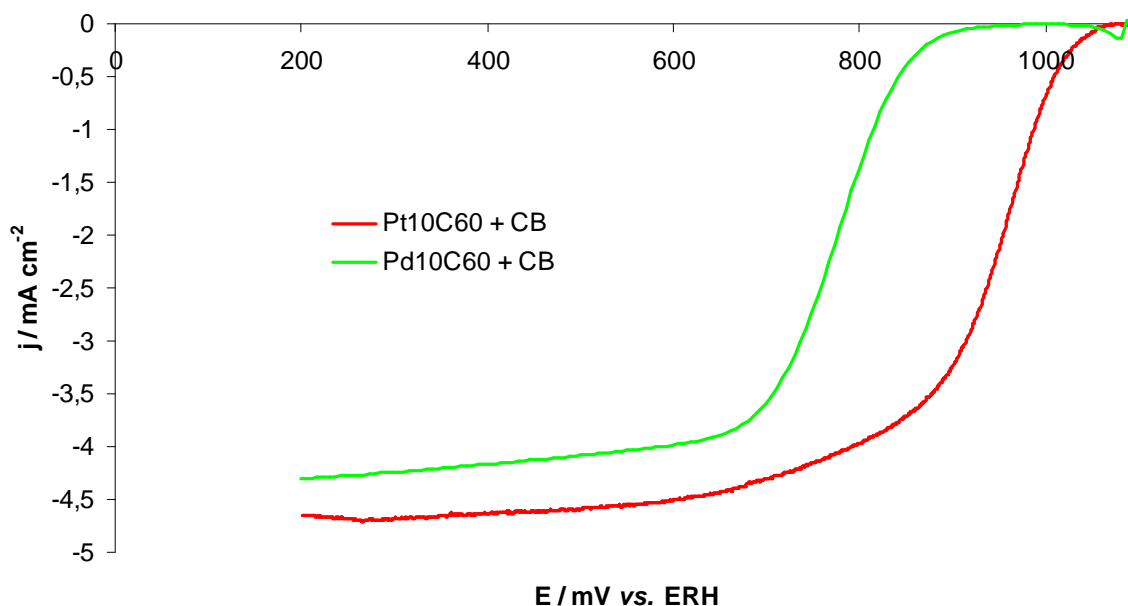


Figure 183 : comparaison des voltampérommes de réduction de l'oxygène sur les catalyseurs Pt₁₀C₆₀ et Pd₁₀C₆₀ avec noir de carbone (900 tr min⁻¹, 2 mV s⁻¹, O₂, H₂SO₄ 0,5 M, effet capacitif corrigé)

La production de peroxyde d'hydrogène en fonction du potentiel a également été comparée et nous pouvons constater sur la Figure 184, qu'elle est environ deux fois supérieure pour le palladium.

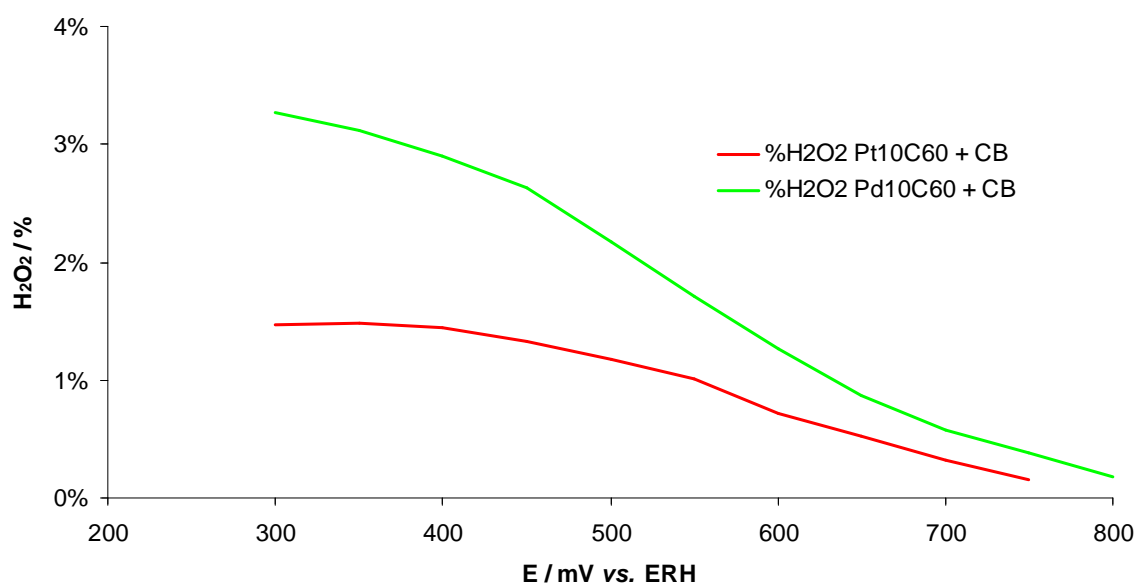


Figure 184 : production d'H₂O₂ lors de la réduction de l'oxygène sur les catalyseurs Pt₁₀C₆₀ et Pd₁₀C₆₀ avec noir de carbone (900 tr min⁻¹, 2 mV s⁻¹, O₂, H₂SO₄ 0,5 M)

Ces premières comparaisons montrent clairement que le métal a une influence importante sur les performances des métalofullerènes, comportement que l'on retrouve avec les catalyseurs classiques Pt/C et Pd/C. Nous allons maintenant vérifier si ces résultats se confirment avec les tests en pile.

La comparaison sera uniquement faite sous air, en condition « automobile ».

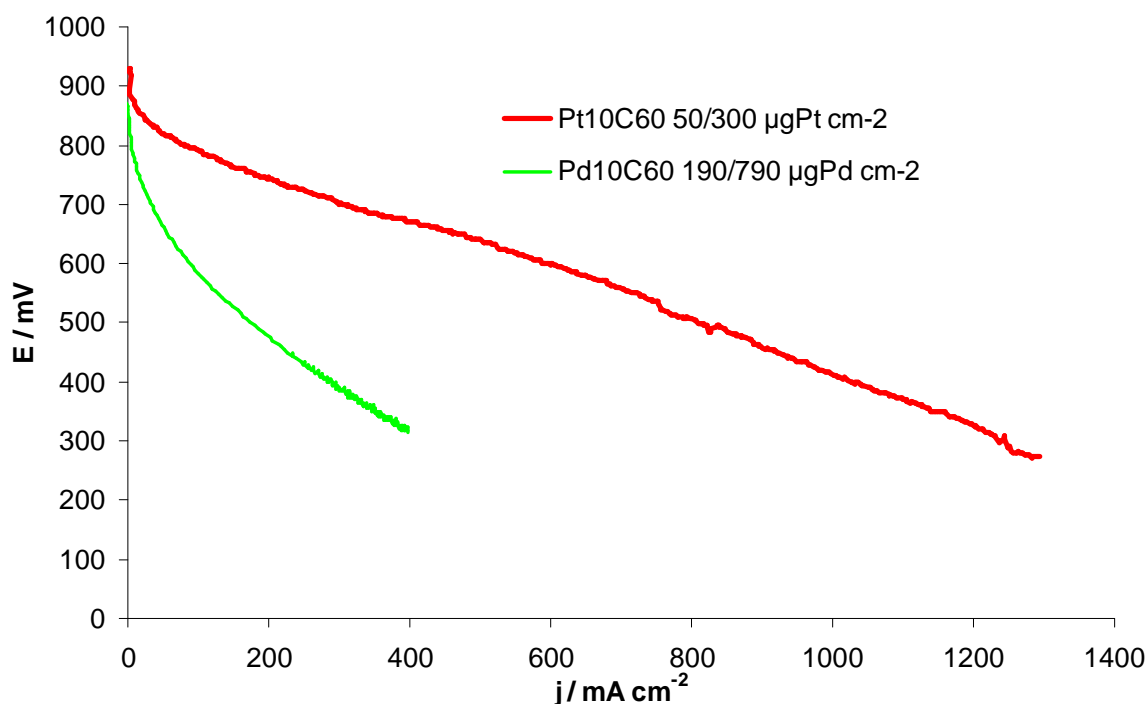


Figure 185 : courbe de polarisation sous air de $\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$ et $\text{Pd}_{10}\text{C}_{60}$ (50 mA s^{-1} , $80 \text{ }^\circ\text{C}$, H_2/air , $150/150 \text{ kPa}$, $1,2/2,0$, $50/50 \text{ \%HR}$)

La comparaison des courbes de polarisation (Figure 185) confirme les résultats obtenus en électrode tournante. Nous pouvons également constater que la tension chute plus rapidement pour $\text{Pd}_{10}\text{C}_{60}$ que pour $\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$, avec plus de 350 mV d'écart à 400 mA cm^{-2} . Et ce, malgré un chargement en palladium beaucoup plus important que celui en platine ($790 \mu\text{g}_{\text{Pd}} \text{ cm}^{-2}$ contre $300 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$).

La dernière comparaison effectuée est la cinétique de diminution des courants d'oxydation de l'hydrogène suite à l'adsorption du monoxyde de carbone mesurée en demi-pile. Dans le cas du palladium, nous avons mesuré qu'il fallait environ $10000 \text{ s mg}^{-1}_{\text{Pd}}$ contre plus de $35000 \text{ s mg}^{-1}_{\text{Pt}}$ dans le cas de $\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$ pour atteindre un état quasi stationnaire. L'état quasi stationnaire était atteint avec 90 \% des sites de $\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$ empoisonnés contre seulement 77 \% des sites de $\text{Pd}_{10}\text{C}_{60}$. Nous pouvons donc estimer que les métalofullerènes de platine sont plus tolérants à l'empoisonnement au monoxyde de carbone que ceux de palladium.

Ces comparaisons montrent que les métalofullerènes de platine sont plus performants et intéressants que ceux de palladium. Nous avons voulu vérifier si, comme

dans le cas des catalyseurs classiques, l'association de deux métaux permettrait d'obtenir un effet de synergie, dopant les performances du catalyseur.

Pour des raisons de complexité de la synthèse (voir chapitre 2) et de disponibilité des précurseurs, seul le bimétallique platine et palladium PtPdC₆₀ a été testé. Ses performances en réduction de l'oxygène seront comparées à celles de PtC₆₀ et PdC₆₀.

Avec l'encre à base de toluène (Figure 186), le métalofullerène bimétallique présente des performances très intéressantes en comparaison des composés PtC₆₀ et PdC₆₀. En effet, malgré un potentiel à courant nul relativement faible (940 mV contre 970 mV pour PtC₆₀), la densité de courant massique à 0,8 V vs. ERH est vingt-cinq fois supérieure (0,15 A g⁻¹_{Pt} contre moins de 0,01 A g⁻¹_{Pt}) à celle de PtC₆₀ (pas de mesure possible à ce potentiel pour PdC₆₀).

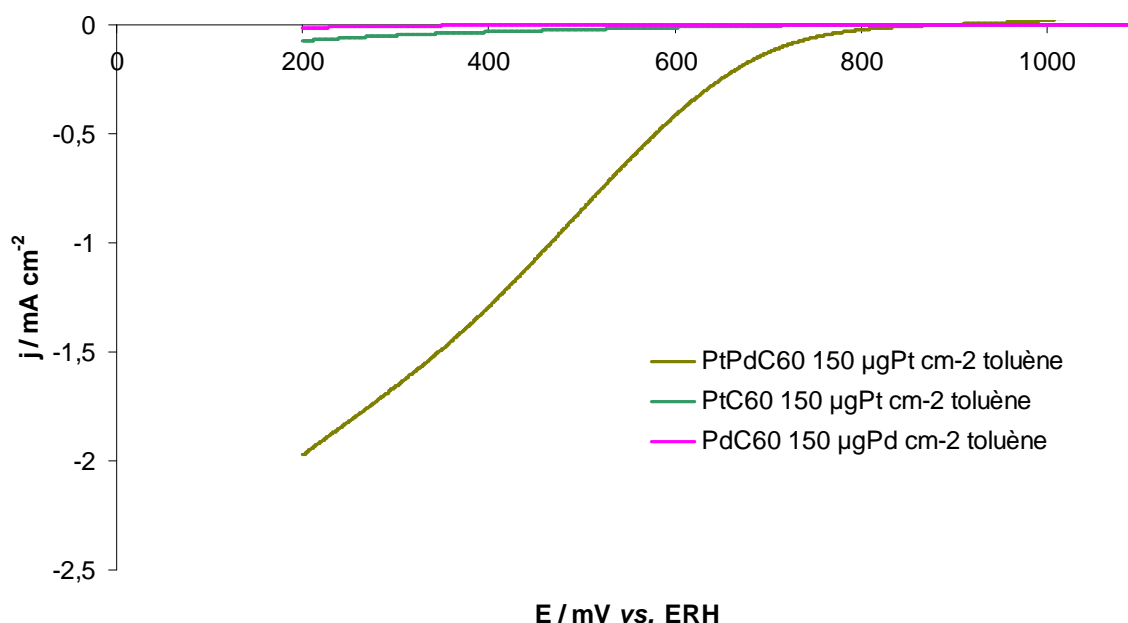


Figure 186 : comparaison des voltampérogrammes de réduction de l'oxygène sur les catalyseurs PtC₆₀, PdC₆₀ et PtPdC₆₀ en encre dans le toluène (900 tr min⁻¹, 2 mV s⁻¹, O₂, H₂SO₄ 0,5 M, effet capacitif corrigé)

Le bimétallique pouvant également être considéré comme un métalofullerène de stœchiométrie deux, nous l'avons comparé à Pt₂C₆₀ et Pd₂C₆₀ (Figure 187). Là encore, le bimétallique est environ quinze fois meilleur que le Pt₂C₆₀ à 0,8 V.

Résultats électrochimiques et discussion

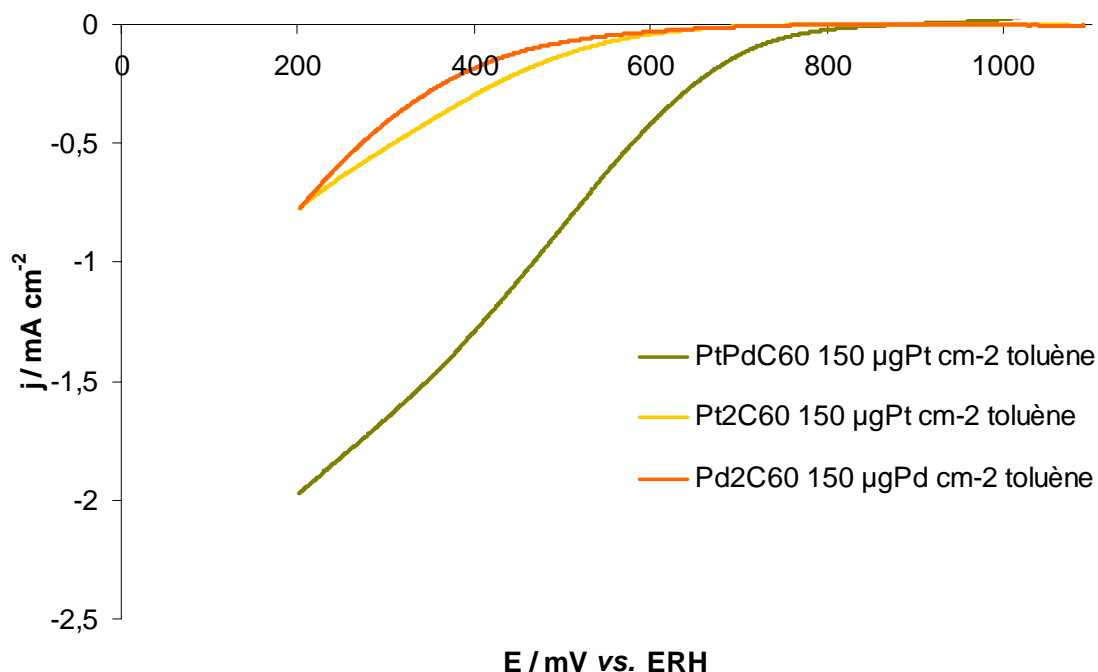


Figure 187 : comparaison des courants de réduction de l'oxygène sur les catalyseurs Pt_2C_{60} , Pd_2C_{60} et PtPdC_{60} en encres dans le toluène (900 tr min^{-1} , 2 mV s^{-1} , O_2 , H_2SO_4 0,5 M, effet capacitif corrigé)

En revanche, en encres « classique », la performance du bimétallique est proche de celle de PtC_{60} (Figure 188) mais reste quand même intéressante car le chargement en platine est plus faible (le chargement en métal global est similaire). Cette différence avec les encres dans le toluène peut s'expliquer par la mise en œuvre du catalyseur sur le disque de l'électrode tournante. En effet, pour les composés Pt_2C_{60} et Pd_2C_{60} , il n'a pas été possible d'obtenir un film à peu près uniforme sur le disque et, dans le cas de PtPdC_{60} n'a peut-être pas été optimal comme peut l'être celui obtenu avec les métalofullerènes dispersés dans le toluène.

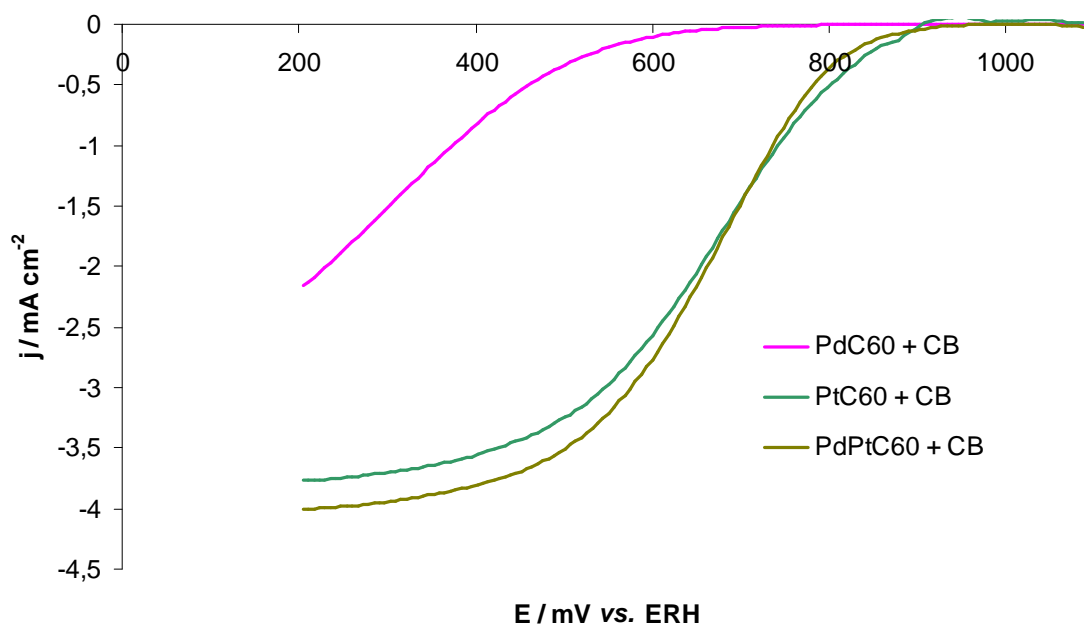


Figure 188 : comparaison des courants de réduction de l'oxygène sur les catalyseurs PtC_{60} , PdC_{60} et PtPdC_{60} en encres classiques (900 tr min^{-1} , 2 mV s^{-1} , O_2 , H_2SO_4 0,5 M, effet capacitif corrigé)

Malgré ce dernier résultat et la difficulté supplémentaire de la synthèse, le métallofullerène bimétallique présente une activité catalytique très intéressante. On peut émettre l'hypothèse que la synthèse d'un bimétallique platine et palladium de plus haute stœchiométrie pourrait grandement améliorer les performances obtenues par ces composés vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène. D'autres métaux classiquement utilisés dans les catalyseurs bimétalliques, comme le cobalt, le ruthénium ou le nickel, peuvent également être envisagés. IL serait donc très intéressant de mettre au point et d'optimiser leurs synthèses originales.

4.2. Les catalyseurs non-nobles à base de fer

Dans ce paragraphe, nous étudierons tout d'abord les performances électrochimiques des catalyseurs à base de phtalocyanine de fer issus de la première synthèse (décrite dans le chapitre 2) dont la quantité de fer par rapport au carbone est de 5 % en masse avant pyrolyse. Ceci permettra d'évaluer l'effet du changement de carbone support entre le noir de carbone et le fullerène C₆₀.

Dans un second temps, nous étudierons la seconde série de catalyseur dont le chargement est beaucoup plus important dans le but de juger l'intérêt de ces supports carbone avec des teneurs en fer plus importantes.

Dans les deux cas, un intérêt particulier sera porté à la production de peroxyde d'hydrogène, souvent très importante sur ce type de catalyseur.

