



HAL
open science

Élaboration et caractérisation de nouveaux matériaux d'électrodes pour pile à combustible à membrane échangeuse de protons : catalyseurs à base de tungstène supportés sur un dérivé du graphite expansé

Nathalie Hugot

► **To cite this version:**

Nathalie Hugot. Élaboration et caractérisation de nouveaux matériaux d'électrodes pour pile à combustible à membrane échangeuse de protons : catalyseurs à base de tungstène supportés sur un dérivé du graphite expansé. Autre. Université de Lorraine, 2013. Français. NNT : 2013LORR0061 . tel-01749586

HAL Id: tel-01749586

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749586v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Chimie

Présentée par :

NATHALIE HUGOT

**Élaboration et caractérisation de nouveaux matériaux
d'électrodes pour pile à combustible à membrane échangeuse
de protons : catalyseurs à base de tungstène supportés sur un
dérivé du graphite expansé.**

Thèse soutenue publiquement à Nancy le 3 juin 2013 devant le jury composé de :

M. Dominique Bégin	Chargé de Recherche CNRS HDR, ICPEES Université de Strasbourg	Rapporteur
M. Pascal Mailley	Ingénieur de Recherche CEA HDR, LITEN-INES Le Bourget du Lac	Rapporteur
M. Andrzej Albiniak	Professeur, Université de Wroclaw (Pologne)	Examineur
M. François Lapicque	Directeur de Recherche CNRS, LRPG - ENSIC Université de Lorraine	Président
M. Guy Furdin	Professeur émérite, IJL Université de Lorraine	Directeur de thèse
Mme Claire Hérold	Directeur de Recherche CNRS, IJL Université de Lorraine	Co-directeur de thèse
M. Sébastien Fontana	Maître de Conférences, IJL Université de Lorraine	Invité

*Institut Jean Lamour – UMR 7198 – Département CP2S – Équipe 205
Faculté des Sciences et Technologies – Campus Victor Grignard – BP 70239
54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex*

Université de Lorraine – Pôle M4 : Matière, Matériaux, Métallurgie, Mécanique

Avant-propos

Je tiens, en premier lieu, à remercier vivement les membres du jury, son président François Lopicque, les deux rapporteurs Dominique Bégin et Pascal Mailley ainsi qu'Andrzej Albiniak pour avoir examiné ce travail.

Je remercie les membres de l'équipe Matériaux Carbonés de l'Institut Jean Lamour, pour ces années passées en leur compagnie. Mes remerciements s'adressent tout d'abord à Guy Furdin et à Claire Hérold, qui ont encadré ce travail ; ainsi qu'à Sébastien Fontana, pour m'avoir conseillé et supporté lors de la rédaction de ce présent mémoire.

Je remercie également Denis Maillet, directeur de l'école doctorale EMMA, pour m'avoir permis d'effectuer cette thèse ; ainsi que Christine Sartori et Martine Gaulier pour leur gentillesse et leur disponibilité.

Un grand merci à Nicolas Guillet du CEA-LITEN de Grenoble, grâce à qui j'ai pu apprendre quelques petites choses en électrochimie et revenir avec la certitude que mon électrode de travail était opérationnelle.

Je remercie Jean-François Marêché, pour avoir partagé son bureau avec moi, pour les longues discussions scientifiques et générales mais aussi et surtout son aide précieuse à chaque étape de la thèse. S'il s'était uniquement agi de comédie, j'aurais sans doute abandonné toute espérance.

Je tiens également à remercier Jaafar Ghanbaja, qui par son aide et sa gentillesse, m'a permis de passer de bonnes séances de microscopie électronique. Je remercie également Ghouti Medjahdi et Pascal Villeger, pour avoir analysé mes échantillons par diffraction des rayons X.

Je remercie également Géraldine Goehl et Jonas Miguet, qui ont contribué aux travaux sur la fonctionnalisation du support carboné. Un grand merci également à Thi-Thao N'Guyen, qui a réussi à me supporter lors de ma dernière année de thèse et à me faire découvrir certaines expériences sous un autre angle.

Merci à Mélissa, pour toutes ces heures où l'on a papoté de tout... et de rien. Merci à Amina, pour m'avoir permis d'imprimer mon mémoire depuis son bureau.

Je remercie vivement mes collègues d'enseignement, Christophe Carpier et Thierry Delatour, pour toutes les heures de TP de chimie minérale à l'EEIGM passées en leur agréable compagnie. Un grand merci également à Philippe Lagrange, pour avoir été mon tuteur pendant mes trois années de ~~monitrice~~ doctorante contractuelle chargé d'enseignement. Je tiens également à remercier mes collègues de l'ENSIC, qui m'ont accueillie dans leur équipe en tant que demi-ATER : Mohammed

Bouroukba, Michel Dirand, Nathalie Hubert, Dominique Petitjean, et Ludivine Franck-Lacaze (merci pour les salades de fruits et les chewing-gums !!!).

Un grand merci naturellement, à toutes celles et ceux rencontrés au cours de mes années d'étude, pour m'avoir soutenue et encouragée dans ma voie. Une salutation particulière à tous mes professeurs qui ont su voir au-delà de la timidité et qui m'ont encouragée... dans des domaines parfois variés.

Merci également à Florent, pour m'avoir supporté dans les moments difficiles. J'ai confiance en toi : tu peux le faire avant que l'hiver ne vienne !

Je remercie ma famille, mes parents, les amis, Hiddles, Ermione et Utah. « Les hiboux ne sont pas ce(ux) qu'on pense. »

Je tiens également à remercier les copains et copines rencontrés par des chemins détournés, et en particulier mes Liégeois préférés : Adrienne, Nicolas-Pino, Thierry (LLAP), Christophe-Guigui (Doc), Déborah-Pisca, et la maison du péket. Je fais également de gros bisous à Maryse de Bruges, qui m'a offert son soutien moral et son amitié. Je remercie aussi les vieux de la vieille : Emmanuelle, Gaele, Rania, Julie, Rémi, Quentin (« Uneasy lies the head that wears a crown »), Claude.

Merci aux gens de la danse folk de la MJC Lorraine, en particulier Roseline et Nicole, pour leur grande gentillesse et leurs encouragements. Merci aux Baz'impro et à Gérard « pour de vrai », qui m'ont fait découvrir l'improvisation théâtrale et m'ont aidée dans ma lutte contre la timidité.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	7
I. CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE	9
1. LA PILE A COMBUSTIBLE, UNE SOURCE D'ENERGIE	11
2. LES DIFFERENTS TYPES DE PILE A COMBUSTIBLE	12
2.1 Piles à combustible « haute température ».....	12
2.2 Piles à combustible « basse température ».....	14
3. LA PILE A COMBUSTIBLE A MEMBRANE ECHANGEUSE DE PROTONS (PEMFC)	16
3.1 L'assemblage membrane-électrodes (AME).....	19
3.2 Les plaques bipolaires	20
3.3 La pile à combustible à combustion directe du méthanol.....	21
4. LES CATALYSEURS POUR PEMFC	21
4.1 Le platine, catalyseur pour pile à combustible.....	21
4.2 Dépôt de platine sur un substrat carboné.....	22
4.3 Rôle du platine.....	23
4.4 Inconvénients du platine.....	24
4.5 Développement de nouveaux catalyseurs impliquant le platine	26
5. LES CATALYSEURS A BASE DE TUNGSTENE	28
5.1 Introduction	28
5.2 Les carbures de tungstène.....	29
5.3 Les nitrures de tungstène	33
5.4 Les oxydes et bronzes de tungstène.....	33
5.5 Les mixtes platine-carbure de tungstène ou hémicarbure de tungstène.....	34
5.6 Les alliages binaires Pt-W.....	35
5.7 Conclusion.....	36
6. LE SUPPORT CARBONE	37
6.1 Les noirs de carbone.....	37
6.2 Autres matériaux carbonés	40
7. FONCTIONNALISATION DU SUPPORT CARBONE.....	48
8. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	54
II. CHAPITRE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE	61
1. ELABORATION D'UN SUPPORT CARBONE A BASE DE GRAPHITE EXPANSE.....	63
1.1 Le graphite expansé.....	63
1.2 Elaboration de blocs de graphite expansé comprimé (GEC)	65
1.3 Imprégnation des échantillons de graphite expansé comprimé (GEC)	65
1.4 Polymérisation de l'alcool furfurylique.....	66
1.5 Pyrolyse des blocs imprégnés.....	67
1.6 Activation des blocs imprégnés et pyrolysés.....	68
1.7 Analyses chimiques.....	69
1.8 Propriétés texturales du support dérivé du graphite expansé.....	69
1.9 Comparaison avec le Vulcan®	74
2. ELABORATION DE CATALYSEURS SUPPORTES	76
2.1 Imprégnation en phase vapeur	76
2.2 Réduction-carburation.....	79
2.3 Elaboration des nitrures de tungstène	81
2.4 Elaboration de catalyseurs mixtes platine-carbures de tungstène.....	81
3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX	83
3.1 L'analyse élémentaire.....	83
3.2 La diffraction des rayons X (DRX)	83
3.3 La microscopie électronique en transmission (MET)	84
3.4 Tests en demi-pile	84
4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	93
III. CHAPITRE 3 : ELABORATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS SUPPORTES	95
1. ELABORATION DE NANOPARTICULES DE CARBURE DE TUNGSTENE SUPPORTEES	97
1.1 Réduction.....	97
1.2 Carburation.....	107
2. ELABORATION DE NANOPARTICULES DE NITRURE DE TUNGSTENE SUPPORTEES	116
2.1 Résultats obtenus avec palier de température	116