En électrode tournante à disque-anneau et demi-pile, les catalyseurs ont d'abord été caractérisés sous azote. Tous les catalyseurs, quels que soient le support et la teneur en métal, présentaient au premier balayage dans le sens cathodique un important pic d'oxydation vers 400 mV vs. ERH qui n'apparaît plus aux passages suivants. Le balayage dans le sens anodique fait apparaître une autre bosse vers 300 mV qui s'atténue très rapidement. Comme nous n'observons pas de pic de réduction correspondant, nous pouvons en déduire que cette oxydation est irréversible. Un analyseur de gaz par spectrométrie de masse a été branché en sortie de la demi-pile pour tenter de déterminer la nature de ces pics d'oxydations mais aucune espèce gazeuse n'a été détectée.

Une fois les cycles stabilisés, nous n'observons plus qu'un pic d'oxydation vers 700 mV qui est réduit vers 600 mV.

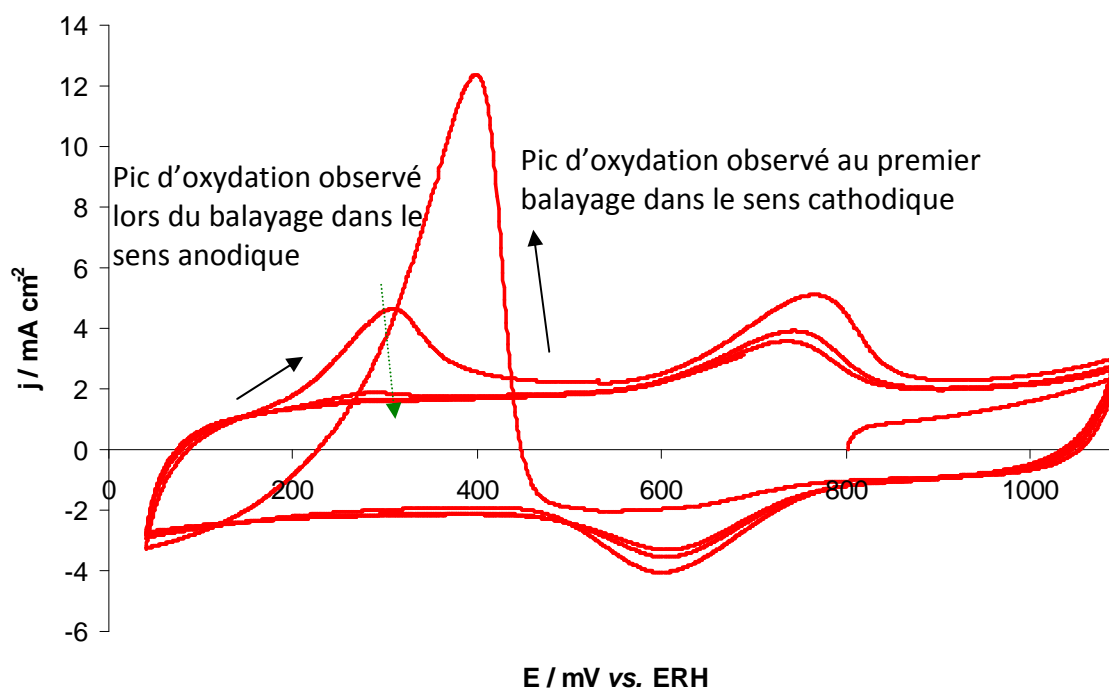


Figure 189 : voltampérogrammes sous azote en RRDE sur le catalyseur FePc / (C_{60}) + CB 25 % (900 tr min^{-1} , 20 mV s^{-1} , O_2 , H_2SO_4 0,5 M)

Sous oxygène (Figure 190), nous constatons qu'il y a peu de différence de performance entre le support à base de noir de carbone (bleu) et celui avec le fullerène (rouge). La densité de courant à 0,8 V est plus élevée sur le noir de carbone mais le potentiel à courant nul est plus important pour le fullerène (Tableau 22). Néanmoins, la courbe de réduction de l'oxygène pour le C_{60} présente une morphologie légèrement différente de celle obtenue avec le noir de carbone. La mesure de la production de peroxyde d'hydrogène (Figure 191) permet d'expliquer cette différence. En effet, la réduction de l'oxygène sur le catalyseur à base de fullerène produit beaucoup plus d'eau oxygénée que sur le noir de carbone. De plus, dans les cas où il y a initialement du noir de carbone, la proportion de production de peroxyde d'hydrogène est à peu près constante quelque soit le potentiel. Dans le cas du fullerène, cette proportion augmente dans les bas potentiels jusqu'à atteindre près de 25 % contre moins de 15 % pour les deux autres.

Etrangement, le catalyseur synthétisé sur un mélange des deux carbones (noir de carbone et fullerène) présente des performances inférieures à ceux synthétisés sur un support unique. Ceci s'explique peut être par le fait que le mélange de carbone ne se disperse pas très bien dans le mélange acétone et toluène, et qu'il y aurait donc une moins bonne adsorption de la phtalocyanine de fer, par rapport aux carbones seuls bien dispersés.

Résultats électrochimiques et discussion

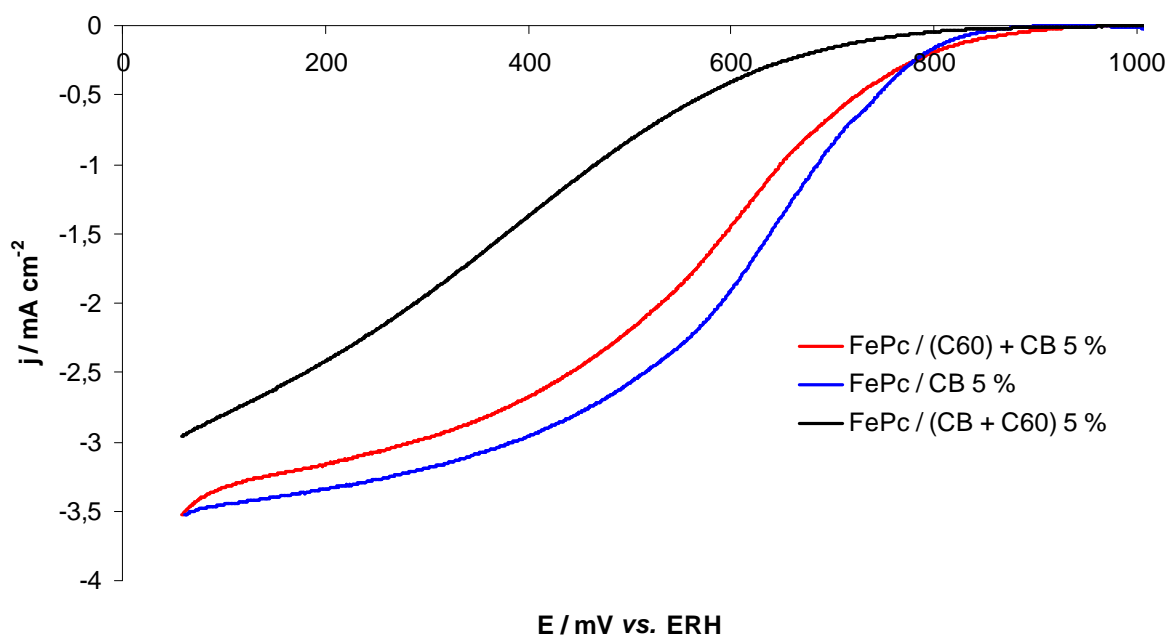


Figure 190 : voltampérommes de réduction de l'oxygène en RRDE sur les catalyseurs FePc 5 % (900 tr min⁻¹, 2 mV s⁻¹, O₂, H₂SO₄ 0,5 M, effet capacitif corrigé)

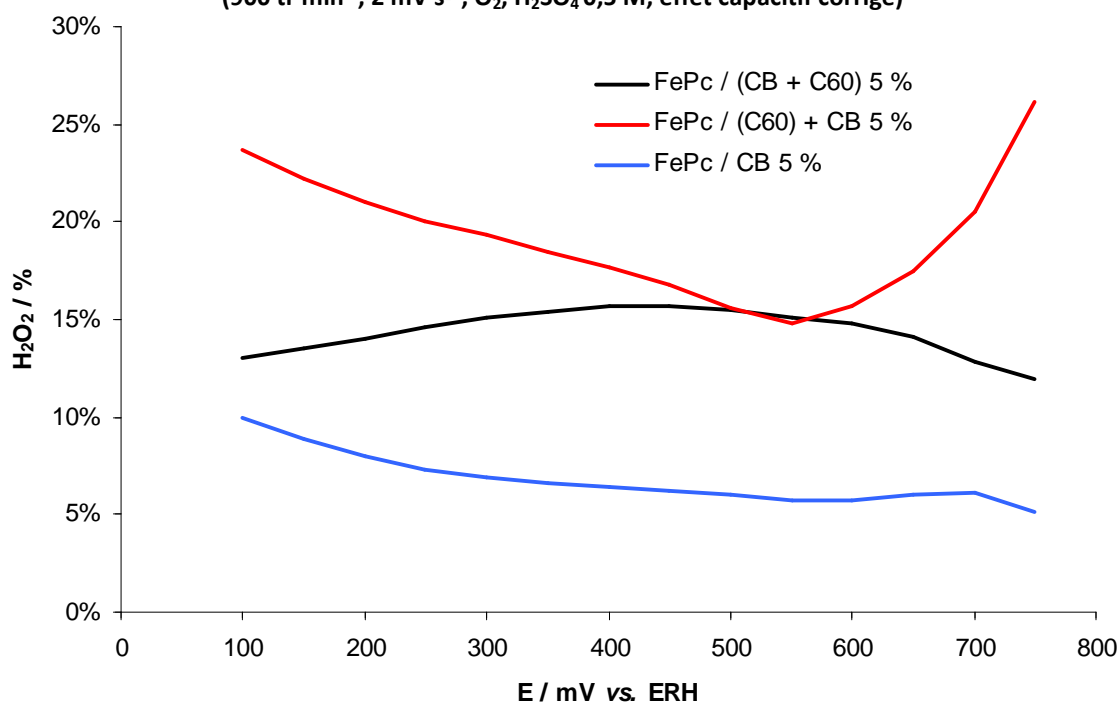


Figure 191 : production d'H₂O₂ lors de la réduction de l'oxygène sur les catalyseurs FePc 5 % (900 tr min⁻¹, 2 mV s⁻¹, O₂, H₂SO₄ 0,5 M)

Composé	Chargement / mg cm ⁻²	OCV / mV	j @ 0,8 V / A g ⁻¹	H ₂ O ₂ moyenne / %
FePc / CB 5 %	0,38	930	0,43	7
FePc / (CB + C ₆₀) 5 %	0,25	855	0,22	15
FePc / C ₆₀ + CB 5 %	0,50	980	0,38	19

Tableau 22 : résumé des performances en RRDE sous oxygène des catalyseurs FePc 5 %

Dans le Tableau 22, nous avons présenté le résumé des performances de ces catalyseurs. Nous pouvons noter que la densité de courant massique du catalyseur adsorbé

sur le fullerène (avec ajout de noir de carbone dans l'encre) est très proche de celle du catalyseur adsorbé sur noir de carbone. De plus, le potentiel à l'abandon est plus élevé de 50 mV. Ceci montre que le fullerène possède un intérêt pour ce genre de catalyseur, malgré une proportion de production de peroxyde d'hydrogène plus élevée.

Ces composés ont également été testés en demi-pile avec tout d'abord un faible chargement en catalyseur, carbone inclus (Figure 192).

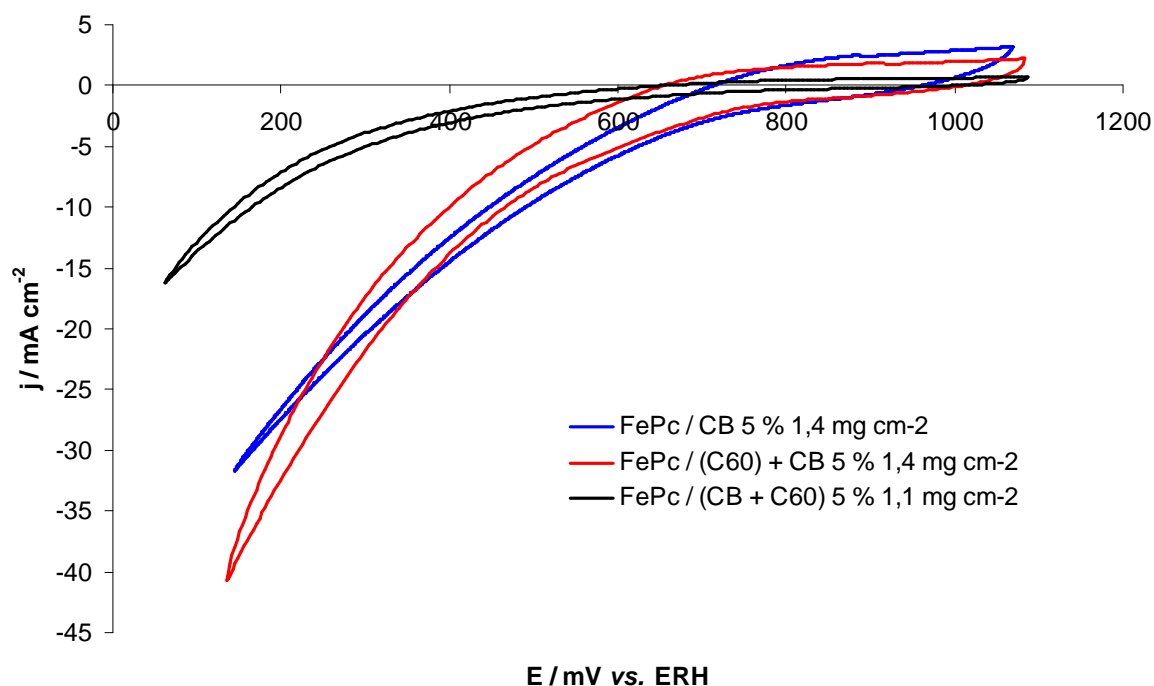


Figure 192 : voltampérogrammes de réduction de l'oxygène en demi-pile sur les catalyseurs FePc 5 % faiblement chargés (20 mV s⁻¹, O₂, H₂SO₄ 0,5 M, chute ohmique corrigés)

Pour ces voltampérogrammes, il n'a pas été possible de soustraire l'effet capacitif car la morphologie des courbes sous azote et sous oxygène ne correspondaient pas exactement (inclinaison différente des courbes). Malgré tout, avec des chargements équivalents, il est possible de comparer les catalyseurs.

Comme en électrode tournante, les performances des composés à base de noir de carbone et de fullerène sont à peu près similaires mais que le composé synthétisé sur un mélange des deux carbones présente des performances en retrait.

Nous avons par la suite tenté d'augmenter le chargement en catalyseur dans le but d'augmenter la densité de courant surfacique, sans se préoccuper de la densité de courant massique. Il n'a pas été possible d'obtenir la même quantité de catalyseur dans le cas du fullerène que dans le cas du noir de carbone car les couches actives relativement épaisses (proche du millimètre contre quelques dizaines de micromètres pour une couche active classique) ont tendance à se délaminer.

D'une manière générale, l'augmentation du chargement en catalyseur conduit à une importante amélioration de la densité de courant surfacique à 0,8 V (Tableau 23), malgré une diminution de la densité de courant massique. Cet exemple illustre le fait qu'il est très intéressant d'augmenter le nombre de sites actifs dans le cas des catalyseurs non-nobles. En

revanche, cette augmentation est limitée par l'épaisseur de la couche active, et non par le prix comme c'est le cas avec les catalyseurs à base de métaux nobles.

Composé	Chargement / mg cm^{-2}	OCV / mV	$j @ 0,8 \text{ V} / \text{mA cm}^{-2}$	$j @ 0,8 \text{ V} / \text{A g}^{-1}$
FePc / CB 5 %	1,4	870	0,32	0,23
FePc / CB 5 %	40	920	2,9	0,07
FePc / (CB + C ₆₀) 5 %	1,1	830	0	0
FePc / C ₆₀ + CB 5 %	1,4	870	0,14	0,1
FePc / C ₆₀ + CB 5 %	17	900	1,5	0,09

Tableau 23 : résumé des performances en demi-pile sous oxygène des catalyseurs FePc 5 %

Nous avons donc essayé d'augmenter la quantité de site actif par rapport au carbone afin d'augmenter les performances, tout en conservant une épaisseur raisonnable de couche active.

De la même façon, ces catalyseurs ont été testés d'abord en électrode tournante puis en demi-pile.

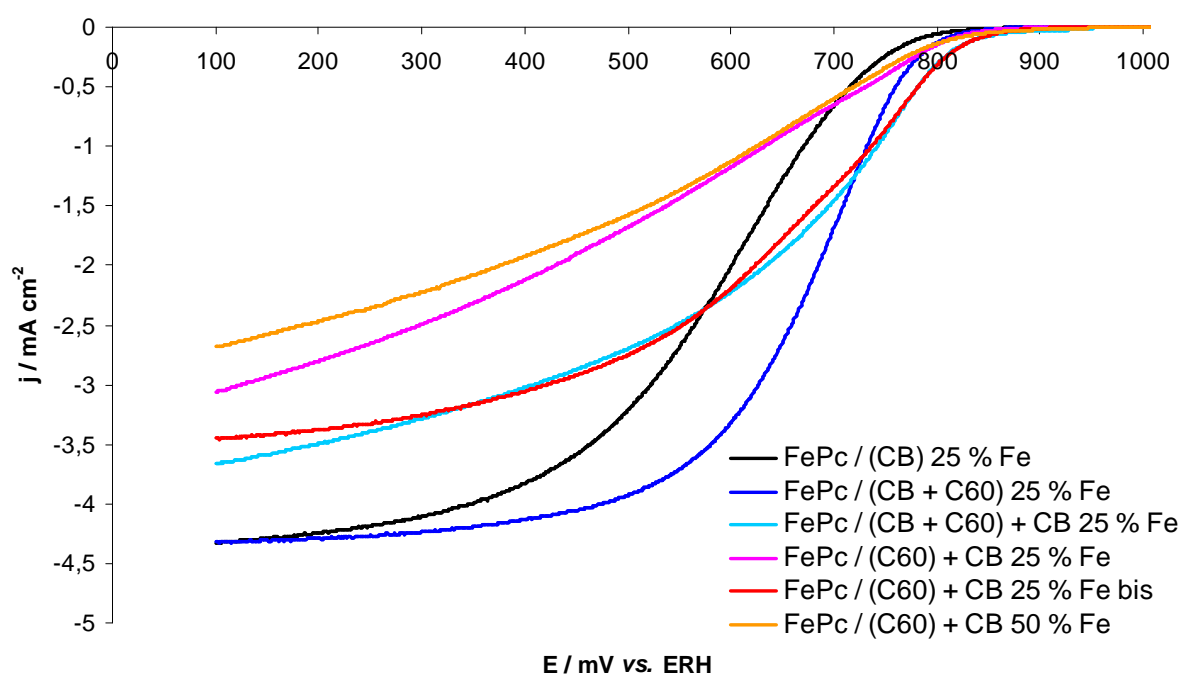


Figure 193 : courants de réduction de l'oxygène en RRDE sur les catalyseurs FePc 25 % et 50 % (900 tr min^{-1} , 2 mV s^{-1} , O_2 , $\text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ M}$, effet capacitif corrigé)

Dans cette série, il y a deux catalyseurs FePc / (C₆₀) + CB car, suite à un problème lors de la synthèse, le composé a été de nouveau synthétisé (voir chapitre 2). De même, au vu des précédents résultats sur les catalyseurs synthétisés sur le mélange de noir de carbone et de fullerène, nous avons essayé d'augmenter les performances en ajoutant encore du noir de carbone (25 % en masse) au composé pyrolysé.

Avec les teneurs en catalyseurs sur le carbone plus importantes, nous constatons que l'ensemble des catalyseurs synthétisés avec du fullerène (uniquement ou en mélange avec du noir de carbone) présentent une meilleure densité de courant à 0,8 V que celui synthétisé

sur du noir de carbone seul (Tableau 24). Néanmoins, nous observons sur les voltampérogrammes présentés sur la Figure 193 que lorsque le potentiel diminue, les performances de ces catalyseurs deviennent inférieures à celle de FePc / CB ; à l'exception de FePc / (C₆₀ + CB). La forme des courbes suggère que, comme avec les catalyseurs à 5 %, la production de peroxyde d'hydrogène doit être importante.

Ce doute est confirmé en analysant la production d'eau oxygénée (Figure 194) où l'on constate une importante fraction de réaction à deux électrons pour tous les catalyseurs. Ce phénomène étant moindre pour FePc / CB et FePc / (C₆₀ + CB).

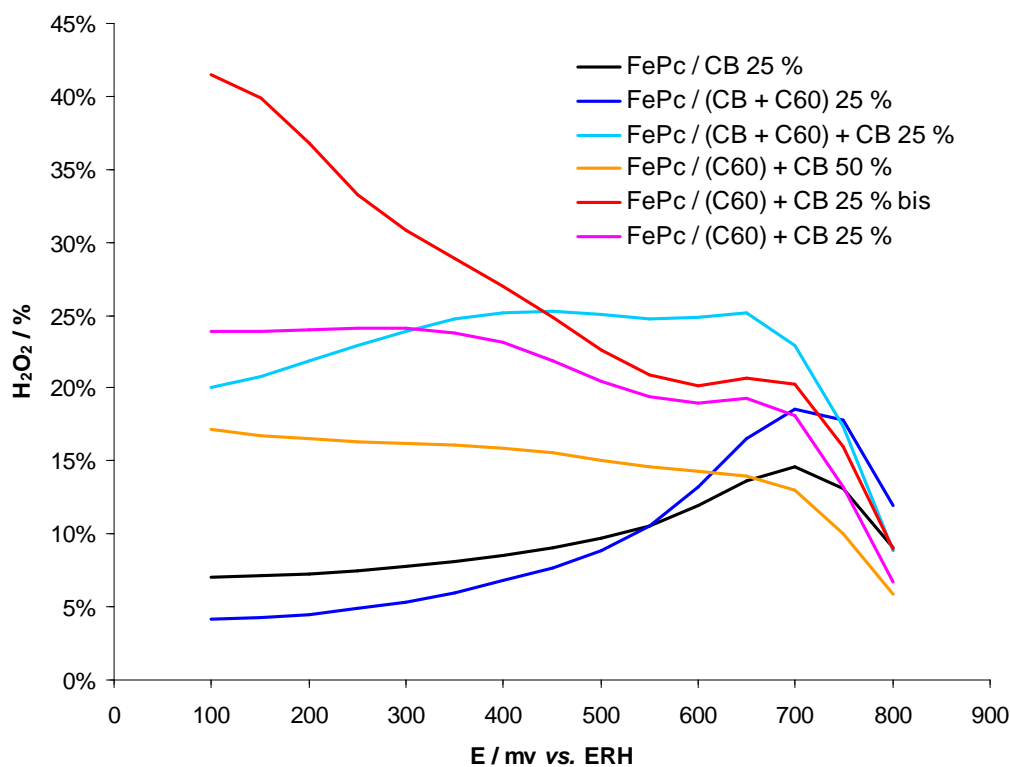


Figure 194 : production d'H₂O₂ lors de la réduction de l'oxygène sur les catalyseurs FePc fortement chargés (900 tr min⁻¹, 2 mV s⁻¹, O₂, H₂SO₄ 0,5 M)

En soustrayant la fraction de réaction de réduction de l'oxygène à deux électrons, nous obtenons la part due uniquement à la réduction de l'oxygène en eau. Il est ainsi possible de constater que la perte de densité de courant due à la faible sélectivité des catalyseurs est très importante (voir l'exemple Figure 195).

Résultats électrochimiques et discussion

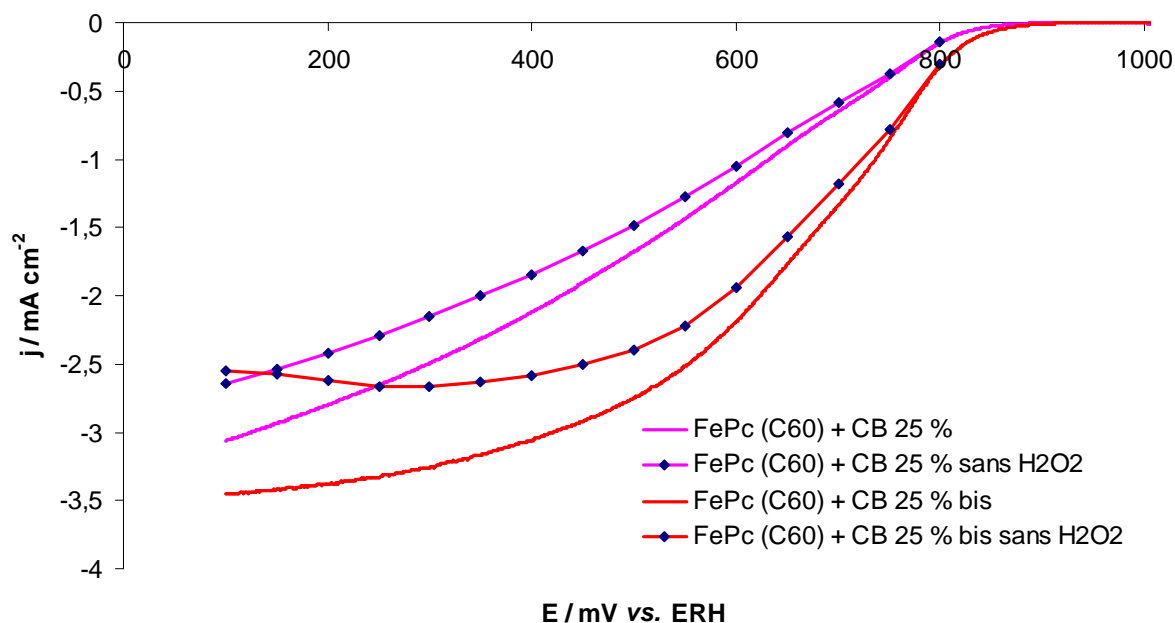


Figure 195 : comparaison des performances des deux FePc / (C60) + CB 25 % avec et sans la contribution de la réaction de réduction de l'oxygène en eau oxygénée (900 tr min⁻¹, 2 mV s⁻¹, O₂, H₂SO₄ 0,5 M, effet capacitif corrigé)

En comparant les performances de cette série de catalyseurs (Tableau 24) et ceux faiblement chargés (Tableau 22), nous remarquons qu'il n'y a que deux composés dont la densité de courant à 0,8 V a été améliorée : FePc / (CB + C₆₀) + CB et FePc / (C₆₀) + CB bis. Malgré des potentiels à courant nuls élevés, les autres catalyseurs fortement chargés présentent des performances plus faibles à 0,8 V.

Composé	Chargement / mg cm ⁻²	OCV / mV	j @ 0,8 V / mA mg ⁻¹	H ₂ O ₂ moyenne / %
FePc / CB 25 %	0,50	940	0,11	10
FePc / (CB + C ₆₀) 25 %	0,50	900	0,26	9
FePc / (CB + C ₆₀) + CB 25 %	0,50	970	0,63	24
FePc / (C ₆₀) + CB 25 %	0,50	930	0,32	22
FePc / (C ₆₀) + CB bis 25 %	0,50	960	0,65	28
FePc / (C ₆₀) + CB 50 %	0,50	980	0,28	16

Tableau 24 : résumé des performances en RRDE sous oxygène des catalyseurs FePc fortement chargés

En revanche, en comparant les meilleurs catalyseurs de chaque série à 0,7 V, les conclusions peuvent être différentes (Tableau 25). En effet, dans ce cas là, les catalyseurs fortement chargés sont pratiquement tous plus performants que les faiblement chargés, à l'exception de FePc / CB 25 %. Nous pouvons en particulier noter la bonne performance de FePc / (CB + C₆₀) 25 %. Dans ce cas là, la synthèse du catalyseur sur un mélange de carbone semble donner un composé plus performant, malgré un potentiel à courant nul plus faible que pour les autres catalyseurs.

Notons également que le catalyseur dont la synthèse a été répétée (avec un temps de purge à l'argon avant pyrolyse plus long que pour l'autre catalyseur), présente de

meilleures performances ; y compris en tenant compte de la production supérieure en peroxyde d'hydrogène (Figure 195).

Composé	Chargement / mg cm^{-2}	OCV / mV	$j @ 0,7 \text{ V} / \text{mA cm}^{-2}$	$j @ 0,7 \text{ V} / \text{A g}^{-1}$
FePc / CB 25 %	0,50	940	0,66	1,33
FePc / CB 5 %	0,38	930	0,65	1,74
FePc / (CB + C ₆₀) 25 %	0,50	900	1,68	3,36
FePc / (CB + C ₆₀) + CB 25 %	0,50	970	1,46	2,92
FePc / (C ₆₀) + CB bis 25 %	0,50	960	1,35	2,7
FePc / (C ₆₀) + CB 5 %	0,50	980	0,85	1,7

Tableau 25 : comparaison des performances en RRDE sous oxygène à 0,7 V des catalyseurs FePc

Enfin, les propriétés électrocatalytiques de ces catalyseurs fortement chargés ont été testées en demi-pile. Les voltampérogrammes (Figure 196) obtenus sont similaires à ceux obtenus précédemment

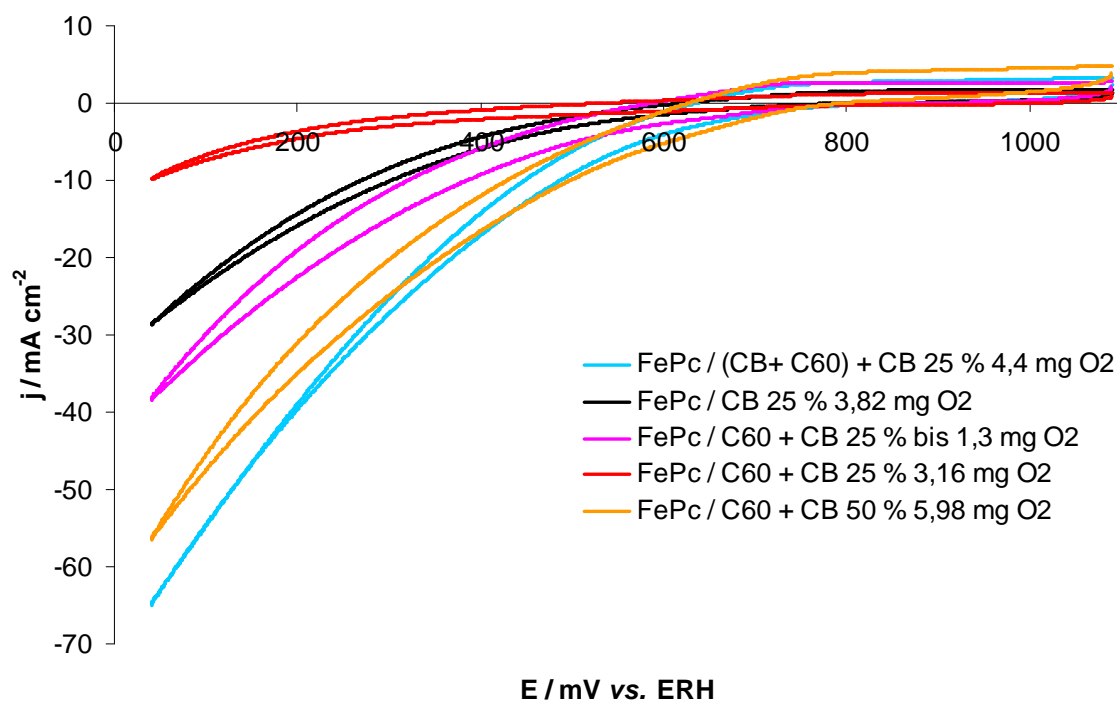


Figure 196 : voltampérogrammes de réduction de l'oxygène en demi-pile sur les catalyseurs FePc 25% et 50% (20 mV s⁻¹, O₂, H₂SO₄ 0,5 M)

Les deux échantillons présentant les meilleures performances sont, sans surprise, les deux plus chargés. En revanche, l'échantillon le moins chargé, le FePc / C₆₀ + CB 25 % bis a des performances supérieures à FePc / C₆₀ + CB 25 % et FePc / CB 25 % pourtant beaucoup chargés (Tableau 26). La comparaison avec la première série de catalyseur (Tableau 23) montre que les performances obtenues en demi-pile sont systématiquement inférieures, à celles que nous avons observées avec l'électrode tournante. Ce résultat est peut être dû à un trop faible chargement des échantillons ou à une résistance plus élevée de la couche active due à l'épaisseur.

Composé	Chargement / mg cm^{-2}	OCV / mV	$j @ 0,8 \text{ V} / \text{mA cm}^{-2}$	$j @ 0,8 \text{ V} / \text{A g}^{-1}$
FePc / CB 25 %	3,82	870	0,05	0,01
FePc / (CB + C ₆₀) + CB 25 %	4,40	780	0,1	0,02
FePc / C ₆₀ + CB 25 %	3,16	830	0,05	0,02
FePc / C ₆₀ + CB bis 25 %	1,30	770	0,06	0,05
FePc / C ₆₀ + CB 50 %	5,98	900	0,21	0,03

Tableau 26 : résumé des performances en demi-pile sous oxygène des catalyseurs FePc 25 % et 50 %

Tous ces résultats montrent l'intérêt de réaliser des catalyseurs non-nobles en utilisant des fullerènes en remplacement du noir de carbone, en particulier si l'on souhaite obtenir un important chargement en métal. De plus, nous pouvons remarquer que la synthèse, et en particulier la pyrolyse, est très importante pour les performances obtenues en réduction de l'oxygène, incluant la production de peroxyde d'hydrogène. D'importantes optimisations peuvent ainsi être espérées en optimisant la composition des encres réalisées avec ces catalyseurs.

4.3. Comparaison des catalyseurs avec Pt/C, PtCo/C commercial et Pt/C₆₀ et Pd/C commercial

Les catalyseurs testés dans cette étude ont été comparés à des catalyseurs commerciaux de platine mais aussi de platine – cobalt, actuelle référence commerciale au niveau des performances au sein du laboratoire LCPem. Dans cette étude, les catalyseurs non-nobles ont été caractérisés afin d'observer l'effet du carbone support et ont des performances très clairement en dessous de celles des catalyseurs commerciaux mais la comparaison sera tout de même donnée à titre indicatif. Les comparaisons seront essentiellement réalisées en électrode tournante afin de caractériser principalement les propriétés électrocatalytiques du catalyseur et non les conséquences de sa mise en forme.

Toutefois, les meilleurs métallofullerènes qui ont été testés en pile seront comparés à un catalyseur commercial dont le dépôt a été réalisé avec les derniers développements du laboratoire. Cette comparaison permettra de situer ces nouveaux composés vis-à-vis de l'état de l'art actuel.

La comparaison (Figure 197 et Tableau 27) avec un catalyseur commercial Tanaka® Pt/C 46 %, en électrode tournante sous oxygène, montre que les performances des métallofullerènes sont proches de celle du catalyseur de référence. Il est intéressant de noter que l'activation de Pt₄C₆₀ + CB est similaire à celle de Pt/C 46 % et que Pt₁₀C₆₀ + CB est plus performant que ce catalyseur.

Nous avons également comparé les propriétés de ces métallofullerènes avec celles de nanoparticules de platine déposées sur du fullerène C₆₀ à hauteur de 20 % en masse (noté Pt/C₆₀). Ce catalyseur, comme les autres catalyseurs à base de fullerène nécessite d'être utilisé avec un ajout de noir de carbone afin d'améliorer les performances. Les métallofullerènes à base de platine, Pt₄C₆₀ + CB et Pt₁₀C₆₀ + CB, présentent des performances très supérieures à celle de Pt/C₆₀ + CB. En outre, Pd₁₀C₆₀ + CB présente des performances assez proches de ce catalyseur à base de platine.

Résultats électrochimiques et discussion

En revanche, nous pouvons remarquer que la production de peroxyde d'hydrogène est légèrement supérieure sur les métalofullerènes que sur le catalyseur commercial. C'est un point dont il faut tenir compte vis-à-vis de la durabilité des éléments du cœur de pile.

Dans le cas des catalyseurs non-nobles, force est de constater que les performances sont encore très inférieures à celles des catalyseurs à base de platine et même de palladium. Néanmoins, il faut nuancer ce résultat par le fait que la synthèse n'a pas été optimisée et qu'un gain important peut être espéré.

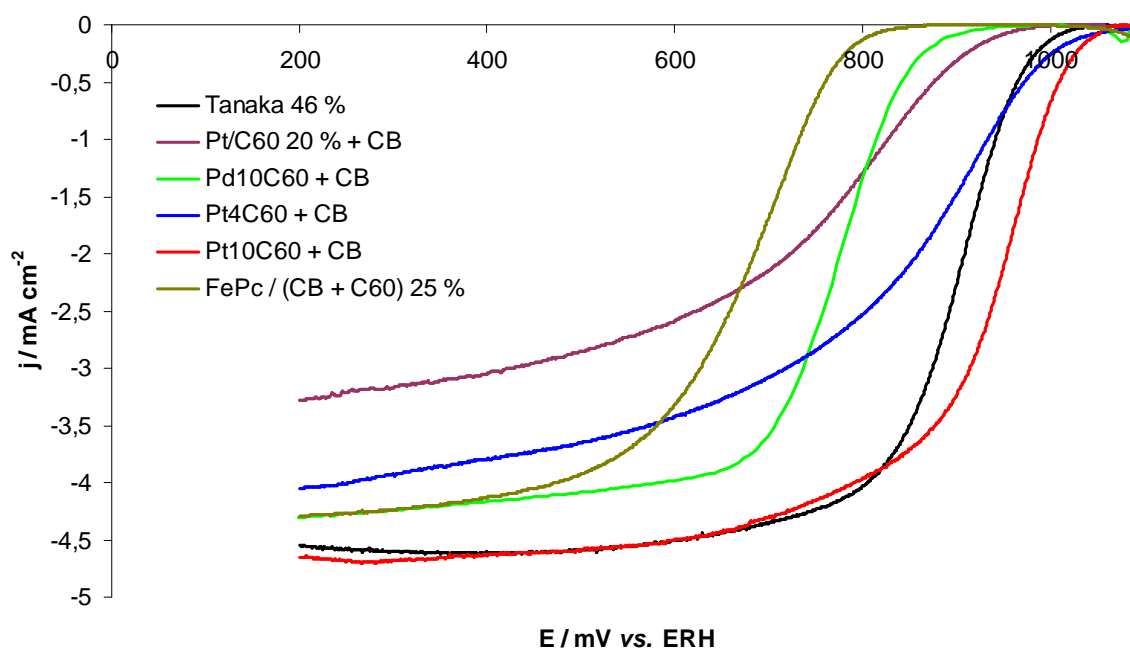


Figure 197 : comparaison des courants de réduction de l'oxygène en RRDE sur différents catalyseurs (900 tr min^{-1} , 2 mV s^{-1} , O_2 , H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$, effet capacitif corrigé)

Le Tableau 27 résume les performances des catalyseurs comparés. Nous avons ajouté la densité de courant à $0,8 \text{ V}$ rapportée au prix, en euro, de métal dans le catalyseur. Ainsi, malgré des performances relativement faibles par rapport aux catalyseurs à base de métaux nobles, les catalyseurs à base de fer sont extrêmement avantageux sur le plan financier, avec un coût de revient plus de 14000 fois plus faible que le catalyseur commercial de platine. Seul le prix du métal a été pris en compte et le fer a été estimé à 10^{-4} € g^{-1} soit 100 € la tonne. En prenant en compte le coût de la phtalocyanine de fer (126 € pour 10 g chez Sigma Aldrich), la performance du catalyseur non noble est alors de $0,002 \text{ A €}^{-1}$, ce qui est beaucoup moins intéressant que le platine. Néanmoins, le prix de la phtalocyanine de fer est élevé en grande partie à cause de la faible quantité achetée.

Résultats électrochimiques et discussion

Catalyseur	Pt/C ₆₀ 20 % + CB	Tanaka® 46 %	Pd ₁₀ C ₆₀ + CB	Pt ₄ C ₆₀ + CB	Pt ₁₀ C ₆₀ + CB	FePc / (CB + C ₆₀) 25 %
Chargement métal / mg cm ⁻²	0,5	0,53	0,69	0,3	0,63	0,5
OCV / mV	1020	1020	940	1090	1080	900
j @ 0,9 V / mA cm ⁻²	0,3	2,28	0,02	1,48	3,24	0
j @ 0,9 V / A g ⁻¹	0,6	4,3	0,03	4,93	5,14	0
j @ 0,8 V / mA cm ⁻²	1,3	3,97	0,5	2,53	4,03	0,13
j @ 0,8 V / A g ⁻¹	2,6	7,49	0,72	8,43	6,4	0,26
j @ 0,8 V / A € ⁻¹	0,06	0,18	0,04	0,2	0,15	2600
H ₂ O ₂ / %	5,23	2	12	6,7	5,3	8,6

Tableau 27 : comparaison des performances de catalyseurs en réduction de l'oxygène en RRDE

Nous n'avons pas testé de catalyseur commercial Pd/C pour avoir une comparaison avec Pd₁₀C₆₀ mais les données trouvées dans la littérature montrent que ce catalyseur donne lieu à un potentiel à courant nul relativement élevé (entre 800^{109,110} et 900¹¹¹ mV dans l'état de l'art). De même, la densité de courant mesurée à 0,8 V dans ce travail est souvent comparable à celles notées dans la littérature^{109,110,111}. En revanche, les courants de réduction de l'oxygène obtenus à 0,9 V sont inférieurs aux meilleurs catalyseurs de palladium que nous avons pu trouver dans la littérature¹¹².

Pd₁₀C₆₀ est donc un très bon catalyseur de palladium mais qui présente le même défaut que les autres catalyseurs de ce genre, à savoir avoir des performances bien inférieures aux catalyseurs de platine pour un coût de métal quasiment comparable (cf. chapitre 1).