Table des matières

2.2	<i>Résultats obtenus sans palier de température</i>	119
3.	LES MIXTES PLATINE-CARBURES DE TUNGSTENE SUPPORTES : OPTIMISATION DE LA METHODE DES DEPOTS SUCCESSIFS.....	122
3.1	<i>Dépôts successifs de WCl_6, puis de $PtCl_4$, sur le support</i>	122
3.2	<i>Dépôts successifs de $PtCl_4$, puis de WCl_6, sur le support</i>	123
4.	ELABORATION ET CARACTERISATION DE MATERIAUX DE REFERENCE CONTENANT DU PLATINE.....	126
4.1	<i>Platine supporté sur le Vulcan® XC-72R</i>	126
4.2	<i>Platine supporté sur le support dérivé du GEC</i>	127
5.	CONCLUSION.....	128
6.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	128
IV.	CHAPITRE 4 : ETUDE DES PERFORMANCES ELECTROCHIMIQUES DES CATALYSEURS	129
1.	LES CATALYSEURS A BASE DE PLATINE.....	131
1.1	<i>Réduction de l'oxygène</i>	131
1.2	<i>Oxydation de l'hydrogène</i>	135
2.	LES CATALYSEURS A BASE DE TUNGSTENE.....	137
2.1	<i>Réduction de l'oxygène</i>	138
2.2	<i>Oxydation de l'hydrogène</i>	141
3.	LES CATALYSEURS A BASE DE CARBURES DE TUNGSTENE.....	141
3.1	<i>Réduction de l'oxygène</i>	141
3.2	<i>Oxydation de l'hydrogène</i>	144
4.	LES NITRURES DE TUNGSTENE.....	145
4.1	<i>Cas des nitrures obtenus en appliquant un palier de température</i>	145
4.2	<i>Cas des nitrures obtenus sans palier de température</i>	147
5.	LES MIXTES PLATINE-CARBURE DE TUNGSTENE.....	148
5.1	<i>Réduction de l'oxygène</i>	148
5.2	<i>Oxydation de l'hydrogène</i>	153
6.	CONCLUSION.....	154
7.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	156
V.	CHAPITRE 5 : ETUDE DE LA FONCTIONNALISATION DU SUPPORT CARBONE.....	157
1.	FONCTIONNALISATION DU SUPPORT CARBONE PAR DES GROUPEMENTS SULFONATE.....	159
1.1	<i>Fonctionnalisation par un sel de diazonium</i>	159
1.2	<i>Fonctionnalisation par des polymères</i>	160
2.	CARACTERISATION DES MATERIAUX FONCTIONNALISES.....	161
2.1	<i>Microscopie électronique en transmission</i>	161
2.2	<i>Performances électrochimiques des matériaux fonctionnalisés</i>	162
2.3	<i>Conclusion</i>	182
3.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	183
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	185

Introduction générale

Depuis la crise pétrolière des années 1970, la raréfaction des sources d'énergie fossiles et les problèmes liés à la pollution (notamment les rejets de gaz à effet de serre), il est nécessaire de développer de nouvelles sources d'énergie propres et économiquement viables. C'est ainsi que de nouvelles énergies, dites renouvelables, sont apparues sur le marché : l'éolien, le solaire, l'hydraulique, le géothermique, la biomasse, etc. Considérée comme un système énergétique propre, la pile à combustible a connu ces vingt dernières années un développement conséquent. Si son principe de fonctionnement, fondé principalement sur la combustion de l'hydrogène pour la pile à basse température, est compris depuis longtemps, il subsiste quelques difficultés technologiques liées notamment à l'utilisation de catalyseurs à base de platine. De par son coût, sa faible disponibilité et sa sensibilité aux polluants présents dans l'hydrogène, le platine ne peut être utilisé en grandes quantités sans pénaliser le développement industriel de la pile. Il est donc nécessaire de trouver un catalyseur aussi performant pour le remplacer partiellement ou totalement.

Les réactions mises en jeu dans la pile à combustible protonique à basse température (de type PEMFC) font intervenir le proton H^+ , formé sur un site catalytique accolé à une couche d'ionomère (Nafion[®]), matériau coûteux qui prolonge la membrane électrolyte. L'alimentation en réactifs de ce système électrochimique ainsi que la gestion de l'eau formée doivent être optimisées. Par ailleurs les matériaux impliqués doivent être résistants à la corrosion chimique et électrochimique (en particulier à la cathode).

Le challenge est d'améliorer le fonctionnement de ce convertisseur d'énergie tout en rendant les matériaux choisis les moins sensibles possible au phénomène de vieillissement. Le présent travail vise à appréhender ces différents aspects en proposant :

- l'utilisation d'un substrat carboné *a priori* plus performant que le noir de carbone de type Vulcan[®] ;
- le remplacement total ou partiel du platine en l'associant à de l'hémicarbure de tungstène ;
- la modification de la chimie de surface du substrat carboné afin de limiter la quantité d'ionomère présent dans la formulation des matériaux d'électrode.

Le présent mémoire s'articule autour de cinq chapitres.

Le **premier chapitre** est consacré à l'étude bibliographique. Il aborde dans un premier temps les grandes généralités sur les piles à combustible : description des différentes piles et de leur mode de fonctionnement, développement de la problématique de la pile de type PEMFC. L'étude porte

ensuite sur les catalyseurs à base de platine (seul ou associé à un autre métal), puis sur les catalyseurs à base de dérivés de tungstène. Enfin l'ensemble des matériaux carbonés décrits dans la littérature comme support de catalyseur pour la pile à combustible est rapporté. La dernière partie de ce chapitre aborde l'état de l'art concernant la fonctionnalisation du support carboné par des groupements sulfonate.

Le **second chapitre** est consacré aux protocoles expérimentaux utilisés pour élaborer un support carboné original et de nouveaux catalyseurs. Il évoque également les techniques de caractérisation mises en œuvre : l'analyse élémentaire, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique en transmission ; avant de décrire les techniques de caractérisation électrochimique des catalyseurs effectuée en demi-pile, dispositif qui permet de travailler sur un assemblage membrane-électrode.

Le **troisième chapitre** concerne l'étude approfondie des matériaux élaborés. Il précise non seulement les conditions de synthèse développées pour optimiser la nature et la taille de différents catalyseurs. Il décrit également leurs principales caractéristiques.

Le **chapitre suivant** aborde les performances électrocatalytiques de ces matériaux pour la réaction de réduction de l'oxygène ainsi que pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène qui sont alors comparées à celles d'un catalyseur commercial. Les performances électrocatalytiques obtenues par les dérivés de tungstène et les mixtes platine-carbure de tungstène sont alors comparées à celles d'un catalyseur commercial.

Enfin, le **cinquième et dernier chapitre** présente l'effet de la fonctionnalisation du noir de carbone par des groupements sulfonate sur les performances électrochimiques de l'assemblage membrane-électrode. Deux méthodes de greffage sont testées : le greffage radicalaire et le greffage par utilisation d'un sel de diazonium.

I. Chapitre 1 : Bibliographie

1. La pile à combustible, une source d'énergie

Depuis deux siècles, les ressources fossiles comme le pétrole, le gaz et le charbon sont utilisées dans l'industrie et le transport. La demande mondiale de ces ressources énergétiques augmente depuis ces quarante dernières années (Figure I-1) de par l'augmentation de la population mondiale et la croissance économique des pays en développement. L'inconvénient majeur de ces sources d'énergie est d'être non renouvelable. Si la quantité exacte de ces ressources encore disponibles sur le globe n'est pas connue avec précision, toutes les études effectuées sur le sujet s'accordent sur un point crucial : les gisements de pétrole et de gaz seront taris d'ici une quarantaine d'années (1). Par conséquent, le prix de ces ressources est en forte augmentation.

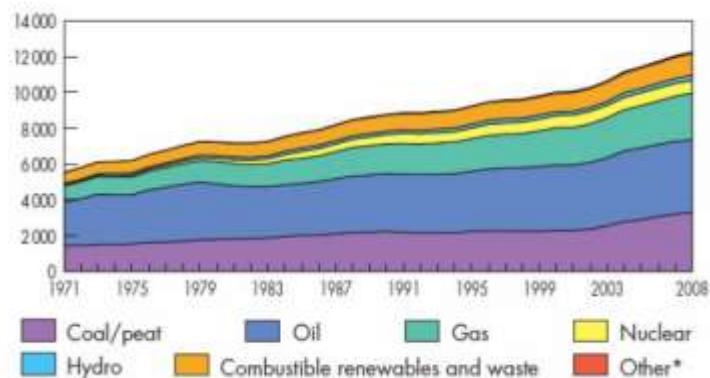


Figure I-1 : Evolution de la consommation d'énergie primaire (en millions de tep) par an (source : *Key World Energy Statistics, IEA – 2010*)

Or en plus d'être limitées, ces sources d'énergie conduisent au cours de leur utilisation à un rejet massif de gaz à effet de serre, comme le dioxyde de carbone. Par ailleurs, leur extraction et leur transport causent de nombreux dégâts environnementaux.

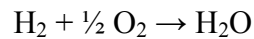
Le développement et l'utilisation massive de nouvelles énergies propres, comme l'éolien ou le solaire, s'avèrent donc indispensables. La pile à combustible, utilisant comme vecteur l'hydrogène, est également considérée comme une alternative intéressante aux problèmes énergétiques. En effet, ce système ne rejette que de l'eau, a un rendement élevé (supérieurs à 60%) et une densité de puissance importante comparée à celle des moteurs à combustion interne.

Le principe de l'électrolyse de l'eau est connu depuis le tout début du XIX^{ème} siècle. Cependant, Grove ne découvre le principe de fonctionnement de la pile à combustible qu'en 1839 (2), (3). En 1953, Francis Thomas Bacon propose une pile à combustible hydrogène/oxygène fonctionnant à haute pression (4). A la fin des années 1960, il est possible de fabriquer des piles à

combustible d'une puissance de 15 kW (alimentant notamment un modèle de tracteur Allis-Chalmers (5)). L'intérêt de la pile à combustible est alors tel que la NASA l'intègre à ses projets Gemini puis Apollo. Mais, en raison du coût très élevé des matériaux qui la composent, elle n'a jamais été commercialisée et est donc peu connue du grand public.

2. Les différents types de pile à combustible

Les piles à combustible sont des systèmes électrochimiques convertissant en électricité et en chaleur, l'énergie chimique issue d'une réaction d'oxydo-réduction. L'hydrogène est oxydé à l'anode, tandis qu'à la cathode, l'oxygène est réduit (6). La réaction globale des piles à combustible est donc :



Ces systèmes sont propres et ne rejettent le plus souvent que de l'eau.

Il existe plusieurs types de pile à combustible. Elles sont classées selon leur température de fonctionnement : on distingue donc les piles « basse température » des piles « haute température ».

2.1 Piles à combustible « haute température »

La température de fonctionnement de ces dispositifs étant élevée, l'utilisation de catalyseur n'est pas nécessaire.

2.1.1 Pile à combustible à oxyde électrolyte solide

La pile à combustible à oxyde électrolyte solide, ou SOFC (de l'anglais Solid Oxide Fuel Cell) est une pile fonctionnant à haute température, entre 700 et 1000°C. Elle est composée d'un électrolyte solide séparant une cathode (électrode à oxygène) et une anode (électrode à combustible). C'est une pile de concentration en oxygène, qui fonctionne grâce à la différence de pression partielle d'oxygène entre l'anode et la cathode (Figure I-2).

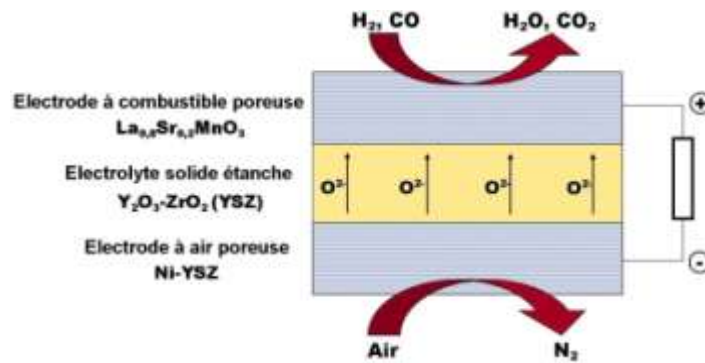


Figure I-2 : Schéma de principe d'une pile de type SOFC

Une cellule est constituée de trois parties :

Un électrolyte solide constituant le cœur de la pile (généralement, de la zircone stabilisée yttrine YSZ ou $Y_2O_3-ZrO_2$), séparant une anode et une cathode poreuses.

L'anode est un cermet Ni/YSZ.

La cathode est un oxyde de type pérovskite LSM (conventionnellement un manganite de lanthane dopé au strontium, $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$).

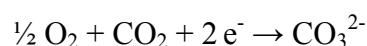
Il est à noter que l'hydrogène n'a pas besoin d'être hautement pur et peut contenir des traces de CO. Ces piles fonctionnent également avec du méthane, la température élevée de fonctionnement permettant de réaliser un reformage interne.

2.1.2 Pile à combustible à carbonate fondu (Molten Carbonate Fuel Cells ou MCFC)

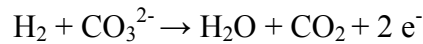
Ce sont également des piles « haute température », même si leur température de fonctionnement (entre 500°C et 700°C) est moins importante que celle des SOFC. Il s'agit d'exploiter les propriétés chimiques et physico-chimiques des carbonates alcalins fondus, qui sont relativement stables et ont une bonne conductivité ionique. L'électrolyte de cette pile est en général un mélange eutectique, $Li_2CO_3-K_2CO_3$ conducteur des ions carbonates CO_3^{2-} . La cathode est en oxyde de nickel, l'anode est quant à elle un alliage nickel-chrome contenant au moins 10% massique de chrome.

Le gaz naturel, le méthanol, le charbon gazéifié, le gaz de synthèse et naturellement l'hydrogène peuvent être utilisés comme combustible. Le comburant doit être constitué d'un mélange de 70% d'air et de 30% de dioxyde de carbone.

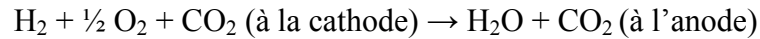
A la cathode a lieu la réduction suivante :



A l'anode a lieu l'oxydation de l'hydrogène :



La réaction chimique globale de cette pile est donc :



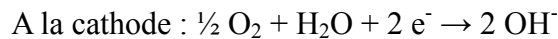
De par la durée de vie des composants et la complexité du milieu, des progrès restent encore à faire dans le domaine des piles haute température. Elles sont néanmoins utilisées en stationnaire, pour fournir de l'énergie à des bâtiments (hôpitaux, hôtels, usines Michelin en Allemagne, etc.).

2.2 Piles à combustible « basse température »

Les piles « basse température » nécessitent l'utilisation d'un catalyseur. Il en existe trois principaux types.

2.2.1 La pile à combustible alcaline ou AFC (Alkaline Fuel cell)

C'est la pile de Bacon et celle des programmes spatiaux de la NASA des années 60. Il s'agit d'une pile à combustible hydrogène/air. La température de travail de cette pile avoisine les 100°C. La potasse concentrée (30 à 50% en masse de KOH) est utilisée comme électrolyte. Les ions hydroxyde interviennent en effet dans les réactions mises en jeu aux électrodes.



De nombreux matériaux d'électrodes peuvent être utilisés, comme par exemple le nickel poreux et son oxyde, l'argent ou encore l'oxyde de cobalt de structure spinelle Co_3O_4 . Du platine doit néanmoins être ajouté pour obtenir des performances de pile optimales.

L'hydrogène doit être d'une grande pureté (CO et CO_2 doivent être évités) pour ne pas polluer le catalyseur, ni former des carbonates dans la potasse qui sont susceptibles de colmater les pores de l'électrode et donc de diminuer la surface active du matériau.

Ces piles sont principalement utilisées dans les programmes spatiaux dont Apollo et la navette spatiale. Elles sont également utilisées dans les transports et le stationnaire.

2.2.2 La pile à combustible à acide phosphorique (PAFC)

La pile à combustible à acide phosphorique est celle dont la technologie est la plus mature. Si quelques tentatives sont proposées pour l'utiliser dans les transports publics et l'ordinateur portable, elle est aujourd'hui principalement employée dans les applications stationnaires.

L'acide phosphorique concentré chauffé à plus de 200°C est utilisé comme électrolyte et est incorporé dans une matrice en carbure de silicium recouverte de Téflon.

Le platine supporté sur du carbone de haute surface spécifique est utilisé comme matériau d'électrodes, à l'anode comme à la cathode. Il est cependant possible d'utiliser de l'hydrogène de vaporeformage contenant des traces de CO.

De nombreux problèmes subsistent sur ce type de pile. Malgré une utilisation possible en cogénération, les PAFC rencontrent des difficultés liées au démarrage à froid. La réaction de réduction de l'oxygène ayant une cinétique lente, les quantités de platine à la cathode ne peuvent être diminuées. Enfin, les matériaux d'électrode présentent des problèmes de corrosion liés au milieu et aux conditions de fonctionnement de la pile.

2.2.3 La pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

Ce type de pile (7) fait actuellement l'objet des plus gros efforts de développement, essentiellement en raison de la disponibilité d'une membrane électrolyte à conduction protonique qui a été initialement conçue pour l'électrolyse chlore-soude (membrane de Nafion® commercialisée par le chimiste DuPont de Nemours).

La pile PEMFC et sa « cousine » à combustion directe du méthanol (DMFC) ont été retenues par tous les grands constructeurs automobiles comme convertisseur électrochimique des véhicules légers et par toutes les grandes sociétés de matériel électronique pour l'alimentation de leurs produits portables (téléphones, etc.). Mes travaux de thèse ayant porté sur ce type de pile, sa description détaillée sera présentée dans le paragraphe 3.

Les différents types de pile et leurs principales caractéristiques peuvent être résumés dans le Tableau I-1.

Tableau I-1 : Les différents types de pile à combustible

Type de pile	Electrolyte	Espèce ionique	Oxydant	Combustible	T (°C)	Utilisations	Puissance
SOFC	Céramique (solide)	O ²⁻	dioxygène	Dihydrogène, méthane, gaz de synthèse	600 à 1000	Stationnaire, transports	1 kW à 1 MW
MCFC	Sels fondus (liquide)	CO ₃ ²⁻	dioxygène	Dihydrogène, méthane, gaz de synthèse	650	Stationnaire	500 kW à 10 MW
AFC	Potasse (liquide)	OH ⁻	dioxygène	dihydrogène	80	Espace, transports, stationnaire	1 à 100 kW
PAFC	Acide phosphorique (liquide)	H ⁺	dioxygène	dihydrogène	200	Stationnaire, transports	200 kW à 10 MW
PEMFC	Polymère (solide)	H ⁺	dioxygène	dihydrogène	80	Portable, transports, stationnaire	10 mW à 10 MW

3. La pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

Le cœur de pile de type PEMFC peut être schématisé de la façon suivante (Figure I-3).