Précédemment (paragraphe 4.1.1.1), nous avons fait remarquer que, dans le cas de Pt₁₀C₆₀ + CB, la réduction de l'oxygène était limitée par la diffusion de l'oxygène et qu'il était nécessaire de monter à 2500 tr min⁻¹ pour mesurer pleinement son potentiel catalytique. A cette vitesse de rotation, nous avons comparé les performances de Pt₁₀C₆₀ + CB à celles d'un catalyseur bimétallique Tanaka® PtCo/C 47 %, considéré comme étant l'une des références en termes de performances, parmi les catalyseurs commerciaux (Figure 198).

Résultats électrochimiques et discussion

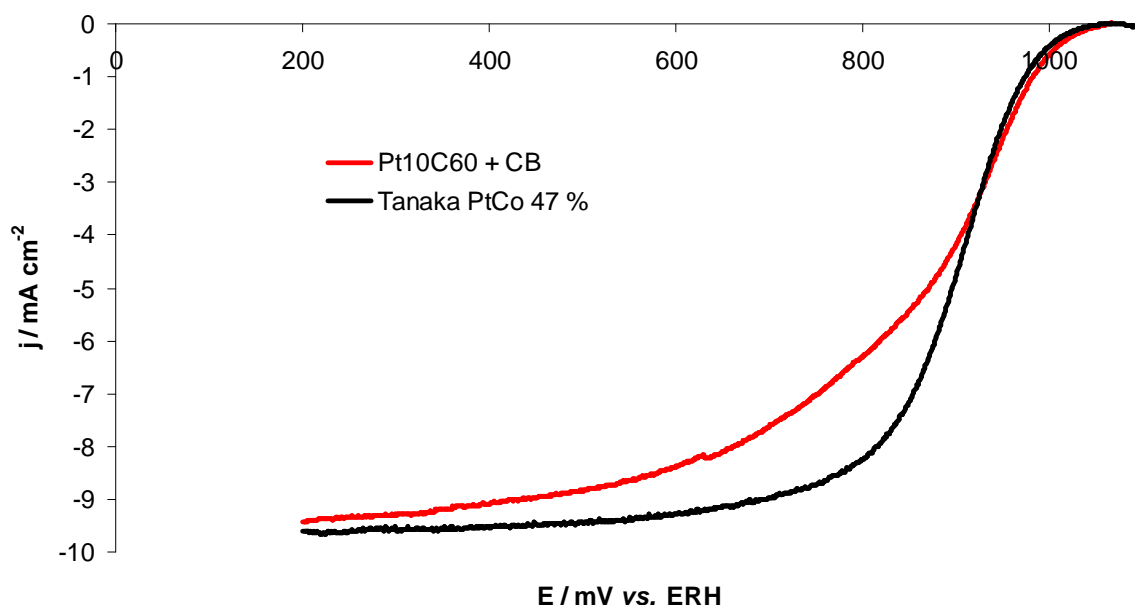


Figure 198 : comparaison des courants de la réduction de l'oxygène en RRDE sur $\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$ + CB et PtCo (2500 tr min^{-1} , 2 mV s^{-1} , O_2 , H_2SO_4 0,5 M, effet capacitif corrigé)

Nous constatons que les performances des deux catalyseurs sont proches, en particulier dans la partie activation. $\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$ + CB présente cependant une inflexion de pente difficile à expliquer. Du fait de ce décrochement, la densité de courant à 0,9 V est plus faible pour le métalofullerène que pour le catalyseur commercial (Tableau 28).

Catalyseur	Tanaka® PtCo 47 %	$\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$ + CB
Chargement / mg cm^{-2}	0,72	0,84
OCV / mV	1060	1060
j @ 0,9 V / mA cm^{-2}	4,68	4,16
j @ 0,9 V / A g^{-1}	6,50	4,95

Tableau 28 : comparaison des performances de $\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$ + CB et PtCo en réduction de l'oxygène en RRDE

Ces comparaisons en électrode tournante montrent que les métalofullerènes présentent un très fort potentiel comme catalyseur par rapport aux produits commerciaux, en particulier avec $\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$. De plus, la comparaison avec Pt/C₆₀ met en lumière l'intérêt de synthétiser ces complexes M_nC_{60} par rapport à une simple réduction chimique. La production de peroxyde d'hydrogène, supérieure sur ces nouveaux catalyseurs, est peut-être due aux impuretés encore présentes dans ces produits à l'issue des synthèses.

Nous allons maintenant vérifier si les métalofullerènes sont aussi intéressants en test en pile, en les comparant au catalyseur commercial Tanaka® Pt/C 46 %.

L'AME ayant servi pour la comparaison a été fabriqué dans le laboratoire avec les derniers développements utilisés. Les couches de diffusion utilisées sont les mêmes que pour les métalofullerènes, des SGL® 24-BC. La membrane est du Nafion® 211, la même que pour $\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$ alors que Pt_4C_{60} et $\text{Pd}_{10}\text{C}_{60}$ nous avons utilisé du Nafion® 212. La comparaison est effectuée sous air, dans les mêmes conditions de fonctionnement.

Résultats électrochimiques et discussion

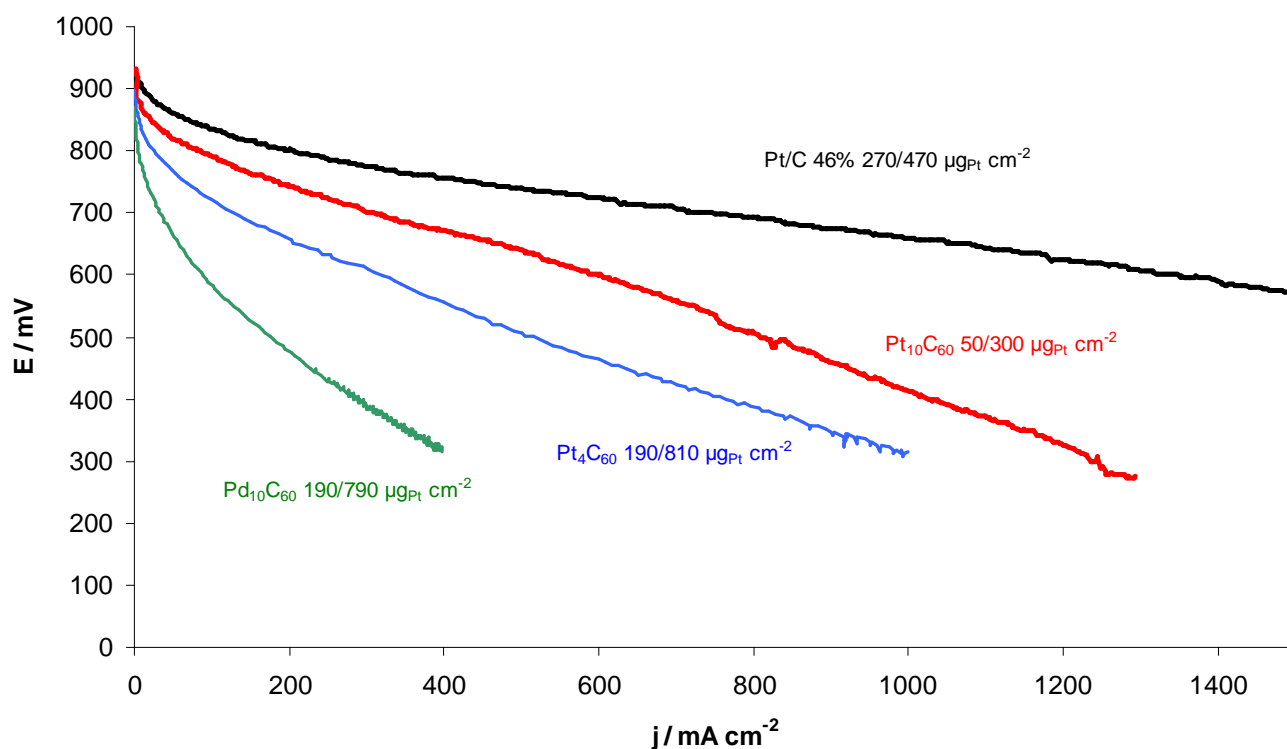


Figure 199 : comparaison sous air des catalyseurs (20 mA s^{-1} , $80 \text{ }^\circ\text{C}$, H_2/air , $150/150 \text{ kPa}$, $1,2/2,0$, $50/50 \text{ \%HR}$)

Sur la Figure 199, nous constatons que les performances des métalofullerènes, pourtant très intéressantes, sont inférieures à celle du catalyseur commercial (le chargement est ici légèrement supérieur à $\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$ mais la situation est la même avec un chargement comparable). La zone d'activation est similaire pour les catalyseurs à base de platine mais la tension chute plus rapidement pour les métalofullerènes.

Afin de comparer l'activation de ces catalyseurs, nous avons tracé l'évolution de la tension de cellule en fonction du logarithme du courant, en ayant pris soin de corriger la tension de la chute ohmique (Figure 200). Nous y avons également représenté les deux pentes théoriques du platine, 60 et 120 mV dec^{-1} à titre de comparaison.

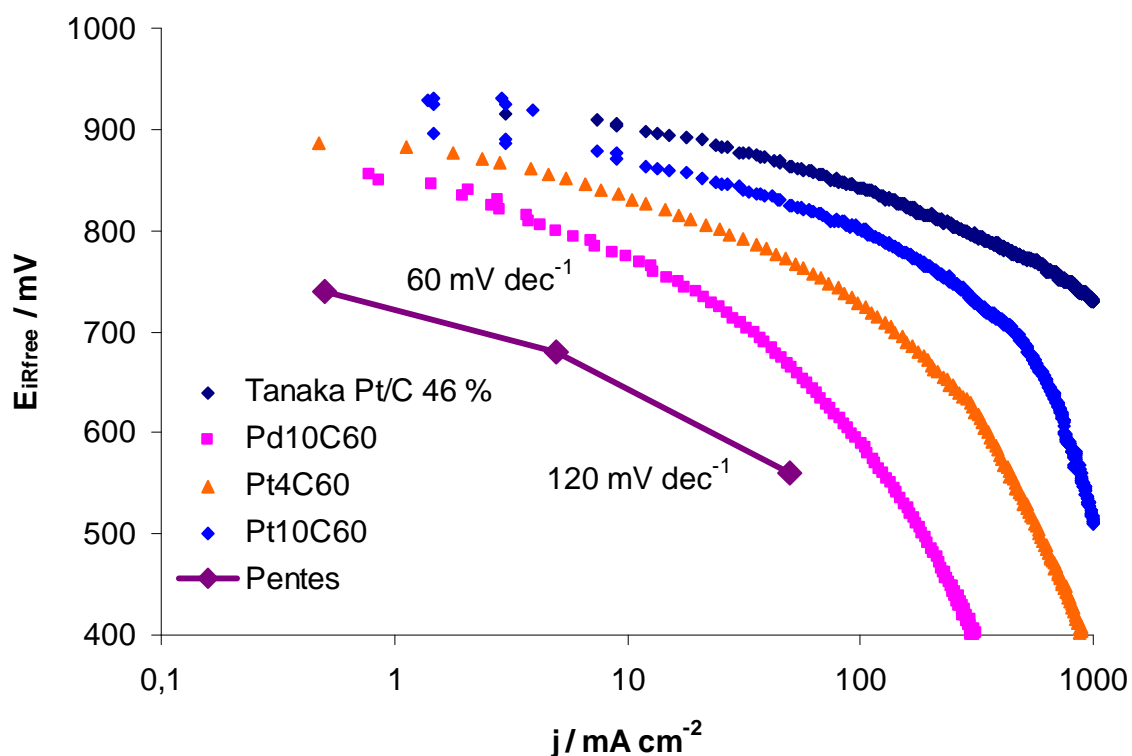


Figure 200 : représentation de Tafel des courbes de polarisation

Ainsi, nous pouvons observer que la pente de la partie « linéaire » à faible densité de courant pour Pd₁₀C₆₀ est plus importante que pour les autres catalyseurs. Cela indique que ce catalyseur requiert une plus grande surtension pour être pleinement actif. De même Pt₄C₆₀ présente une activité catalytique moindre que les deux autres catalyseurs de platine dont les pentes sont quasi identiques.

Pourtant, avec un potentiel d'activation et une pente de Tafel similaires à Pt/C 46 %, les performances de Pt₁₀C₆₀ chutent beaucoup plus rapidement. Nous pouvons donc en conclure que l'activité catalytique des deux catalyseurs est proche et que la différence de performance est essentiellement due à la mise en œuvre du métallofullerène dans la pile.

Dans le but de déterminer d'où peut provenir ces écarts, nous avons analysé les courbes de spectroscopie d'impédance, mesurées à diverses densités de courant sous air, de ces catalyseurs (à l'exception de Pd₁₀C₆₀ car il n'a pas été possible de stabiliser la tension dans ces conditions). Pour le catalyseur commercial, dans les basses densités de courant, un simple circuit électrique équivalent (R₁ + R₂//Q₂) suffit à modéliser le comportement de la pile et, pour les densités supérieures à 320 mA cm⁻², un circuit (R₁ + R₂//Q₂ + R₃//Q₃) devient nécessaire.

Dans le cas de Pt₄C₆₀ et Pt₁₀C₆₀, un circuit (R₁ + R₂//Q₂ + R₃//Q₃) est indispensable dès les basses densités de courant et, pour Pt₁₀C₆₀, un circuit (R₁ + R₂//Q₂ + R₃//Q₃ + R₄//Wd₄), prenant en compte des phénomènes de diffusion des réactifs est même nécessaire à partir de 500 mA cm⁻².

Ceci montre déjà que le comportement de la couche active contenant des métallofullerènes est plus complexe que celle contenant le catalyseur commercial.

De plus, nous avons comparé l'évolution, Figure 201, de la résistance ohmique R1 pour les différents catalyseurs en fonction de la densité de courant, ainsi que l'évolution de la somme des résistances R2 et R3 sur la Figure 202.

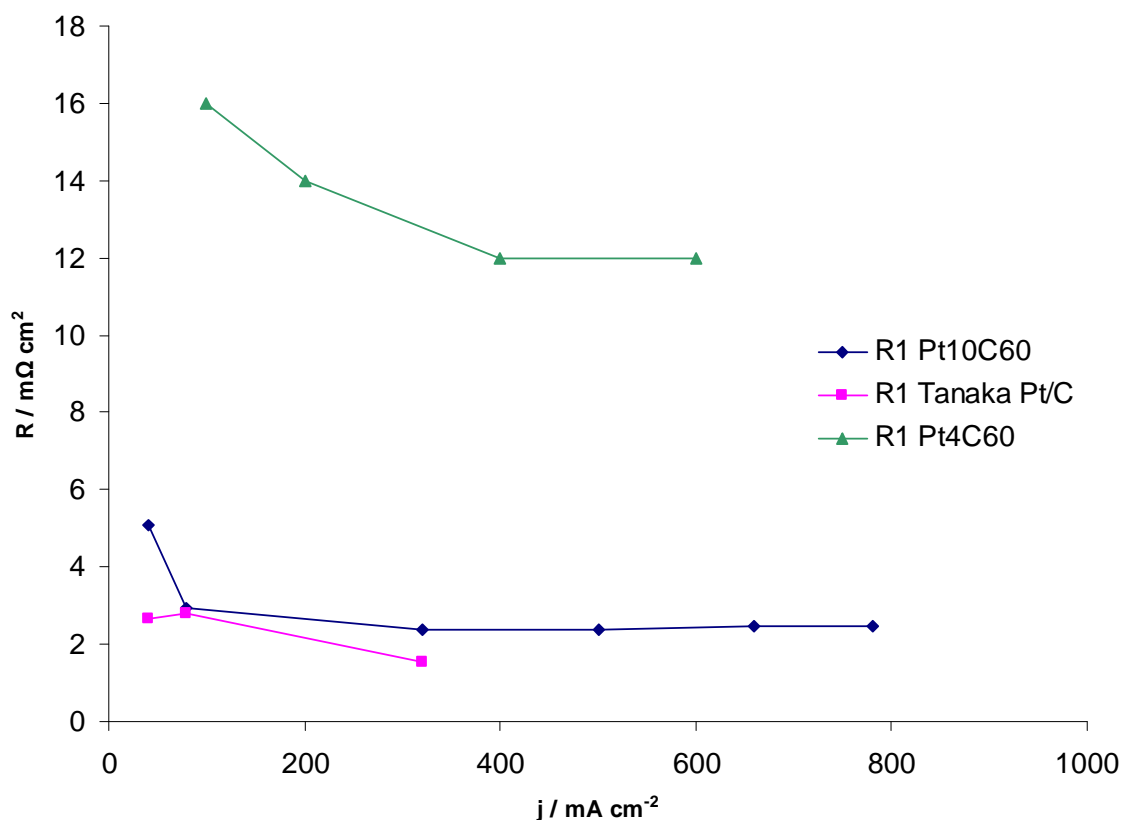


Figure 201 : évolution de la résistance ohmique R1 des catalyseurs à base de platine en fonction de la densité de courant (50 mA s^{-1} , $80 \text{ }^\circ\text{C}$, H_2/air , $150/150 \text{ kPa}$, $1,2/2,0$, $50/50 \text{ \%HR}$)

Sur la Figure 201, nous pouvons observer que la résistance ohmique de Pt_4C_{60} est supérieure à celle des deux autres catalyseurs. Ceci s'explique en partie par l'utilisation de Nafion® 212 au lieu du Nafion® 211, deux fois moins épais, mais également pas la conductivité de la couche active peut-être plus importante pour Pt_4C_{60} . Cette résistance supérieure explique en partie les performances plus faibles de Pt_4C_{60} . Pour les deux métallobfullerènes, nous constatons une diminution de la résistance ohmique dans les faibles densités de courant. Ceci correspond certainement à l'humidification de la membrane et de l'ionomère présent dans la couche active au cours de l'augmentation de la densité de courant.

Résultats électrochimiques et discussion

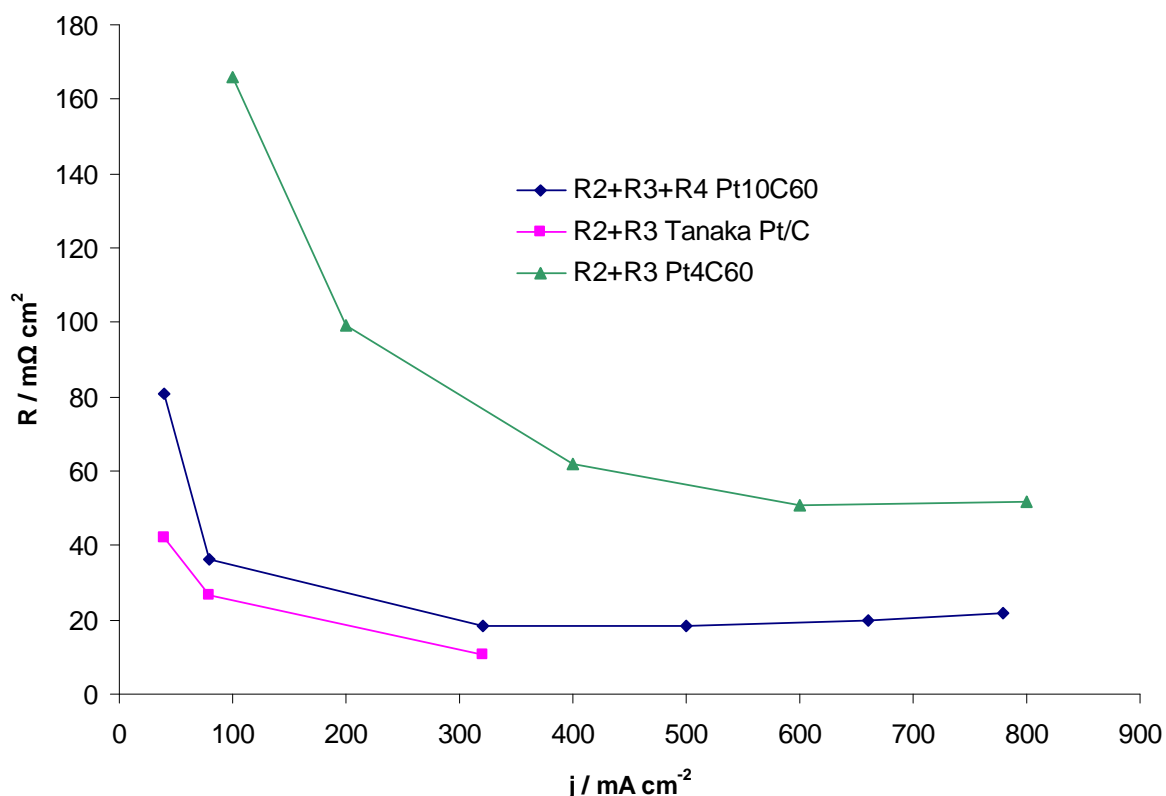


Figure 202 : évolution de la somme des résistances R2 et R3 des catalyseurs à base de platine en fonction de la densité de courant (50 mA s^{-1} , $80 \text{ }^\circ\text{C}$, H_2/air , $150/150 \text{ kPa}$, $1,2/2,0$, $50/50 \text{ \%HR}$)

L'évolution des résistances R2 + R3 en fonction de la densité de courant, présentée Figure 202, montre que la somme des résistances attribuées aux phénomènes d'activation est plus élevée pour les métalofullerènes que pour le catalyseur commercial, ce qui correspond aux performances plus faibles de ces deux catalyseurs. Dans le cas de $\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$, il y a une légère augmentation de la somme des résistances R2 + R3 + R4 avec l'augmentation des performances qui explique les plus faibles performances par rapport au catalyseur commercial.