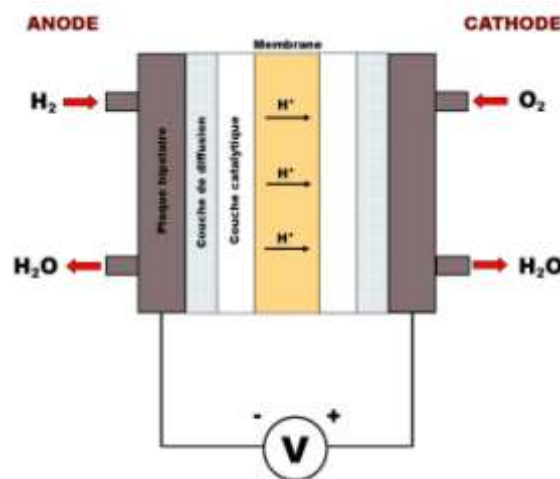


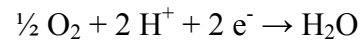
Figure I-3 : Schéma de principe de la PEMFC

Les principaux atouts de la PEMFC sont un rendement élevé (aux alentours de 60%), une faible température de travail (80°C), un faible taux de chargement en platine (8) (0,1 à 0,2 mg_{Pt}.cm⁻²) et un cœur de pile de faible épaisseur.

L'oxydation de l'hydrogène est réalisée à l'anode, selon la demi-équation :



La réduction de l'oxygène est réalisée à la cathode selon la réaction :



Ces réactions d'oxydation de l'hydrogène (à l'anode) et de réduction de l'oxygène (à la cathode) s'effectuent à l'interface électrolyte-électrode en présence d'un catalyseur dans les zones appelées « points triples » (Figure I-4). Autour de la particule de catalyseur se trouvent :

- Une continuité physique avec l'électrolyte, pour assurer la conduction des protons H^+
- Une continuité physique avec le conducteur électronique (électrode), pour assurer la conduction des électrons
- Une structure poreuse capable d'assurer la diffusion de l'hydrogène ou de l'oxygène moléculaire
- Une structure hydrophobe pour assurer l'élimination de l'eau formée, dans le cas de la cathode
- Une structure thermiquement conductrice pour assurer l'évacuation de la chaleur de réaction.

Cette interface est par conséquent difficile à réaliser et à optimiser.

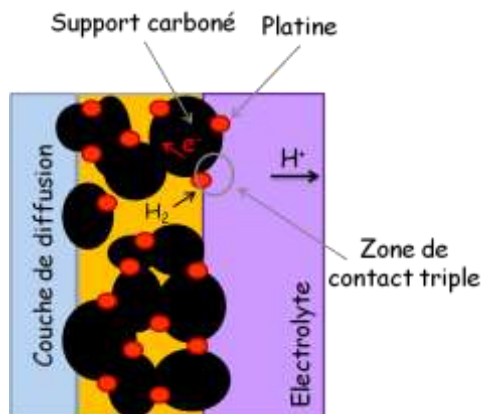


Figure I-4 : Point de triple contact

Les réactions d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène étant lentes à la température de fonctionnement, il est indispensable d'utiliser un catalyseur, stable en milieu acide. La particule catalytique est active lorsque le gaz peut l'atteindre et lorsque la double percolation (ionique et électrique) est assurée.

La cinétique de la réaction électrochimique, la migration des espèces ioniques dans la membrane et la diffusion des gaz dans les couches de diffusion sont les principales limitations du système.

Les performances de la pile sont souvent présentées sous la forme d'une courbe courant-tension (I, V) appelée « courbe de polarisation » (Figure I-5) (9). La tension à courant nul ou la tension réversible est, à 25°C, de 1,23 V. La tension à vide est donnée par la relation de Nernst. Elle dépend de la pression partielle des réactifs, mais peu de la pression totale.

En fonctionnement, la tension est toujours inférieure à la tension à vide. Ces chutes de tension aux électrodes sont parfois appelées surtension ou polarisation. Elles sont liées :

- Aux cinétiques de transfert de charge
- Aux cinétiques de transfert des réactifs

La chute ohmique (à la membrane et aux électrodes) est également responsable de la perte de tension. Aux électrodes, il s'agit d'un phénomène directement lié à la résistance électrique des matériaux. A la membrane, elle est due à un phénomène physico-chimique puisqu'associée au problème de conduction des protons.

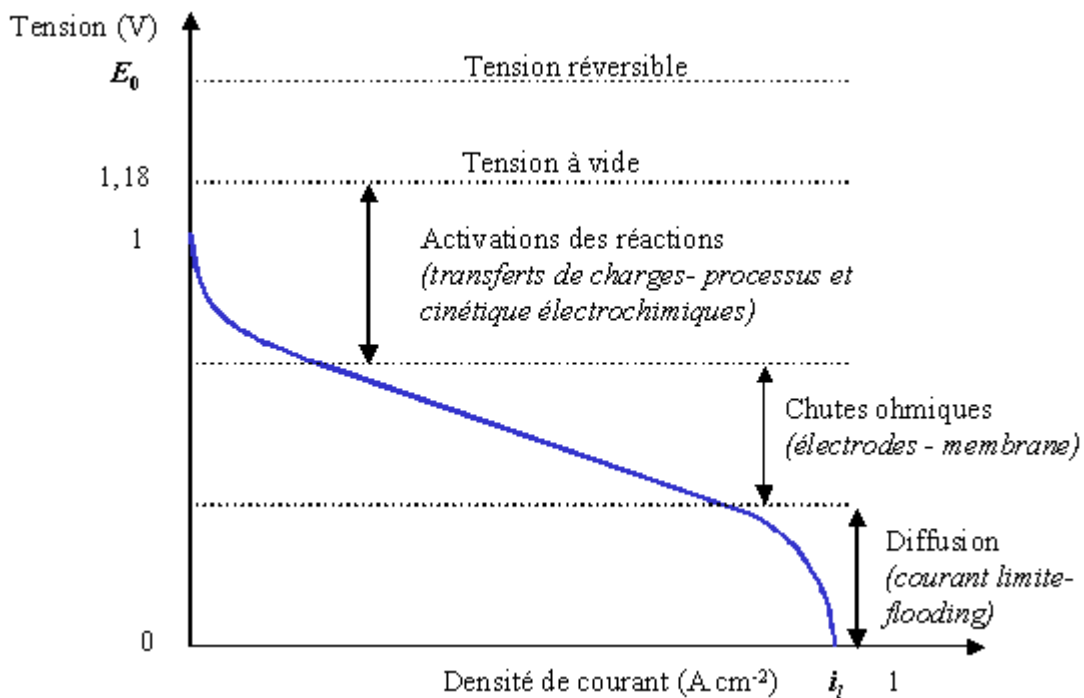


Figure I-5 : Courbe de polarisation (caractéristique courant-tension) d'une pile à combustible PEMFC fonctionnant à 80°C (9).

3.1 L'assemblage membrane-électrodes (AME)

L'ensemble électrodes-membrane polymère constitue ce qu'on appelle l'assemblage membrane électrodes (AME).

3.1.1 Membrane polymère

Une membrane polymère sert d'électrolyte à la PEMFC. Elle doit être bonne conductrice de protons mais ne doit pas conduire les électrons. Elle doit également posséder une bonne résistance mécanique et être la plus fine possible pour diminuer la chute ohmique tout en évitant la perméabilité aux gaz H₂ et O₂ (cross-over). La faible épaisseur de la membrane favorise la gestion de l'eau, qui doit correctement arriver à l'anode mais ne doit pas s'accumuler à la cathode. Enfin, la membrane doit résister aux milieux acides et à des températures de l'ordre de 90°C pendant plusieurs milliers d'heures.

Les membranes développées par la société DuPont[®], en particulier les membranes de Nafion[®], sont les plus couramment employées dans la PEMFC. Leur prix varie autour de 300 à 500 €/m². Le Nafion[®] est un dérivé du PTFE (polytétrafluoroéthylène) dont les ramifications perfluorées latérales des longues chaînes polymères sont terminées par une fonction acide sulfonée -SO₃H (Figure I-6).

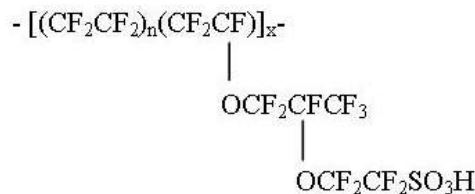


Figure I-6 : Formule du polymère de Nafion[®]

La dissociation de ces dernières en présence d'eau permet la mobilité des protons. Leur faible épaisseur varie de 50 µm pour le Nafion[®] 112 à 175 µm pour le Nafion[®] 117. La température optimale de travail de ces polymères avoisine 85°C.

Les chaînes PTFE sont hydrophobes, tandis que les fonctions terminales sont hydrophiles : le matériau est donc une sorte d'éponge retenant des quantités relativement importantes d'eau. Ainsi, lorsque la membrane est parfaitement hydratée, la conductivité protonique est optimale (1 mS/m).

3.1.2 Electrodes

Les électrodes sont constituées d'une couche catalytique ou couche active et d'une couche de diffusion des gaz appelée GDL (Gaz Diffusion Layer) (10).

Couche catalytique

La couche catalytique se situe entre la membrane et la couche de diffusion de gaz. Elle est composée du catalyseur supporté sur un support carboné et de l'ionomère de Nafion[®] pour assurer la conduction ionique. C'est la zone active de l'électrode où ont lieu les réactions électrochimiques. Cette couche est directement appliquée sur la membrane, ou sur la GDL.

Couche de diffusion

Cette partie est constituée de feutre de carbone (de 100 à 300 µm d'épaisseur) qui permet de véhiculer les gaz de la réaction vers le catalyseur et d'évacuer l'eau et les gaz en excès vers la plaque bipolaire. Bon conducteur électrique, il assure le transfert des électrons vers la plaque bipolaire et donc vers le circuit électrique externe.

3.2 Les plaques bipolaires

Une cellule ne peut être utilisée seule car elle ne produirait pas assez d'énergie. Pour augmenter la quantité d'énergie produite, plusieurs cellules sont superposées et forment alors un dispositif appelé « stack ». Dans ce dispositif, le passage du courant de la cathode à l'anode de la cellule suivante est assuré par les plaques bipolaires.

Les matériaux de ces plaques bipolaires doivent donc répondre à un cahier des charges très rigoureux. Rigidité et légèreté, résistance aux phénomènes d'oxydation et de réduction à température élevée (90°C), imperméabilité, résistance aux vibrations sont des propriétés requises (11). De plus, les plaques doivent être fabriquées à un coût raisonnable.

Les métaux ou des alliages métalliques, tels que le titane, l'aluminium ou les aciers inoxydables (12) sont des matériaux de plaque bipolaire. Pour les protéger du milieu corrosif, ils sont recouverts d'une couche protectrice carbonée (graphite, polymères conducteurs, polymères organiques) ou à base de métal (nitrures, carbures). Le graphite est également un matériau de plaque bipolaire. Sa faible densité, sa résistance chimique et sa bonne conductivité électrique et thermique sont ses principaux atouts. Cependant les composites graphite-polymères lui sont souvent préférés (13).

3.3 La pile à combustible à combustion directe du méthanol

Le méthanol est utilisé en tant que source d'hydrogène, ou bien directement comme combustible. Dans le second cas, on parlera de DMFC ou Direct Methanol Fuel Cell.

Le méthanol est plus facile à stocker, ce qui est un avantage considérable par rapport à l'hydrogène : il peut être employé comme combustible pour les sources d'énergie miniaturisées.

A l'anode a lieu l'oxydation du méthanol : $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$

A la cathode a lieu la réduction de l'oxygène : $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Cette pile doit fonctionner à température relativement basse (60°C) pour éviter les fortes pressions de vapeur de méthanol. Les matériaux d'anode ne doivent pas être sensibles au CO, produit intermédiaire de la réaction d'oxydation du méthanol. Les alliages Pt-Ru sont souvent présentés comme des matériaux de cathode prometteurs dans la DMFC (14). Il est à noter que la perméabilité de la membrane au méthanol (cross-over) est un inconvénient car elle entraîne l'apparition d'un potentiel mixte à la cathode dû à la réduction de l'oxygène et à l'oxydation du méthanol.

4. Les catalyseurs pour PEMFC

De très nombreux travaux ont été menés, et le sont encore aujourd'hui, pour identifier le meilleur catalyseur. Le plus efficace est, de loin, le platine. Il est indispensable pour assurer la réduction de l'oxygène à la cathode et ainsi maximiser la conversion de l'énergie chimique tout en évitant la formation de peroxyde d'hydrogène susceptible de le dégrader.

La plupart des métaux de transition sont à proscrire, puisque corrodés dans de tels milieux agressifs. C'est pourquoi le platine ou des alliages de platine sont souvent utilisés, en particulier sous forme de nanoparticules.

4.1 Le platine, catalyseur pour pile à combustible

La toute première pile à combustible utilisait des électrodes en platine massif, mettant ainsi en évidence les propriétés catalytiques du métal pour les réactions en pile à hydrogène. Depuis, des modifications considérables ont été faites pour améliorer les performances de la pile. Ainsi, il est devenu évident qu'il était préférable d'augmenter la surface active du platine en le divisant en poudre, puis en nanoparticules supportées dont la taille idéale est de l'ordre de 2 à 4 nm (15). Les

quantités de platine nécessaires ont ainsi pu être ramenées de quelques dizaines de mg.cm^{-2} (années 80) à $0,1 \text{ mg.cm}^{-2}$.

4.2 Dépôt de platine sur un substrat carboné

Il existe diverses méthodes pour déposer des nanoparticules de platine sur un support carboné.

Nores-Pondal *et al.* (16) ont ainsi étudié l'effet de trois méthodes de dépôt sur la taille des nanoparticules de platine et sur leurs performances électrocatalytiques. Le précurseur proposé est l'acide hexachloroplatinique, H_2PtCl_6 .

La première méthode consiste à ajouter une solution aqueuse de précurseur platinique dans une solution aqueuse d'acide formique à 50°C contenant le support carboné. La seconde méthode consiste à mélanger en solution aqueuse le support et le précurseur. La suspension obtenue est évaporée à 120°C puis le précurseur est réduit sous un flux d'hydrogène à 350°C pendant 2h. La troisième méthode employée consiste à réduire le précurseur dans l'éthylène glycol sous micro-ondes. Les particules obtenues ont toutes une taille similaire (voisine de 3 nm). Cependant, les meilleures activités catalytiques sont obtenues en employant la première et la troisième méthode.

Il existe d'autres méthodes de préparation reportées dans la littérature (17), en particulier la méthode colloïdale qui est assez couramment employée. Elle consiste à réduire l'acide chloroplatinique en fines particules colloïdales, qui sont alors adsorbées à la surface d'un support carboné généralement fonctionnalisé. Le support est dispersé par les ultrasons dans une solution aqueuse, à laquelle on additionne quelques millilitres d'éthanol. Le précurseur platinique est ensuite ajouté au goutte-à-goutte. Enfin, on incorpore un agent réducteur à la suspension. Il s'agit généralement du borohydrure de sodium, du citrate de sodium ou du bisulfite de sodium. La réduction s'opère en chauffant la suspension entre 45 et 85°C (selon l'agent réducteur employé). La réaction est achevée lorsque le colloïde brun précipite et s'adsorbe sur le support carboné. La suspension est alors filtrée, rincée à l'eau distillée et séchée sous vide, entre 60 et 70°C , pendant 24h.

Le dépôt du catalyseur par transport en phase vapeur est également décrit dans la littérature. Cette méthode permet de contrôler la quantité de catalyseur déposé. L'avantage de cette technique est que la quantité de platine nécessaire pour obtenir une demi-pile efficace est très faible. Les particules de platine obtenues sont de taille nanométrique et le taux de chargement en platine est autour de $0,1 \text{ mg.cm}^{-2}$ (18).

L'électrodépôt est une autre méthode reportée dans la littérature (19). Un bain contenant 10 g.L^{-1} d'acide chloroplatinique H_2PtCl_6 et 60 g.L^{-1} de HCl est utilisé pour déposer le platine directement

sur le carbone. L'électrode de carbone est couplée à une plaque de cuivre servant de collecteur de courant. Une grille de platine est utilisée comme anode.

Un courant pulsé i_p est appliqué pendant un temps θ_1 , avant d'être arrêté pendant θ_2 (Figure I-7) (20).

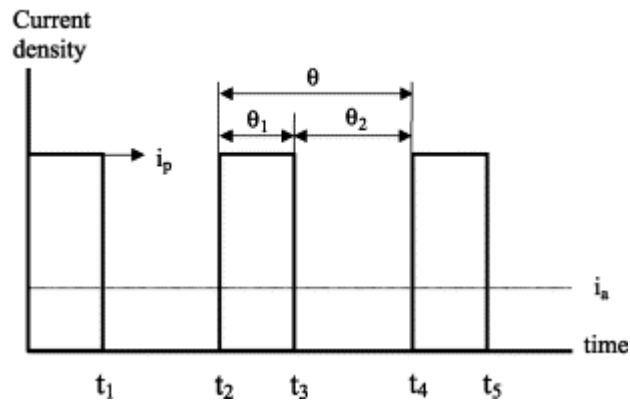


Figure I-7 : Forme d'onde du courant et paramètres du dépôt²⁰

Les particules de platine ainsi obtenues ont une taille comprise entre 2 et 4 nm.

4.3 Rôle du platine

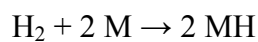
4.3.1 A l'anode

A l'anode a lieu l'oxydation de l'hydrogène. La cinétique liée à la diffusion rend difficile la détermination du mécanisme réactionnel. L'adsorption et la dissociation du dihydrogène semblent être les étapes clés de la réaction d'oxydation de l'hydrogène sur le platine.

Le mécanisme généralement admis se déroule en deux étapes :

- Une première étape chimique (réaction de Tafel), consistant :

- Soit en une étape d'adsorption dissociative de l'hydrogène sans transfert de charge :



- Soit en une étape électrochimique (réaction de Heyrovsky), consistant en une étape d'adsorption dissociative avec transfert de charge et intervention d'un seul site actif :



- La seconde étape du mécanisme d'oxydation est la réaction de Volmer qui fait intervenir un transfert de charge :

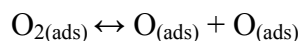


Le mécanisme le plus souvent admis est celui de Tafel-Volmer, et dans ce cas la réaction de Tafel est l'étape déterminante (21).

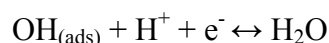
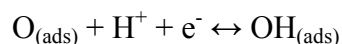
4.3.2 A la cathode

Des deux réactions de demi-pile, la réduction de l'oxygène est la plus lente.

Plusieurs mécanismes pour la réaction de réduction de l'oxygène ont été proposés. L'un d'entre eux considère que l'oxygène adsorbé en surface du platine est dissocié de la manière suivante (22):



L'atome d'oxygène adsorbé réagit alors via les réactions quasi-réversibles :



L'adsorption de l'oxygène à la surface du platine est donc responsable de la cinétique de réduction de l'oxygène. Aux faibles densités de courant, la réaction d'adsorption est donc la réaction cinétiquement limitante.

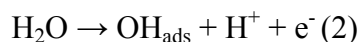
4.4 Inconvénients du platine

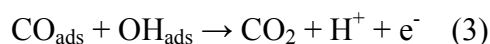
S'il est de loin le catalyseur le plus performant pour ces systèmes, il présente plusieurs inconvénients.