Nous pouvons en conclure que l'activité catalytique des deux catalyseurs est identique et que la différence de performance est essentiellement due à la mise en œuvre du métalofullerène dans la pile.

Une nette amélioration est certainement possible et il faut garder à l'esprit que les catalyseurs classiques sont étudiés et optimisés depuis des années alors que $\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$ est un composé qui n'avait jamais été synthétisé avant l'année dernière.

A travers ces différents paragraphes, nous avons pu caractériser les performances électrocatalytiques des métalofullerènes et certains de ces composés se sont révélés très intéressants. Malgré tout, pour être utilisable en pile, le catalyseur doit également être stable dans le temps, dans des conditions agressives pour les matériaux. Nous avons donc menés des premiers tests afin d'estimer la durabilité de ces complexes.

4.4. Durabilité

Pour estimer la tenue au vieillissement de ces catalyseurs, des tests de durabilités ont été effectués. Ces tests ont été de trois types. Tout d'abord, en électrode tournante disque-anneau, en utilisant les encres à base de toluène afin de caractériser le catalyseur seul. De cette façon, le catalyseur a été cyclé cinq mille fois jusqu'à deux valeurs hautes de potentiel, 1,1 V et 1,2 V vs. ERH (afin d'obtenir deux conditions d'agressives différentes) et les voltampérogrammes sous oxygène avant et après le cyclage ont été comparés. De plus, des observations MET permettront de vérifier s'il y a eu une augmentation de la taille des particules.

Le deuxième test est un vieillissement effectué en pile avec un programme de cyclage favorisant la dégradation des assemblages membranes électrodes commerciaux. A l'issue de ce test, les caractérisations électrochimiques, ainsi qu'une observation par microscopie électronique, permettront de comparer l'évolution des métalofullerènes par rapport à des catalyseurs usuels..

Enfin, le dernier test effectué a été de mesurer la tenue à l'oxydation dans les hauts potentiels des métalofullerènes en utilisant un spectromètre de masse pour analyser les gaz à la sortie de la demi-pile. Ainsi, la présence ou non de dioxyde de carbone permet d'affirmer s'il y a une oxydation du carbone ou si le courant d'oxydation mesuré correspond uniquement à l'oxydation du platine.

Les premiers tests de vieillissement, en électrode tournante, ont été réalisés avec Pt_4C_{60} et $Pt_{10}C_{60}$, en encre dans le toluène. Avec un chargement de $150 \mu gPt \text{ cm}^{-2}$, les catalyseurs ont été cyclés, sous oxygène, cinq mille fois jusqu'à 1,1 V et 1,2 V vs. ERH. Les résultats sont présentés avant et après le cyclage jusqu'à 1,2 V (exemple Figure 203).

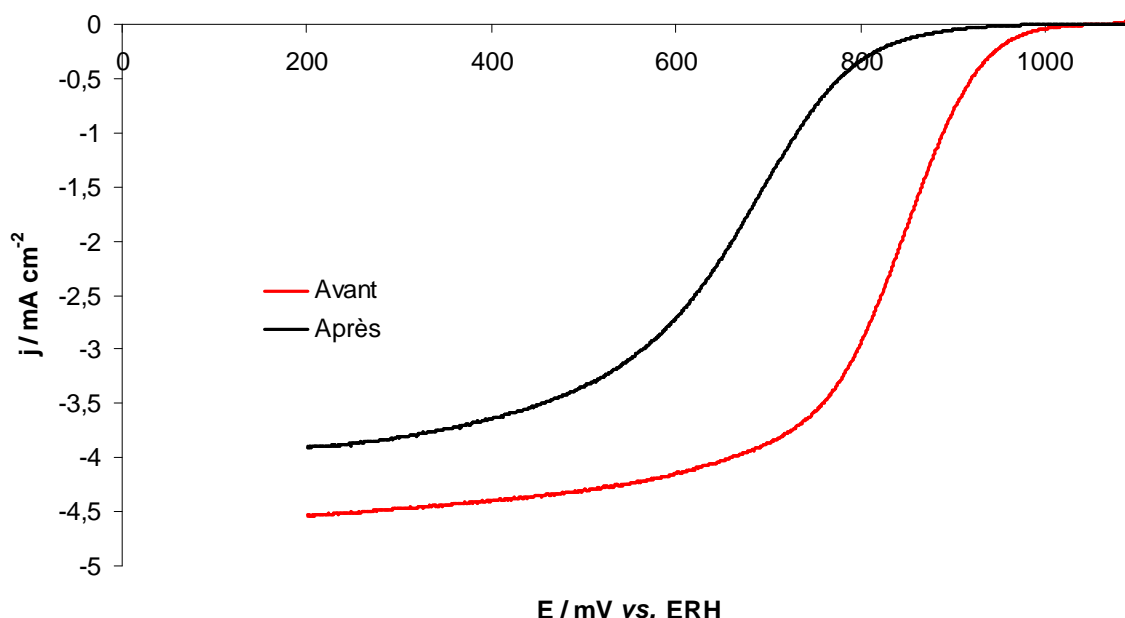


Figure 203 : comparaison des voltampérogrammes de $Pt_{10}C_{60}$ sous oxygène avant et après cyclage jusqu'à 1,2 V (2500 tr min^{-1} , 2 mV s^{-1} , O_2 , H_2SO_4 0,5 M, effet capacitif corrigé)

Résultats électrochimiques et discussion

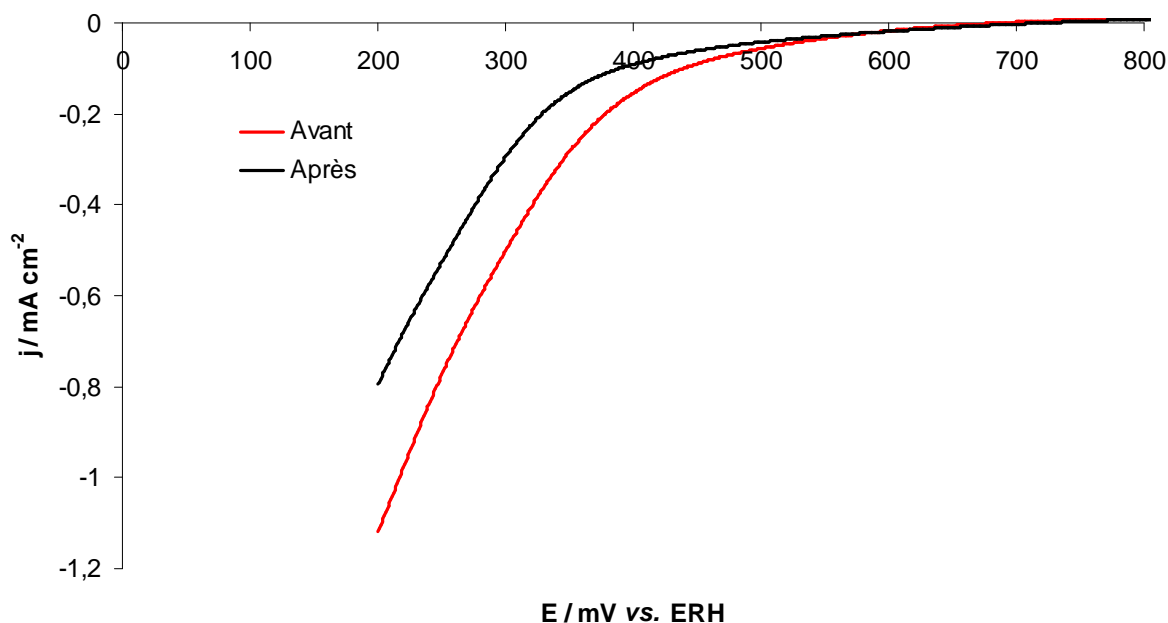


Figure 204 : comparaison des voltampérommes de Pt_4C_{60} sous oxygène avant et après cyclage jusqu'à 1,2 V (2500 tr min^{-1} , 2 mV s^{-1} , O_2 , H_2SO_4 0,5 M, effet capacitif corrigé)

Pour $\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$, la surface active a été mesurée par Hupd avant et après le cyclage, ainsi que la densité de courant de réduction de l'oxygène à 0,9 V. La même chose a été effectuée pour Pt_4C_{60} mais la densité de courant a été mesurée à 0,5 V à cause des faibles performances initiales (Figure 204). On obtient alors les résultats suivants (Tableau 29) :

Catalyseur	Hupd / $\text{cm}^2_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}_{\text{géo}}$		j / $\text{mA mg}^{-1}_{\text{Pt}}$	
	1,1 V	1,2 V	1,1 V	1,2 V
Pt_4C_{60}	153 %	-100 %	16 %	-25 %
$\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$	329 %	-56 %	-19 %	-94 %

Tableau 29 : écarts relatifs des performances de Pt_4C_{60} et $\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$ après 5000 cycles sous oxygène jusqu'à 1,1 et 1,2 V

Dans un premier temps, on remarque que le cyclage jusqu'à 1,1 V conduit à une augmentation de la surface active mesurée pour les deux catalyseurs, en particulier pour $\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$ pour lequel l'augmentation est très importante (passant de 19 à $83 \text{ cm}^2 \text{cm}^{-2}_{\text{géo}}$). En revanche, cette augmentation de surface active ne profite qu'à Pt_4C_{60} qui voit sa densité de courant augmenter de 16 % (passant de 0,39 à $0,46 \text{ mA mg}^{-1}_{\text{Pt}}$ à 0,5 V) alors qu'elle diminue d'à peu près autant pour $\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$ (passant de 17 à $13,8 \text{ mA mg}^{-1}_{\text{Pt}}$ à 0,9 V). La mesure de la densité de courant est effectuée à 0,5 V pour Pt_4C_{60} car les performances sont plus faibles et l'effet du vieillissement commence à être visible vers ce potentiel.

Le cyclage jusqu'à 1,2 V cause beaucoup plus de dégâts aux catalyseurs avec une perte totale de surface active mesurable pour Pt_4C_{60} ($0,55 \text{ cm}^2 \text{cm}^{-2}_{\text{géo}}$ initialement et une absence de pic mesurable après le cyclage) et une perte de plus de la moitié de la surface active de $\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$ (passant de 26,8 à $11,7 \text{ cm}^2 \text{cm}^{-2}_{\text{géo}}$). En revanche, au niveau de la réduction de l'oxygène, la perte est moins importante pour Pt_4C_{60} pour lequel les performances ne chutent que de 25 % (passant de 0,38 à $0,28 \text{ mA mg}^{-1}_{\text{Pt}}$ à 0,5 V) alors qu'elles chutent de plus de 90 % pour $\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$ (passant de 5,40 à $0,34 \text{ mA mg}^{-1}_{\text{Pt}}$ à 0,9 V).

Sur ces tests, Pt_4C_{60} , avec des performances initiales moindres, semble être plus résistant à l'oxydation. Nous avons également voulu observer ces catalyseurs au MET, après le cyclage, afin de vérifier s'il y avait un éventuel grossissement des particules de platine. Sur la Figure 205, nous pouvons observer l'état de $Pt_{10}C_{60}$ après 5000 cycles jusqu'à 1,2 V.

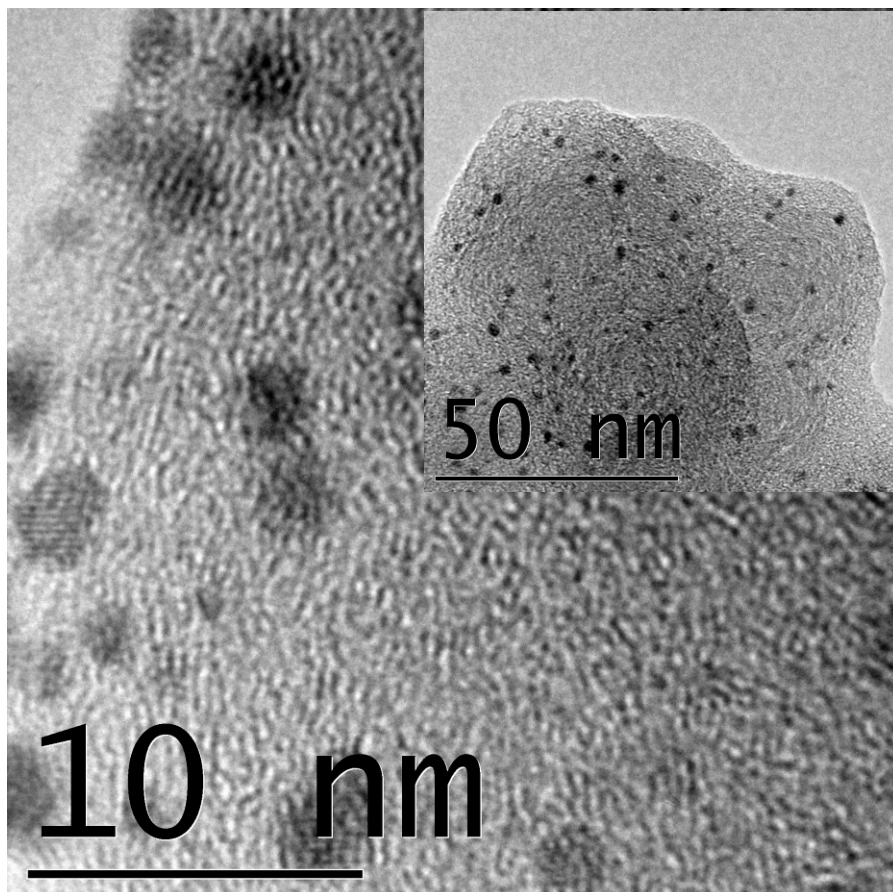


Figure 205 : observation MET de $Pt_{10}C_{60}$ après cyclage jusqu'à 1,2 V

Malgré le fait que les particules semblent peu moins nombreuses (ce qui est difficile à évaluer car l'échantillon n'est pas le même), il n'y a pas de changement de la taille des particules de platine par rapport aux observations effectuées dans le chapitre 2. Bien que ce résultat soit encourageant quand à la stabilité du platine, l'absence d'observation du phénomène ne permet pas d'apporter une conclusion définitive quant à ces tests préliminaires de vieillissement.

Le test de vieillissement en pile a été réalisé avec $Pt_{10}C_{60}$ + CB sur la cathode. L'expérience acquise par le laboratoire a conduit à utiliser un programme de vieillissement accéléré par cyclage dont on sait qu'il a tendance à favoriser la dégradation de la couche active. En particulier, l'observation post mortem montre souvent de la corrosion du carbone, un grossissement des particules de platine ainsi que de la précipitation du platine dans la membrane. Le phénomène de précipitation du platine dans la membrane est accentué lorsque la membrane perce durant le vieillissement.

Résultats électrochimiques et discussion

Le test est réalisé sous air à 75 °C, 120 kPa, en stœchiométrie 1,5 à l'anode et 2 à la cathode, avec une humidité relative de 100 et 50 % avec le protocole de cyclage en densité de courant décrit dans la Figure 206.

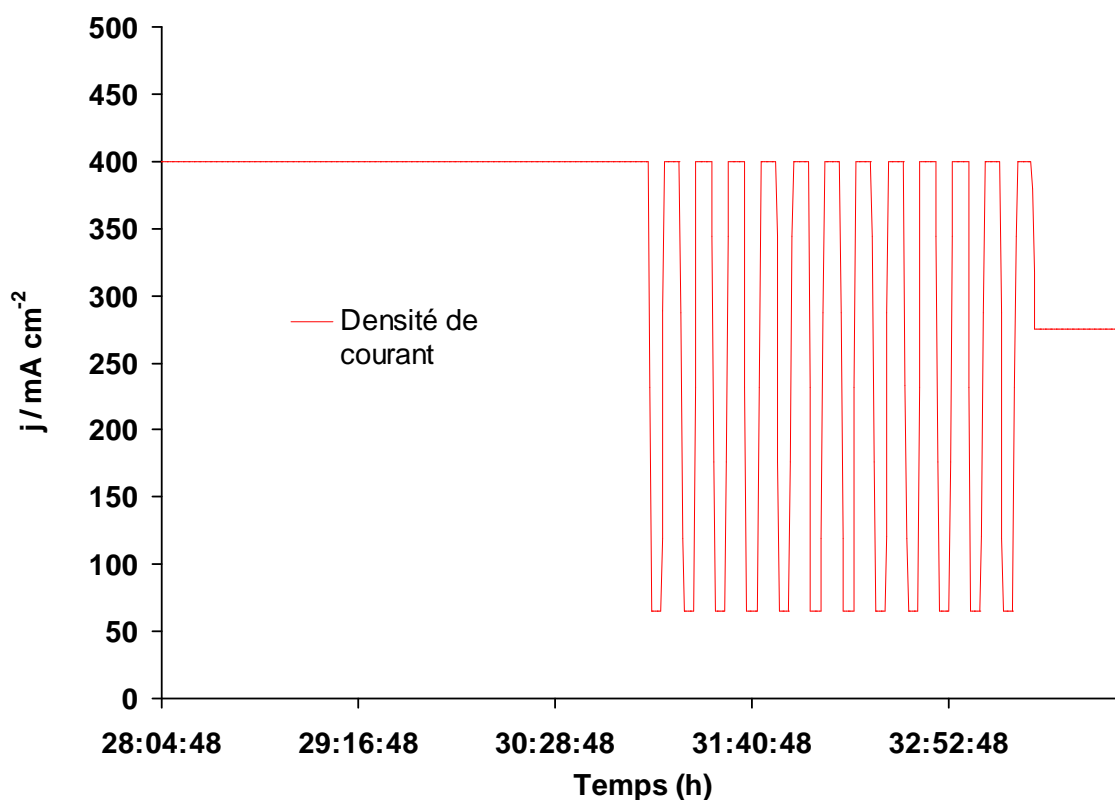


Figure 206 : protocole de cyclage en densité de courant du test de vieillissement

Le test a duré 664 h à l'issue desquelles nous avons observé l'évolution de l'état de la couche active par microscopie électronique à balayage. Une voltampérométrie cyclique réalisée, après le vieillissement, avec de l'azote à la cathode et de l'hydrogène à l'anode, montre un décalage de courant de plus de 3,8 A. Ce décalage est dû à l'oxydation d'une quantité importante (supérieure à celle obtenue par perméation) d'hydrogène à la cathode, ce qui indique que la membrane a probablement été endommagée percée pendant le test.

Des observations MEB ont été réalisées sur deux coupes, enrobées et polies, de l'AME vieilli, en entrée air et en sortie air, ainsi que sur un échantillon neuf. Des observations en coupes par cryofracture ont également été réalisées. Ces observations permettent de vérifier si du platine a migré dans la membrane ou de mettre en évidence d'autres dégradations du platine.