L'hydrogène issu du vaporeformage contient d'infimes quantités de monoxyde de carbone provenant directement du processus de synthèse. Or, quelques dizaines de ppm de CO suffisent pour empoisonner le catalyseur en s'adsorbant irréversiblement sur ses sites actifs. L'oxydation du CO est thermodynamiquement possible au potentiel de fonctionnement de l'anode (23).



Du fait de la faible cinétique de réaction, l'électrooxydation du CO sur le platine est caractérisée par une surtension de 800 mV/ENH. Cette surtension serait liée à l'activation de l'eau pour produire une espèce oxydante (24). Le mécanisme réactionnel global s'écrit :





Lorsque la surtension permet l'activation de l'eau, la cinétique de réaction est déterminée par la réaction (3).

Le CO est adsorbé selon différentes formes sur le platine : on distingue ainsi le CO adsorbé et le CO ponté. Une troisième forme (CHO) est parfois reportée, même si cette espèce se dissocie rapidement en CO (25) (Figure I-8).

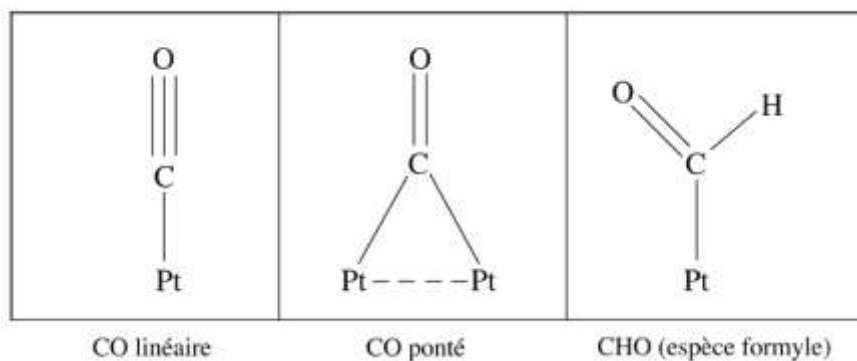


Figure I-8 : Différents types de CO adsorbés (25)

Une parade à cette sensibilité du platine à l'empoisonnement par le CO est de déposer des traces de ruthénium en surface du platine. Cette solution a l'inconvénient d'apporter un autre métal précieux et donc d'augmenter le coût.

Le vieillissement de la pile dû à la dégradation de la couche active du catalyseur est également un problème lié à l'utilisation du platine aux électrodes.

Dans les conditions de vieillissement en pile, le platine se dissout pour recristalliser sous forme de particules de plus grande taille (« murissement d'Ostwald ») (26). Le platine peut également migrer dans l'électrolyte (27) (probablement sous forme ionique avant de recristalliser) ou se trouver sous forme ionique dans l'eau issue de la pile (28). Ces phénomènes entraînent une diminution de la quantité de platine au cours du temps générant une perte de rendement notable de la pile.

Enfin, un autre inconvénient du platine reste sa disponibilité mondiale. En effet, le platine est un métal peu répandu sur terre (0,003 ppb de l'écorce terrestre). 90% de la production mondiale est assurée par l'Afrique du Sud (75%) et la Russie (15%). Son utilisation dans de nombreux domaines (pots catalytiques, industrie) entraîne une forte inflation des prix. De 16 US\$/g en 2001, il est passé à 40 US\$/g en mars 2013. Si la quantité de platine au sein des piles à combustible a énormément diminué au cours de ces vingt dernières années, des progrès sont encore à faire pour la réduire. Une

alternative est de le remplacer en partie par des catalyseurs certes moins performants, mais surtout moins onéreux, plus résistants à la pollution au monoxyde de carbone et moins susceptibles d'être dégradés. Plusieurs solutions ont été envisagées pour réduire la quantité de platine dans les électrodes, ou pour le remplacer.

4.5 Développement de nouveaux catalyseurs impliquant le platine

Afin de réduire la quantité de platine sans diminuer les performances de la pile, des catalyseurs de type platine associé à un autre métal, désignés par la suite Pt-M (M étant le plus souvent un métal de transition) ont été développés. L'idée est de remplacer partiellement le platine par un métal de transition de la première série qui, bien que moins stable en milieu corrosif, possède des propriétés catalytiques. Ces dernières années, les systèmes Pt_3M (avec $M = Co, Ni, Fe$) ont été largement étudiés.

Le plus souvent, les bimétalliques Pt-M montrent des performances catalytiques vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène meilleures que celles du platine seul. Les alliages bimétalliques de type Pt_3M présentent une nanostructure facile à ajuster en fonction des propriétés recherchées. Il est ainsi possible soit d'obtenir une structure-squelette de platine (29) soit d'enrichir leur surface en platine et donc, d'optimiser leurs performances pour la réaction de réduction de l'oxygène (« Pt-skin ») (30). Le platine, présent en surface, crée des liaisons moins fortes avec l'oxygène que le platine de l'alliage initial, améliorant les performances catalytiques du matériau.

Ces matériaux amélioreraient également la durée de vie de la pile, car leur faible affinité pour l'oxygène ralentirait la vitesse de dissolution du platine. Cependant, l'utilisation pratique d'une pile est de l'ordre de 40000 h, soit une durée très longue pour des tests en laboratoire. De plus, dans les conditions d'utilisation en pile, des espèces oxygénées apparaissent en surface de l'alliage, déstabilisant sa structure. Dans le cas de l'alliage Pt_3Co par exemple, les espèces oxydées (CoO et Co_3O_4) sont favorisées par rapport à la formation de l'alliage lui-même (31), engendrant une baisse de l'activité de la réaction de réduction de l'oxygène (32). Pt_3Co évolue donc vers une structure où le cœur contient du cobalt et la coquille externe du platine (33).

Des alliages ternaires à base de platine sont également des alternatives étudiées en tant que catalyseur pour la PEMFC. Il s'agit le plus souvent de Pt-Ru-M, M étant Sn, Mo, W ou Nb. En effet, ces catalyseurs de type Pt-Ru-M sont considérés comme prometteurs car leur résistance à l'empoisonnement au monoxyde de carbone est plus importante que celle du platine seul. C'est donc à l'anode, en présence de dihydrogène empoisonné par quelques ppm de monoxyde de carbone que ces matériaux sont testés en pile complète. Dans ces conditions, le catalyseur Pt-Ru-W

a les meilleures performances pour des densités de courant inférieures à 200 mA.cm^{-2} , tandis que Pt-Ru-Sn est le meilleur catalyseur pour des densités de courant supérieures (34). Les performances des alliages sont également bien meilleures que celles du platine seul lorsque le troisième métal est le molybdène. En revanche, en présence de niobium l’empoisonnement au monoxyde de carbone est plus important (35).

D’autres alliages ternaires peuvent être utilisés à la cathode. C’est le cas, notamment, de Pt-Cr-Cu (36), Pt-Fe-M (avec $M = \text{Cr, Mn, Co et Ni}$) (37), ou de Pt- M_1 - M_2 (avec M_1 et $M_2 = \text{Co, Cu, Cr}$ avec des rapports atomiques de 6:1:1) (38). Ces catalyseurs présentent de meilleures performances que le platine.

Les macrocycles métalliques ont également été proposés comme catalyseurs de la réaction de réduction de l’oxygène. Les métaux chélatés sont relativement stables en milieu acide, les rendant intéressants pour l’application en PEMFC. Le métal central (Fe, Co, Ni ou Cu) est en configuration planaire et chélaté par 4 atomes d’azote issus d’un cycle aromatique stable. On peut citer les phtalocyanines (Pc), les porphyrines (tétraméthoxyphényl-porphyrines (TMPP) (Figure I-9), tétraphénylporphyrines (TPP)) comme ligands (39).

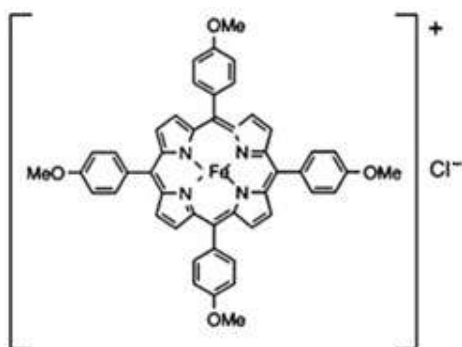
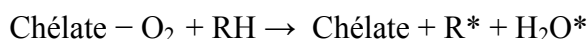
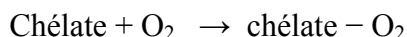


Figure I-9 : Exemple de complexe : structure de FeTMPPCl (39)

Avec ce type de catalyseur, l’étape de réduction de l’oxygène peut être résumée ainsi (40) :



où RH est une source de protons, R^* et H_2O^* sont des radicaux. Dans les solutions acides et dans le cas de la phtalocyanine de fer, l’étape initiale consiste en une chimisorption d’ O_2 sur l’espèce métallique (41).

Les Co/Fe-TMPP sont les catalyseurs les plus efficaces, comparés aux Co-Pc. Les électrons π du cycle du ligand sont considérés comme responsables de ces performances exceptionnelles. Pour

catalyser la réaction, l'ion métallique central a besoin d'avoir les orbitales d_z^2 vides afin de former une liaison avec la molécule d'oxygène. Dans le même temps, les orbitales d_{xz} et d_{yz} doivent être occupées totalement ou partiellement (42). Ces conditions sont satisfaites pour Fe^{2+} , Fe^{3+} et Co^{2+} (43).

Il existe donc différentes stratégies pour remplacer totalement ou partiellement le platine dans les électrodes de pile à combustible. Celle proposée au cours de ces travaux de thèse a été de remplacer (ou d'associer) le platine par (à) des catalyseurs à base de tungstène.

Il existe une abondante littérature concernant l'utilisation de ces matériaux dans la PEMFC et ce sujet a fait l'objet d'une revue récente (44).

5. Les catalyseurs à base de tungstène

5.1 Introduction

Le tungstène est un élément de la troisième série des métaux de transition. De tous les métaux, il a le point de fusion le plus élevé (3422°C), la plus faible pression de vapeur, le plus faible coefficient d'expansion thermique et, à des températures supérieures à 1650°C, la plus grande résistance à la traction. Son degré d'oxydation le plus courant est +6, mais tous les degrés d'oxydation compris entre -1 et +6 existent (45).

Le tungstène se combine au carbone pour donner une série de dérivés de type carbure (WC) ou hémicarbure (W_2C). Ces matériaux très réfractaires peuvent, sous certaines formes, présenter de bonnes propriétés catalytiques, attribuées au remplissage des états d du tungstène situés au niveau de Fermi (46). Le carbure de tungstène WC et l'hémicarbure de tungstène W_2C font partie des carbures de métaux de transition les plus durs. Leur point de fusion est élevé : 2770°C pour WC et 2780°C pour W_2C . WC est un bon conducteur électrique, ce que n'est pas W_2C . WC est un composé interstitiel : les atomes de carbone occupent les sites octaédriques du réseau métallique de W. Il existe deux formes cristallographiques de WC : une forme hexagonale α -WC ; et une forme cubique de type NaCl, β -WC, stable à haute température (47).

WC, tout comme W^0 , est stable chimiquement. Cependant, lorsqu'il est exposé à l'air, sa surface se passive (48). En contact avec l'eau, WC s'oxyde et se dissout continuellement, processus dépendant du pH et suivant une cinétique d'ordre 0 (49).

Les dérivés du tungstène (bronzes, carbures, nitrures) peuvent jouer différents rôles dans les piles à combustible : ils peuvent être des catalyseurs, des co-catalyseurs, des supports de catalyseurs et

des conducteurs de protons dans la membrane. Nous ne nous intéresserons qu'aux développements concernant la pile à combustible à membrane échangeuse de protons.

5.2 Les carbures de tungstène

Bien qu'ayant des performances catalytiques inférieures à celles du platine, le prix moins élevé de WC et son insensibilité aux poisons tels que H_2S et CO en font une alternative intéressante aux métaux nobles pour la catalyse, notamment dans la pile à combustible à membrane échangeuse de protons. WC peut être obtenu à partir de divers précurseurs : soit à partir d'oxydes de tungstène, soit à partir de tungstène, soit à partir d'acide tungstique (50).

Depuis la fin des années 1960, le carbure de tungstène WC est considéré comme un matériau d'anode pour la pile à hydrogène. La bibliographie concernant ce sujet est très riche. Binder *et al.* ont étudié la réaction d'oxydation de l'hydrogène (HOR) sur des électrodes de WC dans une solution d'acide sulfurique (51). La réaction d'oxydation de l'hydrogène a lieu à bas potentiel sans que cela n'affecte le support, mais WC est oxydé à des potentiels supérieurs à 300 mV. Après corrosion, ces électrodes ne montrent qu'une faible activité.

Le comportement de WC change radicalement après l'application d'un potentiel de 700 mV. L'activité de la HOR est améliorée, et la corrosion de WC n'apparaît qu'à des potentiels supérieurs à 700 mV. Dans ces conditions, il semblerait qu'une couche active soit formée en surface de WC ; il s'agirait d'un bronze de tungstène contenant de l'hydrogène. Les compositions de surface et les états chimiques des atomes de surface varient en fonction de la méthode de préparation. L'activité de la HOR et la stabilité de WC en milieu acide dépendent donc très fortement des méthodes de synthèse, ce qui conduit à ces résultats contradictoires.

De même, Palanker *et al.* ont obtenu un échantillon de WC de surface spécifique de $30 \text{ m}^2/\text{g}$ en utilisant l'acide tungstique H_2WO_4 comme précurseur (52). Les courbes de polarisation montrent que la densité de courant est élevée lorsque WC est fortement dispersé. Les densités de courant augmentent davantage lors de la polarisation anodique entre 300 et 700 mV dans H_2SO_4 sous H_2 . Néanmoins, dans ces conditions intervient la dissolution du carbure qui entraîne inévitablement une diminution de la taille des particules.

Palanker *et al.* ont comparé l'activité de carbures possédant une aire spécifique de $0,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (obtenus à 1500°C et contenant 12% de carbone) à des carbures d'aire spécifique de $10\text{-}20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (obtenus à plus basse température $750\text{-}800^\circ\text{C}$ et contenant moins de 6% de carbone). Ces travaux montrent que ces deux types de matériaux présentent des activités catalytiques très voisines.

Ross *et al.* (53) ont également montré l'influence de la composition de surface du carbure (préparé à partir d'acide tungstique) sur l'activité de la réaction d'oxydation de l'hydrogène. Dans des solutions acides, les carbures non-stœchiométriques contiennent trois fois plus d'oxygène que les carbures stœchiométriques. Cette oxydation favoriserait l'activité catalytique du matériau, car les interactions surface-électrolyte diminuent grâce à l'apparition d'une liaison covalente W-O. Cependant, l'activité de la réduction de l'oxygène à 25°C reste quatre fois plus faible sur le carbure que sur le platine.

Zellner *et al.* (54) ont étudié la stabilité de films de WC et de W₂C préparés par pulvérisation cathodique. Les films sont plongés dans un électrolyte de H₂SO₄ saturé par N₂. Il s'avère alors que le film de WC est stable jusqu'à 0,7 mV/ENH, tandis que W₂C s'oxyde à partir de 0,35 V/ENH (Figure I-10).

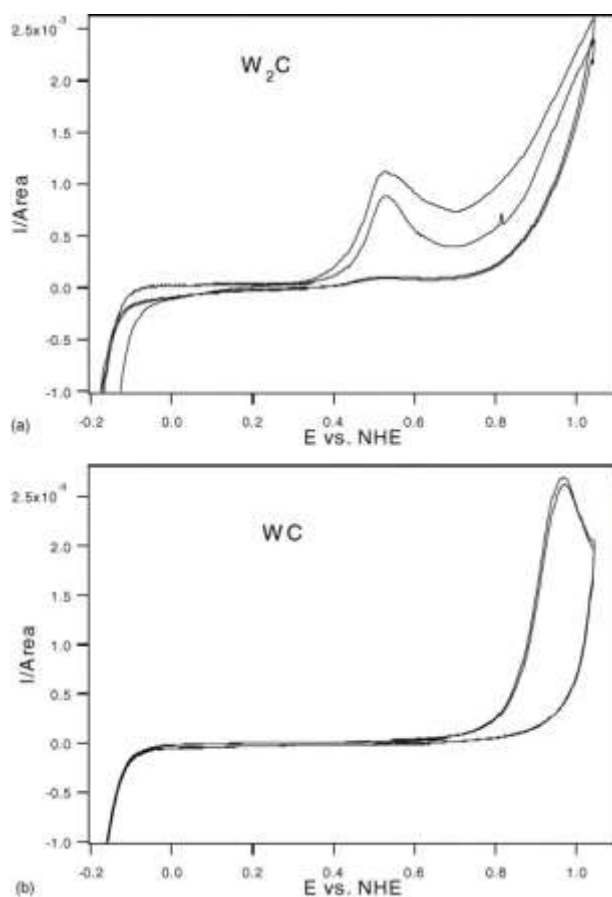


Figure I-10 : Courbes voltampérométriques obtenues dans H₂SO₄ 0,5 M saturée par N₂ pour les échantillons : (a) W₂C ; (b) WC (55)

La résistance à la corrosion dans H₂SO₄ et l'évolution de l'activité catalytique du carbure de tungstène pendant la corrosion (55) ont été étudiées sur des échantillons issus de divers procédés de synthèse. Il apparaît que la quantité d'oxydes augmente linéairement avec le temps, suggérant que la surface n'est pas passivée pendant le processus de corrosion. De plus, le taux de corrosion varie

en fonction de la méthode de préparation de WC. Les carbures obtenus à partir de H_2WO_4 et/ou à basse température possèdent les plus faibles résistances à la corrosion et une activité spécifique plus faible que les carbures obtenus à partir de WO_3 . En effet, les surfaces spécifiques, la taille et la répartition des nanoparticules évoluent d'un procédé à un autre. Pendant la corrosion, l'activité de tous les catalyseurs obtenus atteint un maximum, et diminue lorsque la quantité d'oxydes de tungstène apparus au cours de la corrosion est suffisamment importante.

Il existe peu d'études du catalyseur à base de WC dans des piles complètes. A ce titre, les travaux de Yang et Wang méritent une attention particulière (56). Le carbure de tungstène est obtenu par mécanosynthèse, à partir de poudres de WO_3 et de C. De par le procédé de synthèse, la poudre obtenue contient un mélange de phases, comprenant de l'hémicarbure hexagonal W_2C , du tungstène cubique centré, de petites quantités de WC hexagonal, mais également des solutions solides de W_6Co_6C , W_3Fe_3C et W_4Ni_2C (introduites pendant la synthèse et provenant du creuset et des billes). La courbe de polarisation de la cellule (Figure I-11) a été obtenue dans des conditions optimales (membrane totalement humidifiée, H_2 /air sous 2 et 3 atm et à $80^\circ C$). La pile génère une densité de courant de $0,9 A.cm^{-2}$ à $80^\circ C$ sous 3 atm, avec un taux de chargement en catalyseur faible ($0,3 mg.cm^{-2}$ de Pt).