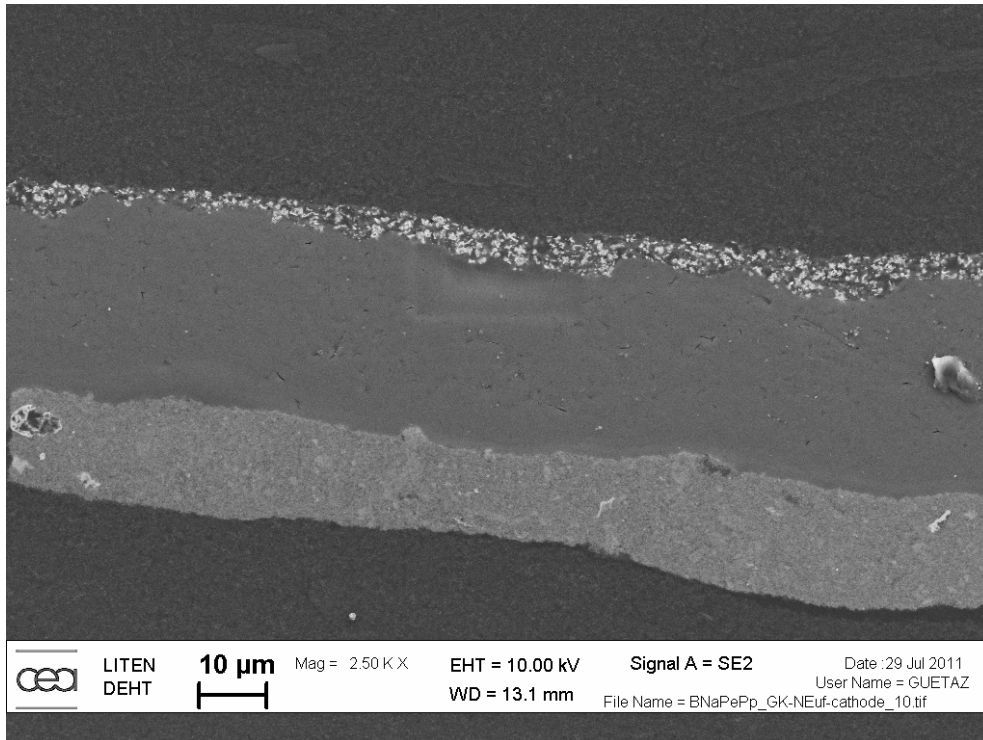


Figure 207 : observation MEB de l'échantillon neuf en coupe enrobée et polie

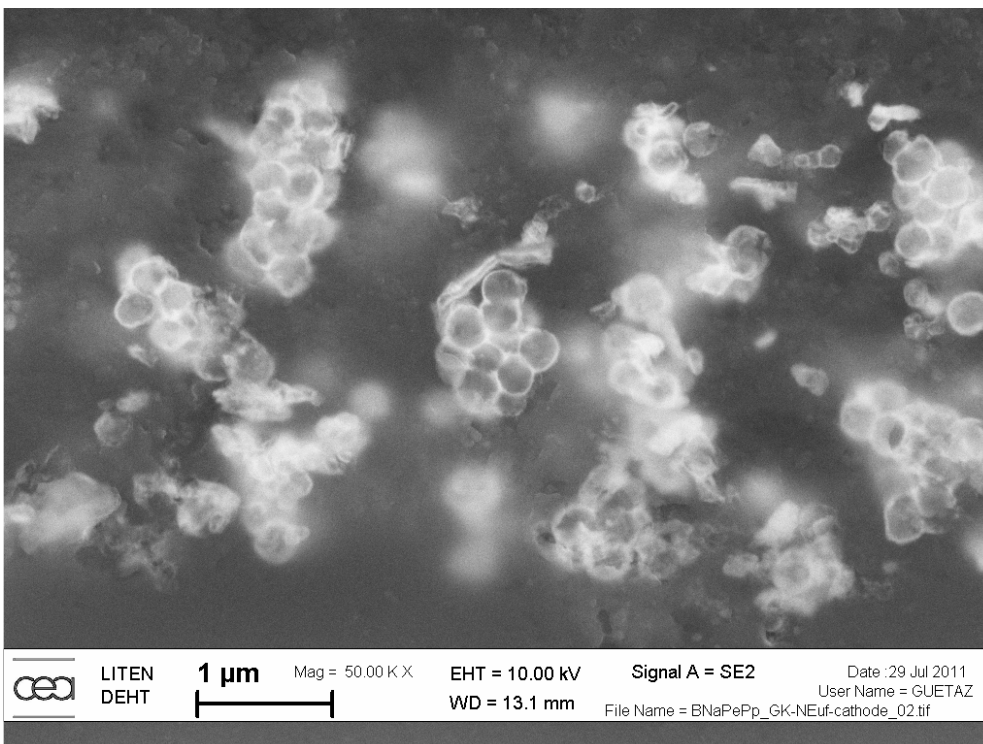


Figure 208 : observation MEB de l'échantillon neuf en coupe enrobée et polie

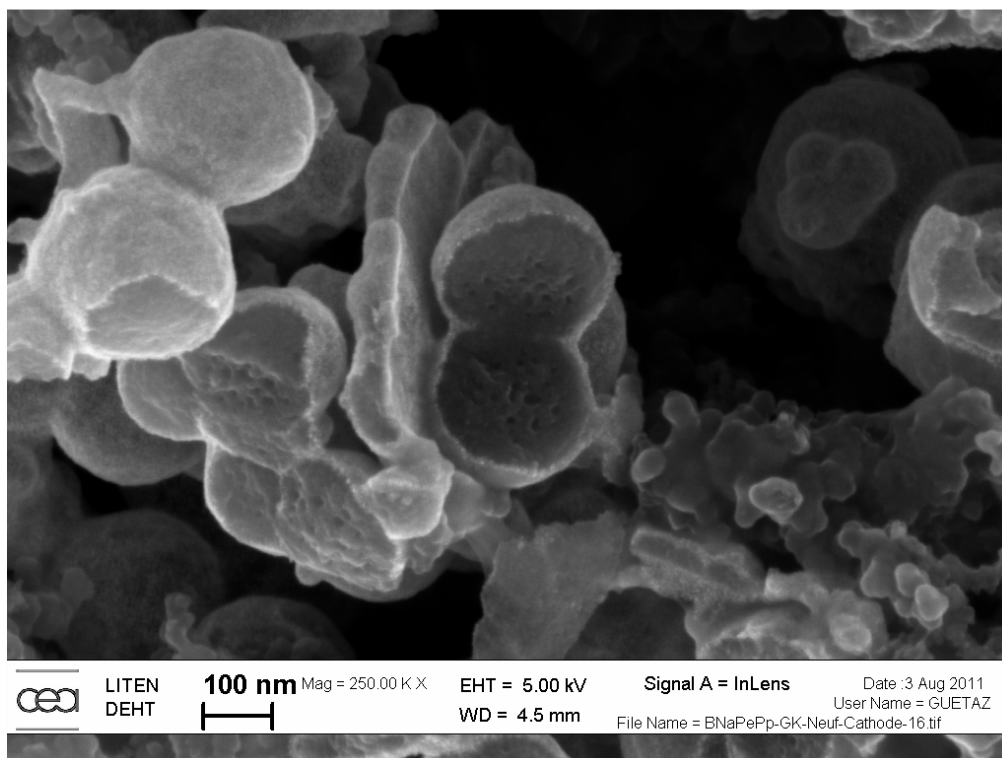


Figure 209 : observation MEB de l'échantillon neuf en coupe par cryofracture

L'échantillon neuf (Figure 207, Figure 208 et Figure 209) sert de référence pour les observations post mortem. Sur la première image, nous pouvons voir la couche active cathodique en haut et anodique en bas, séparées par la membrane. La couche cathodique est plus fine mais ceci s'explique par un chargement en catalyseur plus faible et surtout par le fait qu'il ait été déposé par pulvérisation et non par la méthode d'enduction.

Si l'on agrandit la couche active cathodique, nous pouvons nous rendre compte de la présence de sphères d'environ 200 nm de diamètre qui semblent recouvertes de platine. Ces sphères sont en fait les mêmes que celles observées au MET dans le Chapitre 2 et sont dues à l'hydrophobicité des métalofullerènes.

L'observation de la coupe par cryofracture montre ces sphères coupées comme une orange, avec l'impression d'avoir une « peau » de platine. Vu la taille des particules observées au MET, il n'est pas possible d'observer le platine composant le cœur de ces « oranges ».

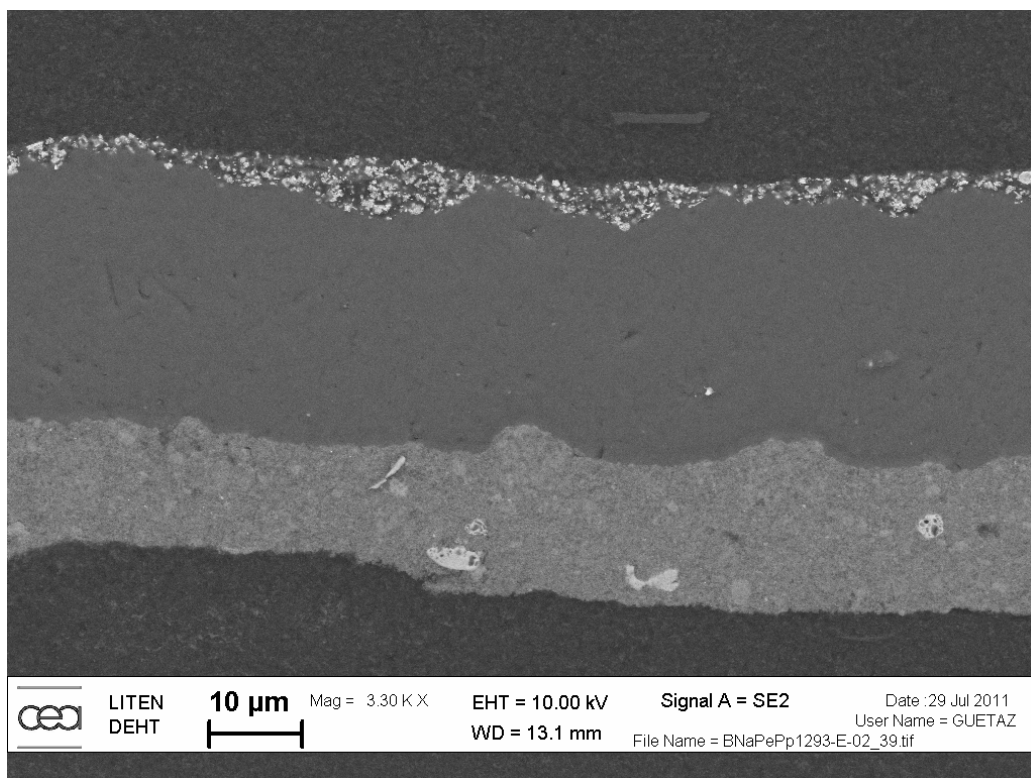


Figure 210 : observation MEB de l'échantillon vieilli côté entrée air en coupe enrobée et polie

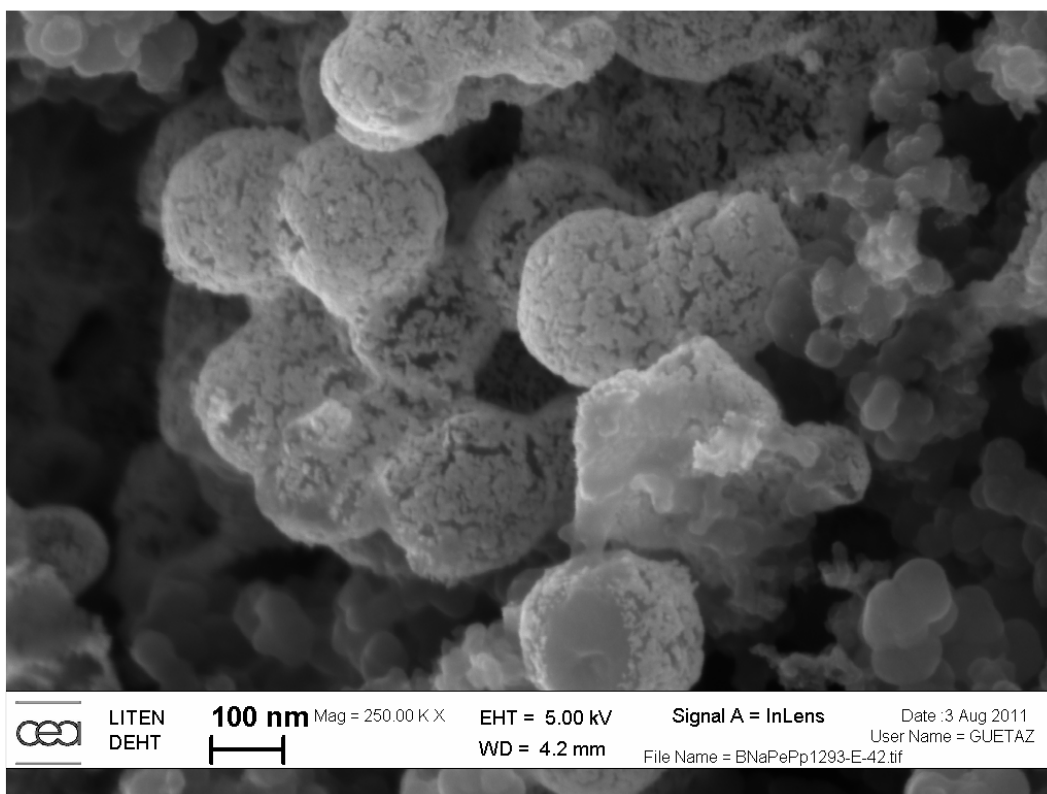


Figure 211 : observation MEB de l'échantillon vieilli côté entrée air en coupe par cryofracture

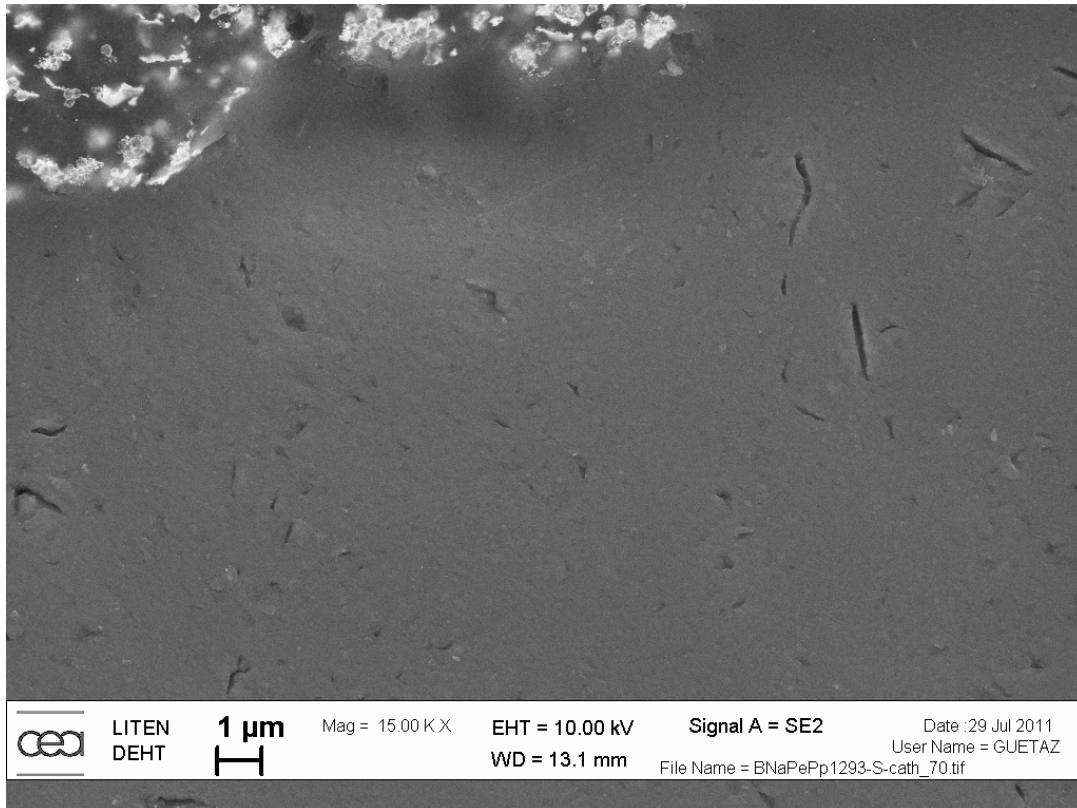


Figure 212 : observation MEB de l'échantillon vieilli côté sortie air en coupe enrobée et polie

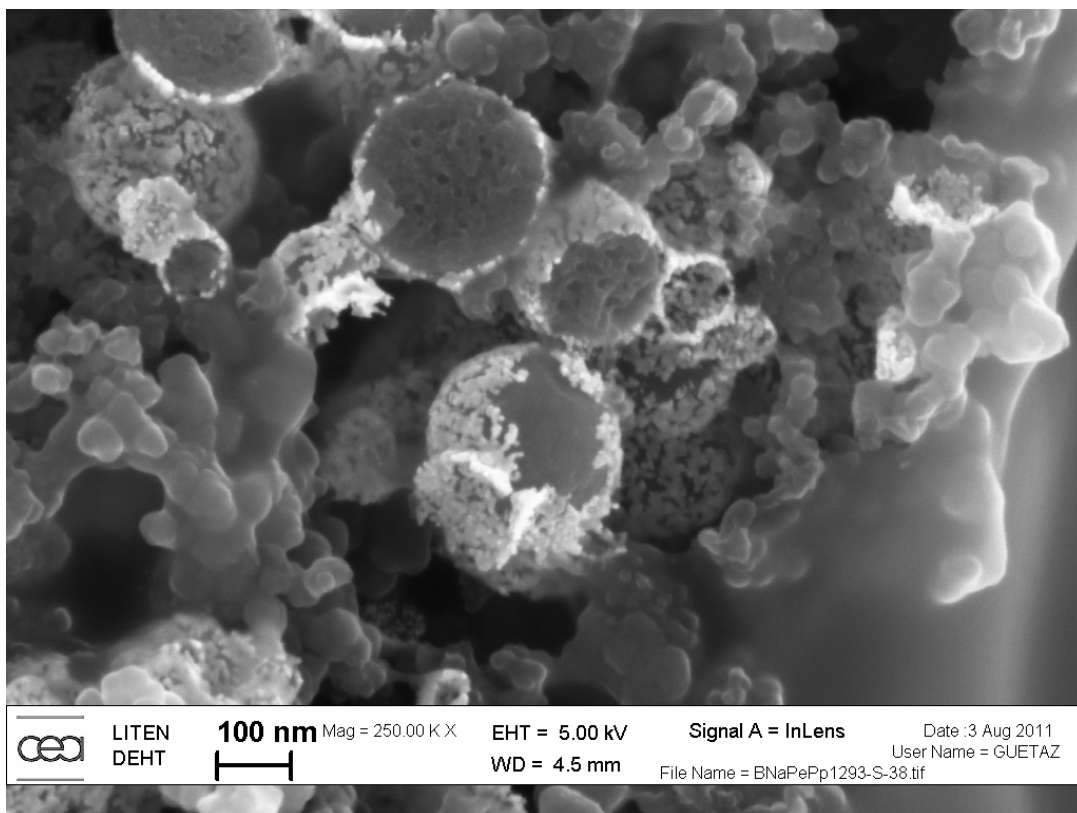


Figure 213 : observation MEB de l'échantillon vieilli côté sortie air en coupe par cryofracture

Les observations faites en entrée air (Figure 210 et Figure 211) et en sortie air (Figure 212 et Figure 213) sont similaires. Sur les coupes enrobées, nous pouvons constater qu'il n'y a pas de platine dans la membrane alors que ce protocole de vieillissement conduit généralement à la formation de nanoparticules du platine dans la membrane du côté de la cathode.

En revanche, les observations sur les échantillons de cryofracture montrent que, si les sphères de métalofullerènes sont toujours présentes, la « peau » de platine de ces sphères est devenue craquelée. Il y a donc bien eu dégradation du catalyseur mais il est difficile de déterminer de quel type.

En vue de déterminer si l'utilisation de fullerène avait un intérêt vis-à-vis de la corrosion du carbone, nous avons couplé la cellule de test en demi-pile avec un spectromètre de masse permettant d'analyser les gaz qui en sortent afin de mesurer la quantité de dioxyde de carbone potentiellement émise pendant une voltampérométrie cyclique. Au cours du cycle, quand le potentiel augmente au-delà de 1 V, le voltampérogramme présente un pic d'oxydation qui correspond à la fois à l'oxydation réversible du platine et à la corrosion du carbone. Pendant ce temps, l'analyseur de gaz mesure également une quantité croissante de dioxyde de carbone, indiquant bien qu'il y a une corrosion du support carbone (en plus de l'oxydation du platine) comme le montre la Figure 214 avec Pt₁₀C₆₀ + CB.

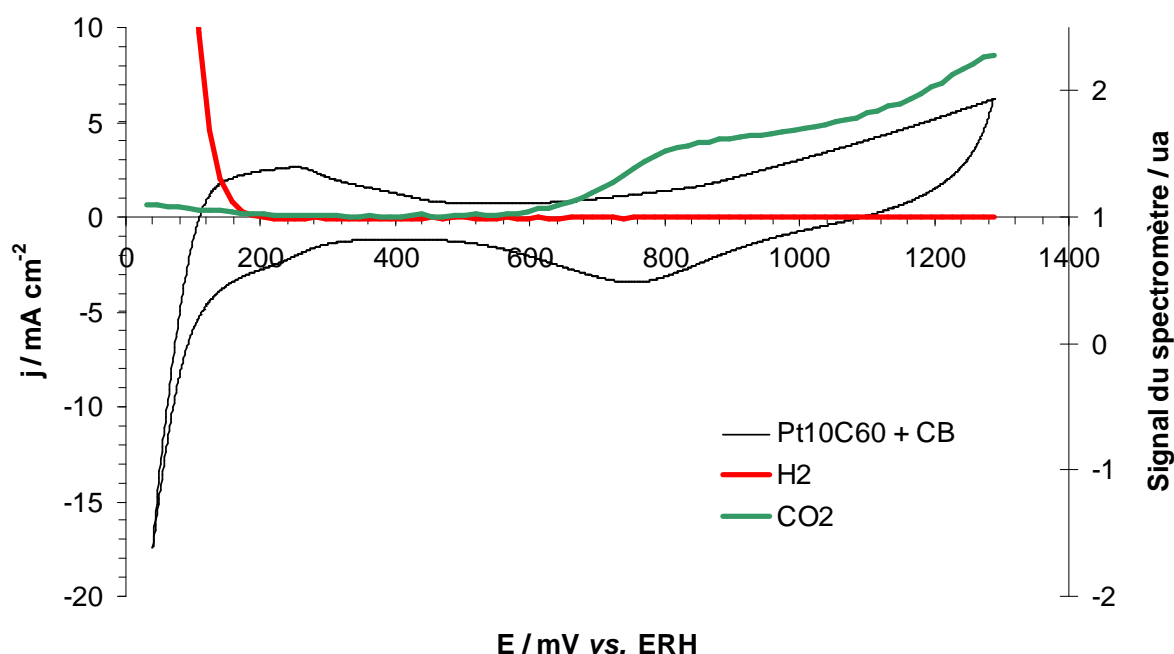


Figure 214 : voltampérogramme sous azote en demi-pile de Pt₁₀C₆₀ + CB avec les émissions de H₂ et CO₂ (x15), correspondant à l'aller du voltampérogramme, mesurées au spectromètre de masse (ligne de base des émissions de gaz normalisée, signal du spectromètre en unité arbitraire)

L'utilisation de cet équipement étant très récente dans le laboratoire, nous n'avons pas encore réalisé d'abaque permettant d'obtenir une valeur absolue de la quantité de CO₂ émise et l'analyse suivante sera uniquement comparative.

Résultats électrochimiques et discussion

Trois catalyseurs ont été testés, $Pt_4C_{60} + CB$, $Pt_{10}C_{60} + CB$ et $Pt_{10}C_{60}$ (sans noir de carbone pour mesurer son effet), jusqu'à un potentiel maximum de 1,1, 1,2 et 1,3 V. Les résultats sont rapportés au chargement de platine de l'échantillon et comparés aux valeurs obtenues pour du Pt/C Tanaka® 46 %.

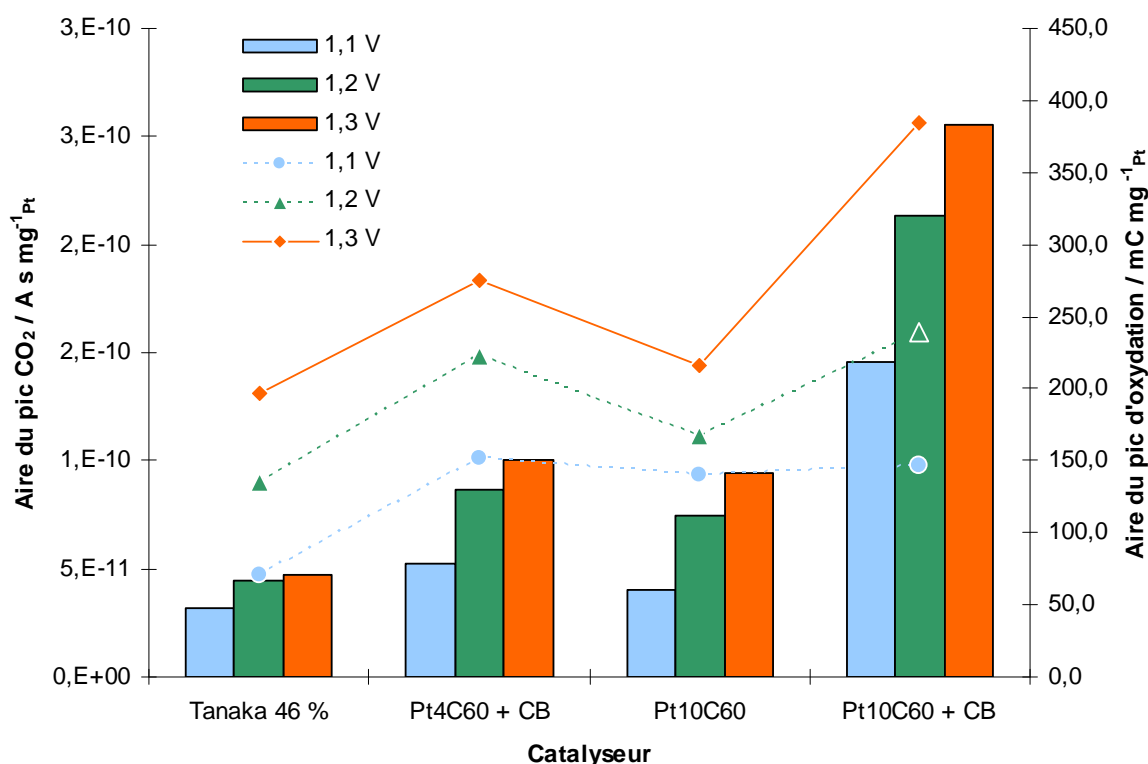


Figure 215 : quantité de CO₂ émise pour différents catalyseurs en fonction du potentiel maximal atteint. L'aire du pic de CO₂ (échelle de gauche) est représentée par l'histogramme et l'aire du pic d'oxydation (échelle de droite) par les courbes.

Sur la Figure 215, nous pouvons comparer les différentes quantités de dioxyde de carbone émises par les différents catalyseurs. Sans surprise, cette quantité augmente avec la valeur du potentiel maximal. Sur cette figure, nous avons également tracé l'aire du pic d'oxydation mesurée électrochimiquement pour chaque catalyseur et pour chaque potentiel atteint.

Ce graphique montre que le catalyseur commercial Pt/C s'oxyde moins que les métallobfullerènes. Parmi ces derniers, le $Pt_{10}C_{60}$, sans noir de carbone, semble être le moins sensible à l'oxydation lorsque le potentiel atteint augmente.

Par rapport au catalyseur Pt/C de référence, les métallobfullerènes testés produisent plus de CO₂, ce qui signifie qu'ils sont globalement plus sensibles à la corrosion du carbone. Néanmoins, on peut se rendre compte que les métallobfullerènes n'ont pas tous la même sensibilité à la corrosion. Ainsi, le carbone de $Pt_4C_{60} + CB$ est moins oxydé que celui de $Pt_{10}C_{60} + CB$, ce qui montre que la stœchiométrie, qui a une grande influence sur les performances, a également une influence sur la durabilité comme on a déjà pu le constater avec les cycles effectués en électrode tournante.

De même, l'ajout de noir de carbone à $Pt_{10}C_{60}$ contribue à une augmentation de la corrosion du carbone. Ainsi, près de 75 % du CO₂ émis par $Pt_{10}C_{60} + CB$ semble être dû au noir de carbone ajouté. Sans ce noir de carbone, $Pt_{10}C_{60}$ présente une résistance à la corrosion légèrement supérieure à Pt/C et du même ordre que $Pt_4C_{60} + CB$. Il est probable

que Pt₄C₆₀ serait plus résistant à la corrosion que Pt/C. Toutefois, sans noir de carbone ajouté, les performances sont beaucoup trop faibles.

Il est également possible d'utiliser un autre carbone comme additif, comme on l'a vu dans le chapitre 3. Certes, ce n'est pas aussi efficace qu'avec le noir de carbone et la mise en œuvre est plus compliquée mais on observe quand même une augmentation des performances.

En revanche, on ne sait pas si l'oxydation de carbone mesurée provient du fullerène qui s'oxyde ou des impuretés présentes en grande quantité après la synthèse.

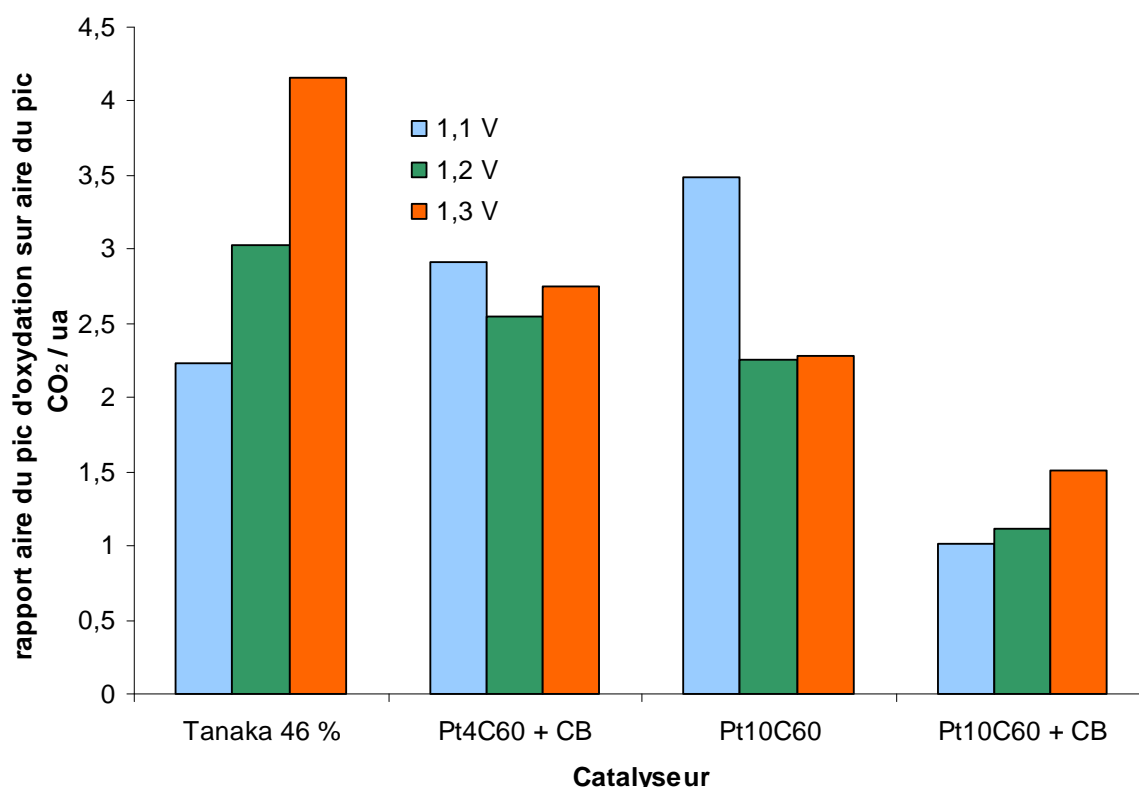


Figure 216 : rapport de l'aire du pic d'oxydation sur l'aire du pic de CO₂ (en unité arbitraire) pour chaque catalyseur en fonction du potentiel maximal atteint

Sur la Figure 216, nous avons calculé le rapport de l'aire du pic d'oxydation sur l'aire du pic de CO₂ émis pour chaque catalyseur et pour chaque potentiel maximal atteint. Dans le cas du catalyseur commercial Tanaka® Pt/C, nous constatons que plus le potentiel atteint est élevé et plus la proportion d'oxydation du platine, par rapport à l'oxydation totale, est élevée. Ce phénomène est beaucoup plus limité dans le cas des métalofullerènes. Ceci semble indiquer que le platine des métalofullerènes est moins sensible à l'oxydation lorsque le potentiel augmente que le platine sur le noir de carbone.

Ces premiers tests de durabilité montrent que la durabilité des métalofullerènes semble diminuer avec la stœchiométrie des composés au contraire des performances. En pile, la durabilité de ces composés semble plus faible que celle des catalyseurs commerciaux mais l'absence de caractérisations intermédiaires et les indications de membrane percée ne permettent pas vraiment de conclure. Enfin, la résistance à la corrosion du fullerène semble être du même ordre de grandeur que celle du noir de carbone et donc inférieure à celle d'autres carbones comme les nanotubes ou les nanocages de carbone (voir chapitre 1).

4.5. Conclusion

Les différentes caractérisations électrochimiques sur les catalyseurs à base de fullerène montrent des résultats intéressants.

Tout d'abord, les performances électrocatalytiques en électrode tournante à disque-anneau vis-à-vis de la réduction de l'oxygène des métalofullerènes sont extrêmement dépendantes de la proportion de métal par rapport au fullerène à chargement identique. Ainsi, un métalofullerène de forte stœchiométrie comme le $\text{Pt}_{10}\text{C}_{60}$ permet d'atteindre des performances similaires à celles des catalyseurs commerciaux Pt/C. Les performances de ces composés sont également dépendantes de l'ajout d'un additif carboné, comme le noir de carbone pour palier la faible conductivité du fullerène. Cet ajout n'a pas vraiment de conséquence sur la production de peroxyde d'hydrogène par ces catalyseurs, qui se trouve être à peine supérieure aux catalyseurs classiques pour les plus fortes stœchiométries.

Le métalofullerène le plus performant, $\text{Pt}_{10}\text{C}_{60} + \text{CB}$, possède des performances électrocatalytiques supérieures au catalyseur commercial Pt/C Tanaka® 46 %, et même comparables à celles du bimétallique PtCo/C. De même, $\text{Pd}_{10}\text{C}_{60} + \text{CB}$ présente de très bonnes performances pour un catalyseur de palladium seul. Si l'on ajoute le fait que le seul métalofullerène bimétallique PtPdC_{60} a conduit à de meilleures performances que PtC_{60} ou PdC_{60} , il est possible d'imaginer qu'on obtienne d'excellentes performances avec des bimétalliques de hautes stœchiométries de platine et palladium. Néanmoins, cela risque de complexifier grandement la synthèse de ces composés et rien ne dit qu'il est possible de les obtenir.

Bien que présentant de bonnes performances en électrode tournante, similaires aux catalyseurs commerciaux, les métalofullerènes s'avèrent plus décevants en pile. En effet, les meilleures performances obtenues sont inférieures à celles obtenues avec le catalyseur commercial Pt/C. Il faut tout de même nuancer cet état par le fait que les catalyseurs Pt/C sont connus depuis longtemps et ont bénéficiés d'énormément de développement et d'optimisations pour atteindre les bonnes performances actuelles. Les métalofullerènes n'avaient à notre connaissance, jamais été étudiés pour la pile à combustible avant cette étude. Des gains substantiels peuvent donc être espérés pour ces nouveaux catalyseurs, notamment en améliorant la mise en œuvre de ces composés dans la couche active.

Les tests préliminaires de durabilité ne montrent pas de grande amélioration de durabilité par rapport aux catalyseurs commerciaux mais plutôt une résistance au vieillissement légèrement inférieure. Néanmoins, certaines absences de phénomènes comme la précipitation du platine dans la membrane après le test en pile, ou le non grossissement des particules de platine après les cycles en électrode tournante sont engageantes vis-à-vis de l'intérêt de la liaison forte entre le carbone et le platine des métalofullerènes. Ceci est confirmé par l'étude avec le spectromètre de masse qui semble indiquer que le platine est plus résistant à l'oxydation dans les métalofullerènes que sur le noir de carbone, même s'il est nécessaire d'approfondir l'étude de durabilité.

Enfin, l'utilisation du fullerène comme support de catalyseur non noble est prometteuse et permet d'obtenir des performances similaires au noir de carbone. De plus, il semble possible d'obtenir des teneurs en métal importantes afin d'obtenir des chargements plus importants en catalyseur dans la couche active. Malgré tout, l'étude de ces composés n'a

Résultats électrochimiques et discussion

pas pu être poussée aussi loin qu'on le souhaitait et de meilleurs résultats peuvent être obtenus, notamment en améliorant le protocole de synthèse.

Au final, le fullerène est un support de catalyseur intéressant pour les piles à combustible de type PEM et son utilisation peut être envisagée de différentes manières assez prometteuses qu'il s'agit d'explorer plus en profondeur.

Résultats électrochimiques et discussion

CONCLUSION

Dans cette thèse, nous avons synthétisé et caractérisé deux types de catalyseurs pour les piles à combustible de type PEMFC, utilisant le fullerène C_{60} : les métalofullerènes M_nC_{60} ($M = Pd, Pt$) et des catalyseurs non-nobles à base de phtalocyanine de fer.

Nous avons pu synthétiser avec succès 8 métalofullerènes M_nC_{60} à base de platine ou de palladium avec des ratios $n = 1, 2, 4$ et 10 , ainsi qu'un bimétallique platine et palladium. Bien que nous nous soyons inspiré de protocoles existants pour la synthèse organométallique de ces produits, les composés $Pd_{10}C_{60}$, Pt_4C_{60} et $Pt_{10}C_{60}$, ainsi que le bimétallique ont été synthétisés pour la première fois.

Les caractérisations physico-chimiques effectuées sur l'ensemble des métalofullerènes synthétisés confirment que nous avons bien obtenu les produits décrits dans la littérature, y compris pour les nouveaux composés. Les analyses élémentaires montrent tout de même une quantité relativement importante d'impuretés. Ces caractérisations nous laissent supposer que la structure de ces produits peut être décrite comme étant des nanoparticules de platine et de palladium, de faible diamètre, liées aux fullerènes par une liaison de coordination.

Nous avons également synthétisé des catalyseurs non-nobles à base de phtalocyanine de fer sur du fullerène C_{60} . Nous avons malheureusement réalisé peu de caractérisations sur ces composés mais les premières observations montrent que les conditions de synthèse sont très importantes, comme par exemple la purge de l'air contenu dans le four servant à la pyrolyse.

Ces composés ont été électrochimiquement caractérisés dans l'optique d'être utilisés à la cathode de pile à combustible de type PEM.

Testés en électrode tournante à disque-anneau, les métalofullerènes montrent des performances électrocatalytiques extrêmement dépendantes de la proportion de métal par rapport au fullerène. Afin de palier la faible conductivité du fullerène, il est nécessaire d'ajouter un additif carboné, comme du noir de carbone. Ainsi, le métalofullerène le plus performant, $Pt_{10}C_{60} + CB$, présente des performances en réduction de l'oxygène supérieures au catalyseur commercial Pt/C Tanaka® 46 %, et même comparables à celles du bimétallique $PtCo/C$. De même, $Pd_{10}C_{60} + CB$ présente de très bonnes performances pour un catalyseur de palladium seul. De plus, les meilleurs de ces catalyseurs ont une production de peroxyde d'hydrogène à peine supérieure aux catalyseurs classiques.

Nous pouvons également noter que le $PtPdC_{60}$ présente de meilleures performances que PtC_{60} ou PdC_{60} , ce qui démontre l'intérêt des bimétalliques pour les métalofullerènes.

Bien que présentant de bonnes performances en électrode tournante, les résultats sont plus décevants en pile. En effet, malgré un pouvoir catalytique équivalent pour $Pt_{10}C_{60} + CB$, les performances obtenues sont inférieures à celles obtenues avec le catalyseur commercial Pt/C . Nous pouvons nuancer cette déception par le fait que les catalyseurs Pt/C ont bénéficié de beaucoup plus de développement et d'optimisations pour atteindre les bonnes performances actuelles alors que les métalofullerènes n'avaient jamais été étudiés en pile à combustible avant cette étude.

CONCLUSION

Des tests préliminaires de durabilité ont également été effectués et ne montrent pas de grande amélioration de durabilité par rapport aux catalyseurs commerciaux mais plutôt une résistance au vieillissement légèrement inférieure. Néanmoins, certaines absences de phénomènes comme la précipitation du platine dans la membrane après le test en pile, ou le non grossissement des particules de platine après les cycles en électrode tournante sont engageantes vis-à-vis de l'intérêt de la liaison forte entre le carbone et le platine des métallobfullerènes, même s'il est nécessaire d'approfondir l'étude de durabilité.

Enfin, l'utilisation du fullerène comme support de catalyseur non noble est prometteuse et permet d'obtenir des performances similaires au noir de carbone. De plus, il semble possible d'obtenir des teneurs en métal importantes afin d'obtenir des chargements plus importants en catalyseur dans la couche active. Malgré tout, l'étude de ces composés n'a pas pu être poussée aussi loin qu'on le souhaitait et de meilleurs résultats peuvent être obtenus, notamment en améliorant le protocole de synthèse.

Le fullerène est un support de catalyseur intéressant et nous pensons qu'il est possible d'améliorer les résultats obtenus.

Tout d'abord, les essais de durabilité avec les métallobfullerènes sont à poursuivre. En effet, ces essais sont longs et le peu de connaissance que nous avons sur ces composés implique de multiplier les essais pour pouvoir comprendre les phénomènes de vieillissement intervenant. En particulier, il faut pouvoir mettre en évidence l'intérêt de cette structure, ou non, en ce qui concerne la stabilité du platine (grossissement des particules, dissolution et précipitation dans la membrane) et la résistance à la corrosion du fullerène.

De plus, il serait intéressant de continuer les mesures d'émission de dioxyde de carbone avec le spectromètre de masse couplé à la demi-pile afin de quantifier précisément la quantité de CO₂ émise dans différentes conditions pour les métallobfullerènes et les catalyseurs classiques.

Evidemment, ces tests peuvent également être réalisés avec les catalyseurs non-nobles.

Concernant ces catalyseurs, l'approche que nous avons menée nous a permis de constater qu'il y a un intérêt à utiliser le fullerène comme support. Néanmoins, cette étude doit être poussée plus loin considérant le nombre important de paramètres à optimiser comme la quantité de métal, le choix des solvants ou encore la température et le choix du gaz lors de la pyrolyse. De plus, il serait intéressant de tester d'autres métaux (comme le cobalt ou le nickel) ainsi que d'autres molécules azotées que les phtalocyanines. Enormément de possibilités !

Les métallobfullerènes peuvent également être améliorés. Dans un premier temps, nous pensons qu'il est possible d'optimiser la mise en œuvre de ces composés dans les cœurs de pile afin de retrouver les bonnes performances mesurées en électrode tournante. Nous avons vu que les composés sont hydrophobes et qu'ils ont tendance à former des agrégats sphériques lors de la mise en œuvre dans une solution aqueuse. Il est possible que cette configuration limite l'accès aux gaz. Une solution à explorer serait de mettre en œuvre les métallobfullerènes dans un solvant tel que le toluène pour déposer le catalyseur sur la couche de diffusion.

CONCLUSION

L'un des gros défauts de la synthèse des métalofullerènes est la quantité d'impuretés présentes dans les composés. Il est envisageable d'améliorer la synthèse afin de limiter ce phénomène et ainsi, éventuellement, diminuer la production de peroxyde d'hydrogène lors de la réduction de l'oxygène.

L'amélioration de la synthèse peut aussi être faite en augmentant la stœchiométrie de métal au-delà de $n = 10$. Même si la réaction devient alors beaucoup plus lente, il serait intéressant de connaître la quantité maximale de métal que l'on peut mettre par fullerène. De la même façon, nous pourrions augmenter la stœchiométrie en platine et palladium du bimétallique pour se rapprocher de $Pt_{10}C_{60}$ et $Pd_{10}C_{60}$ et ainsi obtenir potentiellement de très bonnes performances. Rien n'empêche également d'expérimenter ces structures avec des métaux autres que platine et palladium.

Néanmoins, le travail sur la synthèse des métalofullerènes est important et nécessite un développement spécifique qui est très orienté chimie, au contraire de cette thèse que nous avons orienté vers l'électrochimie. Nous pouvons imaginer une étude conjointe mêlant chimie organométallique pour la synthèse d'un côté, et tests électrochimiques de l'autre côté.

Le fullerène comme support de catalyseur est prometteur et présente des aspects intéressants, et il mérite de poursuivre les efforts.

« Si les faits ne correspondent pas à la théorie, changez les faits »
Albert Einstein (1879 – 1955)

CONCLUSION

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ¹ 4^{ème} rapport de synthèse du GIEC, GIEC, 2007
- ² Rapport Stern sur l'économie du changement climatique, N. Stern, 2006
- ³ <http://fr.wikipedia.org/wiki/Hydrog%C3%A8ne>
- ⁴ Reginald H. Garrett, Charles M. Grisham, B. Lubochinsky, *Biochimie*, De Boeck Université, (2000), p. 6
- ⁵ http://www.bmw.com/com/en/insights/technology/cleanenergy/phase_2/cleanenergy.html
- ⁶ http://fr.wikipedia.org/wiki/Pouvoir_calorifique
- ⁷ H. Jörg Fell, DraftNordic Hydrogen Conference 2009 -Oslo
- ⁸ <http://www.autosblog.fr/post/2695/peugeot-307-cc-fisypac-lhydrogene-de-psa>
- ⁹ V. Srinivasan, J. Newman, Texas Instruments, Forum on Minimum Energy Electronic Systems, MEES 2020, (2010)
- ¹⁰ J. Zhang, PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers – Fundamentals and applications, Springer, (2008), p. 32
- ¹¹ V.P. Zhdanov, B. Kasemo, *Electrochem. Commun.*, 8,(2006),1132
- ¹² N.M. Marković, B.N. Grgur, P.N. Ross, *J. Phys. Chem. B*, 101, (1997), 5405–5413
- ¹³ V. Stamenković, T.J. Schmidt, P.N. Ross, N.M. Markovic, *J. Phys. Chem. B*, 106, (2002), 11970-11979
- ¹⁴ http://www.paxitech.com/pileacombustible_Pilesportables.php
- ¹⁵ <http://www.afh2.org/uploads/memento/9.2.1%20Daimler%20%20les%20bus%20PAC%20rev.%20juin%202009.pdf>
- ¹⁶ M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, Z. Ogumi, *Electrochimica Acta*, 51, (2006), 5746–5753
- ¹⁷ K. J. Murata, [Symposium on Spectrochemical Analysis for Trace Elements](#), ASTM International, (1958), 71
- ¹⁸ D.R. Wilburn, D.I. Bleiwas, *Platinum-Group Metals—World Supply and Demand*, U.S. Geological Survey Open-File Report, (2004), 1224
- ¹⁹ H.A. Gasteiger, J.E. Panels, S.G. Yan, *J. Power Sources*, 127, (2004), 162
- ²⁰ E. Billy, F. Maillard, A. Morin, L. Guetaz, F. Emieux, C. Thurier, P. Doppelt, S. Donet, S. Mailley, *J. of Power Sources*, 195, (2010), 2737–2746
- ²¹ T. Ioroi, K. Yasuda, *J. of The Electrochemical Society*, 152, (2005), 1917-1924
- ²² B. Lim, M. Jiang, P. H. C. Camargo, E. C. Cho, J. Tao, X. Lu, Y. Zhu, Y. Xia, [www.sciencexpress.org/14May2009/Page 1/10.1126/science.1170377](http://www.sciencexpress.org/14May2009/Page%201/10.1126/science.1170377)
- ²³ P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser, *J. of Power Sources*, 196, (2011), 666–673
- ²⁴ V. Stamenkovic, T.J. Schmidt, P.N. Ross, N.M. Markovic, *J. of Electroanalytical Chemistry*, 554-555, (2003), 191-199
- ²⁵ N.M. Markovic, 2011 DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Review, http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review11/fc008_markovic_2011_o.pdf
- ²⁶ <http://fr.wikipedia.org/wiki/H%C3%A9moglobine>
- ²⁷ P.D. Tran, A. Le Goff, J. Heidkamp, B. Jousset, N. Guillet, S. Palacin, H. Dau, M. Fontecave, V. Artero, *Angewandte Chemie*, 123, (2011), 1407-1411
- ²⁸ F. Jaouen, J.P. Dodelet, *Electrochimica Acta*, 52, (2007), 5975–5984
- ²⁹ H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, *Science*, 324, 5923, (2009), 48-49
- ³⁰ M. Lefevre, E. Proietti, F. Jaouen, J.P. Dodelet, *Science*, 324, (2009), 71
- ³¹ H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, *Science*, 324, (2009), 48-49
- ³² C.W.B. Bezerra, L. Zhang, K. Lee, H. Liu, A.L.B. Marques, E.P. Marques, H. Wang, J. Zhang, *Electrochimica Acta*, 53, (2008), 4937–4951
- ³³ H. Wang, R. Côté, G. Faubert, D. Guay, J.P. Dodelet, *J. Phys. Chem. B*, 103, (1999), 2042-2049
- ³⁴ J.P. Meyers, R.M. Darling, *J. Electrochem. Soc.*, 153, (2006), 8, 1432
- ³⁵ L. Guétaz, S. Escribano, *Fundamentals and Developments of Fuel Cells*, FDFC Grenoble, (2011)
- ³⁶ Y. Shao-Horn, W.C. Sheng, S. Chen, P.J. Ferreira, E.F. Holby, D. Morgan, *Top. Catal.*, 46, (2007), 285-305
- ³⁷ D. Curtin, R. Lousenberg, T. Henry, P. Tangeman, M. Tisack, *J. of Power Sources*, 131, (2004), 41-48
- ³⁸ H. Tang, S. Peikang, S. Jiang, F. Wang, M. Pan, *J. of Power Sources*, 170, (2007), 85-92
- ³⁹ M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, Z. Ogumi, *Electrochimica Acta*, 51, (2006), 5746-5753
- ⁴⁰ U.A. Paulus, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, *J. of Electroanalytical Chemistry*, 495, (2001), 134–145

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ⁴¹ http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/fuel_cells.pdf
- ⁴² K. Kakinuma, M. Uchida, T. Kamino, H. Uchida, M. Watanabe, *Electrochimica Acta*, 56, (2011), 2881-2887
- ⁴³ S.-Y. Huang, P. Ganesan, B.N. Popov, *Applied Catalysis B: Environmental*, 96, (2010), 224–231
- ⁴⁴ S. Maass, F. Finsterwalder, G. Frank, R. Hartmann, C. Merten, *J. Power Sources*, 176 (2008), 444–451
- ⁴⁵ P.T. Yu, W. Gu, R. Makharia, F.T. Wagner, H.A. Gasteiger, *ECS Trans.*, 3, (2006), 797–809
- ⁴⁶ O.V. Cherstiouk, A.N. Simonov, N.S. Moseva, S.V. Cherepanova, P.A. Simonov, V.I. Zaikovskii, E.R. Savinova, *Electrochem. Acta*, 55, (2010), 8453
- ⁴⁷ http://www.en.catalysis.ru/block/index.php?ID=27&SECTION_ID=276
- ⁴⁸ Y.I. Yermakov, V.F. Surovikin, G.V. Plaksin, V.A. Semikolenov, V.A. Likholobov, A.L. Chuvilin, S.V. Bogdanov, *React. Kinet. Lett.*, 33, (1987), 435
- ⁴⁹ H.-S. Oh, K.H. Lim, B. Roh, I. Hwang, H. Kim, *Electrochimica Acta*, 54, (2009), 6515–6521
- ⁵⁰ H.P. Boehm, *Carbon*, 35 (1997), 581
- ⁵¹ http://fr.wikipedia.org/wiki/Formes_allotropiques_du_carbone
- ⁵² E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, H. Dai, *Nano Lett.*, 6, (2006), 96–100
- ⁵³ S. Hong, S. Myung, *Nature Nanotechnology* 2, (2007), 207-208
- ⁵⁴ H. Kim, S.H. Moon, *Carbon*, 49, (2011), 1491–1501
- ⁵⁵ S. Dai, J. Chen, B. Willis, Development of Alternative and Durable High Performance Cathode Supports for PEM Fuel Cells, DoE. FC003, June 2010
- ⁵⁶ A. Geim, K. Novoselov, prix Nobel de physique 2010
- ⁵⁷ S. Park, Y. Shao, H. Wan, P.C. Rieke, V.V. Viswanathan, S.A. Towne, L.V. Saraf, J. Liu, Y. Lin, Y. Wang, *Electrochemistry Communications*, 13, (2011), 258–261
- ⁵⁸ E. Osawa, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A – Mathematicla, Physical and Engineering Sciences*, 343, 1667, (1993), 1-8
- ⁵⁹ <http://fr.wikipedia.org/wiki/Fuller%C3%A8ne>
- ⁶⁰ H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature*, 318, (1985), 162-163
- ⁶¹ J. Cami, J. Bernard-Salas, E. Peeters, S.E. Malek, *Science*, 329, (2010), 1180-1182
- ⁶² W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature*, 347, (1990), 354 - 358
- ⁶³ http://lecarbone.com/article.php3?id_article=31
- ⁶⁴ <http://www.nsti.org/Nanotech2004/showvendor.html?vendorID=49>
- ⁶⁵ <http://sesres.com/Fullerene.asp>
- ⁶⁶ <http://sesres.com/Nanotubes.asp>
- ⁶⁷ Thèse de Hind Mamlouk, Tectons polypetidiques tridimensionnels à cœur fullerène pour l'élaboration de nanomatériaux de fonctions, Université de Strasbourg, (2008)
- ⁶⁸ R.S. Ruoff, D.S. Tse, R. Malhotra, D.C. Lorents, *J. Phys. Chem.*, 97, (1993), 3379
- ⁶⁹ L. W. Tutt, A. Kost, *Nature*, 225, (1992), 356
- ⁷⁰ A. Hirsch, *The Chemistry of the fullerenes*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1994
- ⁷¹ E. Sulman, V. Matveeva, N. Semagina, I. Yanov, V. Bashilov, V. Sokolov, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 146, (1999), 257
- ⁷² E.V. Starodubtseva, V.I. Sokolov, V.V. Bashilov, Y.N. Novikov, E.V. Martynova, M.G. Vinogradov, O.V. Turova, *Mendeleev Commun.*, 18, (2008), 209–210
- ⁷³ P. Vivo, M. Ojala, V. Chukharev, A. Efimov, H. Lemmetyinen, *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 203, (2009), 125–130
- ⁷⁴ A.L.N. Pinheiro, A. Oliveira-Neto, E.C.de Souza, J. Perez, V.A. Paganin, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 6, (2003), 1-8
- ⁷⁵ S.A.M. Silva, J. Perez, R.M. Torresi, C.A. Luengo, E.A. Ticianelli, *Electrochimica Acta*, 44, (1999), 3565-3574
- ⁷⁶ H. Nagashima, A. Nakaoka, Y. Saito, M. Kato, T. Kawanichi, K. Itoh, *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, (1992), 377
- ⁷⁷ H. Nagashima, Y. Kato, H. Yamaguchi, E. Kimura, T. Kawanishi, M. Kato, Y. Saito, M. Haga, K. Itoh, *Chem. Lett.*, (1994), 1027
- ⁷⁸ J.M. Cowley, M.-Q. Liu, B.L. Ramakrishna, T.S. Peace, A.K. Wertsching, M.R. Pena, *Carbon*, 32, (1994), 746-748
- ⁷⁹ V.A. Chernov, V.N. Ivanova, A.N. Kozhevnikova, G.A. Mardezhova, S.G. Nikitenko, A.A. Nikiforov, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 359, (1995), 250-253
- ⁸⁰ A.V. Talyzin, A. Dzwilewski, M. Pudelko, *Carbon*, 45, (2007), 2564–2569
- ⁸¹ M.H. Herbst, N.M. Pinhal, F.A.T. Demetrio, G.H.M. Dias, N.V. Vugman, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 272, (2000), 127-130
- ⁸² H. Nagashima, A. Nakaoka, Y. Saito, M. Kato, T. Kawanichi, K. Itoh, *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, (1992), 377

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ⁸³ H. Nagashima, Y. Kato, H. Yamaguchi, E. Kimura, T. Kawanishi, M. Kato, Y. Saito, M. Haga, K. Itoh, *Chem. Lett.*, (1994), 1027
- ⁸⁴ M.H. Herbst, N.M. Pinhal, F.A.T. Demetrio, G.H.M. Dias, N.V. Vugman, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 272, (2000), 127-130
- ⁸⁵ K. Moseley, P.M. Maitlis, *Chem. Comm.*, 907, (1971), 982-983
- ⁸⁶ Y. Nabae, S. Moriya, K. Matsubayashi, S.M. Lyth, M. Malon, L. Wu, N.M. Islam, Y. Koshigoe, S. Kuroki, M. Kakimoto, S. Miyata, J. Ozaki, *Carbon*, 48, (2010), 2613–2624
- ⁸⁷ A.V. Talyzin, A. Dzwilewski, M. Pudelko, *Carbon*, 45, (2007), 2564–2569
- ⁸⁸ V.A. Chernov, V.N. Ivanova, A.N. Kozhevnikova, G.A. Mardezhova, S.G. Nikitenko, A.A. Nikiforov, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 359, (1995), 250-253
- ⁸⁹ O. Loboda, V.R. Jensen, K.J. Børve, *Fullerenes, Nanotubes, and carbon Nanostructures*, 14, (2006), 365-371
- ⁹⁰ N.F. Goldshleger, B.P. Tarasov, Yu.M. Shul'ga, O.S. Roshchupkina, A.A. Perov, A.P. Moravskii, *Russian Chemical Bulletin*, 48 (1999), 991-994
- ⁹¹ X.L. Wang, J.P. Tu, *Applied Physics Letters* 89, (2006), 064101
- ⁹² A. Hayashi, S. Yamamoto, K. Suzuki, T. Matsuoka, *J. Mater. Chem.*, 14, (2004), 2633–2637
- ⁹³ F.G. Will, *J. of the Electrochem. Soc.*, 112 (1965) 451-455
- ⁹⁴ H. Duncan, A. Lasia, *Electrochem. Acta* 52 (2007) 6195-6205
- ⁹⁵ C. Lebouin, Y. Soldo Olivier, E. Sibert, P. Millet, M. Maret, R. Faure, *J. of Electroanalytical Chemistry*, 626, (2009), 59–65
- ⁹⁶ V. A. Sethuraman, J. W. Weidner, A. T. Haug, M. Pemberton, L. V. Protsailo, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 5571–5582
- ⁹⁷ K. Hongsirikarn, X. Mo, J. G. Goodwin Jr., S. Creager, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 3060–3072
- ⁹⁸ J.P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Cinétique électrochimique*, Hermann, éditeurs des sciences et des arts (1996) 231-254
- ⁹⁹ Données fabricants
- ¹⁰⁰ J-H. Lee, U. Paik, J-Y. Choi, K. K. Kim, S-M Yoon, J. Lee, B-K. Kim, J. M. Kim, M. H. Park, C. W. Yang, K. H. An, Y. H. Lee, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007), 2477-2483
- ¹⁰¹ Données fabricants
- ¹⁰² H. A. Gasteiger, N. Marković, P. N. Ross Jr., E. J. Cairns, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 617-625
- ¹⁰³ D.W. Banham, J.N. Soderberg, V.I. Birss, *J. Phys. Chem. C*, 113, (2009), 10103–10111
- ¹⁰⁴ K. H. Kangasniemi, D. A. Condit, T. D. Jarvi, *J. of the Electrochemical Society*, 151 (4) (2004) 125-132
- ¹⁰⁵ S.A.M. Silva, J. Perez, R.M. Torresi, C.A. Luengo, E.A. Ticianelli, *Electrochimica Acta*, 44, (1999), 3565-3574
- ¹⁰⁶ N. Guillet, L. Roue, S. Marcotte, D. Villers, J.P. Dodelet, N. Chhim, S.Trévin, *J. of Applied Electrochemistry*, 36, (2006), 863–870
- ¹⁰⁷ N.M. Markovic, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1591
- ¹⁰⁸ N.M. Markovic, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 6715
- ¹⁰⁹ W. Wang, D. Zheng, C. Du, Z. Zou, X. Zhang, B. Xia, H. Yang, D.L. Akins, *J. of Power Sources*, 167, (2007), 243–249
- ¹¹⁰ O. Savadogo, K. Lee, S. Mitsushima, N. Kamiya, K-I Ota, *J. of New Materials for Electrochemical Systems*, 7, (2004), 77-83
- ¹¹¹ L. Zhang, K. Lee, J. Zhang, *Electrochimica Acta*, 52, (2007), 7964–7971
- ¹¹² M. Shao, T. Yu, J.H. Odell, M. Jin, Y. Xia, *Chem. Commun.*, 47, (2011), 6566–6568

Résumé

Ce travail concerne l'étude de nouveaux catalyseurs à base de fullerène pour la cathode de piles à combustible de type PEMFC. L'utilisation du fullerène C₆₀, réputé stable, comme support de catalyseur ainsi que la possibilité de lier le platine sur le fullerène permet d'espérer améliorer la tenue à la dégradation de la couche active. Dans un premier temps, un ensemble de catalyseur de type M_nC₆₀ à base d'atomes de platine et/ou palladium liés au C₆₀, appelés métallofullerènes, ont été synthétisés et caractérisés physico-chimiquement. En parallèle, des catalyseurs non-nobles à base de phtalocyanine de fer déposée sur du fullerène ont également été synthétisés.

Les performances de ces catalyseurs ont été testées électrochimiquement, sur une électrode tournante à disque-anneau, en demi-cellule et, pour les meilleurs catalyseurs, en pile, et comparées à celles obtenues avec des catalyseurs commerciaux de référence sur noir de carbone Pt/C et PtCo/C. Il ressort de l'étude que les performances des métallofullerènes dépendent de la stœchiométrie n des composés M_nC₆₀ et que les meilleurs présentent des performances similaires voire supérieures à celles obtenues avec les catalyseurs de référence. Les catalyseurs non-nobles sur fullerène permettent d'obtenir des performances similaires à celles obtenues avec des catalyseurs non-nobles sur noir de carbone.

De plus, une première étude de vieillissement des métallofullerènes montrent que ces composés ont une résistance à la corrosion du carbone similaire aux catalyseurs de référence.

Mots clefs : pile à combustible PEM, réaction de réduction de l'oxygène, électrocatalyse, métallofullerène, fullerène, phtalocyanine.

Abstract

This work concerns the study of new fullerene-based catalysts for the cathode of fuel cell type PEMFC. The use of fullerene C₆₀, known to be stable, as a catalyst support and the ability to bind the platinum on the fullerene can hope to improve the resistance to degradation of the active layer. As a first step, a set of type catalyst M_nC₆₀ based on platinum and / or palladium atoms bonded to C₆₀, called metallofullerenes, were synthesized and characterized physically and chemically. In parallel, non-noble catalysts based on iron phthalocyanine deposited on fullerene have been synthesized.

The performance of these catalysts were electrochemically tested on a rotating ring-disk electrode, half-cell and, for best catalysts in fuel-cell, and compared with those obtained with reference commercial catalysts on carbon black Pt/C and PtCo/C. It appears from the study that the performance of metallofullerenes depends on the stoichiometry n of M_nC₆₀ compounds and best of them exhibit performance similar or even superior to those obtained with the reference catalysts. Non-noble catalysts on fullerene can obtain performance similar to those obtained with non-noble catalysts on carbon black.

In addition, an initial study of metallofullerenes aging shows these compounds have a carbon corrosion resistance similar to reference catalysts.

Keywords: PEMFC, oxygen reduction reaction, electrocatalysis, metallofullerene, fullerene, phthalocyanin.