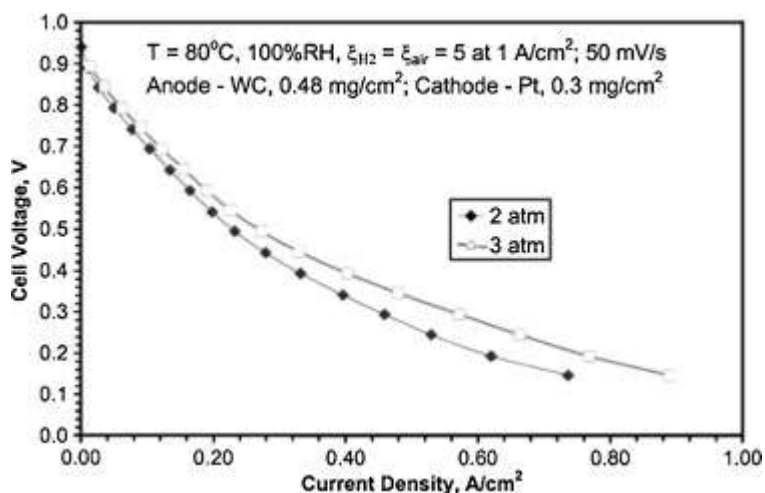


Figure I-11 : Courbes de polarisation de l'anode à base de WC avec une seule cellule de $5 cm^2$ et H_2 /air humidifié à $80^\circ C$ (56)

La passivation et les propriétés électrocatalytiques de WC ont été étudiées par Brady et coll. (57) WO_3 et C sont utilisés comme précurseurs dans une réaction de réduction à l'état solide. Lorsque les proportions atomiques en W et C sont de 1/1, le produit obtenu majoritairement est du α -WC mélangé à de très faibles quantités de W et de W_2C ; lorsque le rapport W/C est de 2/1, la réaction conduit à un mélange de WC, W_2C et C (avec respectivement 50, 43 et 7 % molaire de chaque). Les auteurs montrent une nouvelle fois que les propriétés catalytiques dépendent des conditions de synthèse. Le mélange obtenu à partir de la première méthode est plus performant pour la réaction

d'oxydation de H_2 . Les auteurs attribuent cette différence de comportement à un meilleur contrôle de la réaction de préparation de la phase carbure α -WC.

Enfin, Rees *et al.* (58) ont comparé l'activité électrocatalytique d'un carbure synthétisé par carburation micro-onde, technique qui permet l'obtention de WC de petite taille dont l'activité spécifique massique pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène est supérieure à celle des matériaux homologues obtenus par une synthèse plus conventionnelle.

Addition de métaux de transition

De par ses faibles performances en milieu cathodique, WC ne peut être utilisé seul. L'addition d'un second métal est une alternative intéressante.

Nagai *et al.* (59) ont synthétisé du carbure et de l'hémicarbure de tungstène (WC et W_2C) ainsi que des mixtes Ni-carbures, en carburant divers précurseurs entre 600 et 800°C. Leur activité pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène a été évaluée. L'ajout de nickel permet d'obtenir un mélange de WC et W_2C à partir de 700°C. Ni-WC est synthétisé à 800°C et conduit à des performances maximales de la pile de $8,2 \text{ mW.cm}^{-2}$. Elles sont donc plus élevées que les performances maximales du catalyseur WC seul ($6,4 \text{ mW.cm}^{-2}$), mais bien plus faibles que celles obtenues avec du platine ($111,7 \text{ mW.cm}^{-2}$).

En revanche, Rees *et al.* (58) obtiennent des résultats contradictoires à ceux de Nagai, puisque leurs catalyseurs à base de nickel ont des performances en catalyse de la réaction d'oxydation de l'hydrogène plus faibles que celles de WC seul.

L'ajout de fer ou de manganèse a un effet néfaste sur les performances catalytiques du carbure de tungstène lors de la réaction d'oxydation de l'hydrogène. L'effet de l'addition du cobalt ou du molybdène sur les propriétés catalytiques du matériau a également été étudié (60). La surface spécifique des particules de « Co-WC » est plus faible que celle des particules du mélange « Mo-WC ». En revanche, l'activité catalytique anodique du mélange Co-WC est plus importante que celle du mélange contenant Mo-WC ou que celle de WC seul. En ajoutant du tantale, la résistance à la corrosion de WC augmente, la tension de la réaction de réduction de l'oxygène est plus élevée de 0,35 V par rapport à celle obtenue pour WC pur (61). Un alliage WTa serait formé et augmenterait la stabilité de WC dans l'acide sulfurique. L'éventuelle présence de WC en surface ou en sous-surface permettrait d'augmenter l'activité électrocatalytique du matériau.

5.3 Les nitrures de tungstène

Contrairement aux carbures, les nitrures de tungstène sont inertes lorsqu'ils sont soumis à un potentiel cathodique en solution acide. Par conséquent, ils peuvent être étudiés comme catalyseurs pour la réaction de réduction de l'oxygène.

L'étude la plus complète sur le sujet est due à Zhong et al. (62) qui préparent un nitrure de tungstène β - W_2N supporté sur du noir de carbone et mesurent une bonne activité de la réaction électrochimique de réduction de l'oxygène. La réaction démarre à partir de 0,6 V/ENH, valeur un peu plus faible que pour le platine déposé sur un noir de carbone. Des tests en pile ont alors été effectués à 60 et 80°C qui montrent des densités de puissance maximale respectives de 16 $mW.cm^{-2}$ et 39,2 $mW.cm^{-2}$. Un test de stabilité de W_2N/C a été mené à 120 $mW.cm^{-2}$ dans les conditions de fonctionnement de la pile pendant 80 h. La tension de sortie de la pile reste stable pendant toute la durée du test. Les auteurs supposent que ce résultat est dû à la stabilité du nitrure à bas potentiel. La présence de WO_2 en surface augmenterait l'activité et améliorerait la stabilité du catalyseur.

5.4 Les oxydes et bronzes de tungstène

Les oxydes de tungstène peuvent également être utilisés comme co-catalyseur dans la pile à combustible. En effet ils améliorent la dispersion du métal noble et sa durabilité, augmentant ainsi les propriétés catalytiques.

Les oxydes de tungstène (WO_x , $2 < x < 3$) sont également proposés comme support de catalyseur, notamment pour la réaction d'oxydation du méthanol (63). Les systèmes Pt- WO_x peuvent être obtenus par différentes voies qui sont schématisées sur la Figure I-12 (64), (65).

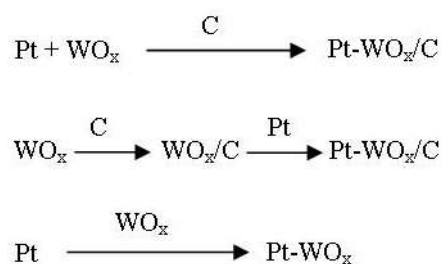


Figure I-12 : Chemins réactionnels de formation de Pt- WO_x/C et de Pt/ WO_x

Les matériaux à base de Pt- WO_x semblent être plus résistants à l'empoisonnement au monoxyde de carbone que le platine seul (66). En revanche, la diminution des performances au cours du temps est attribuée à la dissolution du tungstène et à sa précipitation dans l'électrolyte. La stabilité des

WO_x peut être augmentée lorsque le tungstène est partiellement remplacé par un autre métal de transition.

Les bronzes de tungstène de formule générale M_xWO_3 (où $0 < x < 1$ et $M = Na, K, Ba, Pb, Tl, U, Cd$, les lanthanoïdes et certains métaux de transition) sont des électrocatalyseurs potentiels. En effet, ils sont stables en milieu acide, conducteurs électriques et existent avec différentes stœchiométries favorisant l'adsorption de l'oxygène dissous dans l'électrolyte et facilitant sa réduction. De nombreuses études ont été menées dans les années 1960-1970 conduisant à des résultats souvent contradictoires.

Sepa *et al.* (67) ont préparé des électrodes à base de $Na_{0,6}WO_3$. Dans une solution de H_2SO_4 concentrée saturée en oxygène, les électrodes sont stables même à haut potentiel et se révèlent plus performantes que les électrodes en platine. Le sodium se dissout au cours du temps (68), générant la formation d'une fine couche semi-conductrice à la surface de l'électrode, favorisant la réaction de réduction de l'oxygène. Néanmoins une étude plus récente (69) a démontré qu'il était nécessaire d'ajouter 100 ppm de platine pour améliorer le comportement des électrodes.

5.5 Les mixtes platine-carbure de tungstène ou hémicarbure de tungstène

Les propriétés catalytiques des carbures de tungstène étant limitées, l'ajout de platine se révèle souvent nécessaire. La synthèse de ces mixtes est présentée Figure I-13 :



Figure I-13 : Schéma de formation de $Pt-W_xC/C$

L'activité catalytique des mixtes a été étudiée à l'anode et à la cathode, principalement pour les piles de type DMFC. Il existe néanmoins quelques études en PEMFC.

Ticianelli *et al.* (70) ont utilisé l'hémicarbure de tungstène déposé sur un substrat carboné (W_2C/C) comme support du platine. La réaction de réduction de l'oxygène est améliorée par rapport à celle menée avec du platine seul. Meng et Shen (71) ont obtenu par voie microonde un carbure de tungstène (composition variable) supporté sur du carbone. L'activité de la réaction de réduction de l'oxygène a été testée dans une solution de H_2SO_4 . Le mixte $Pt-W_2C$ présente, là encore, de meilleures performances que le platine.

5.6 Les alliages binaires Pt-W

Les alliages Pt-W possèdent une bonne résistance à la corrosion, ce qui évite la contamination de la membrane lors de l'utilisation de la pile (pas de dissolution et de recristallisation dans la membrane) mais leur obtention est délicate. En effet le tungstène est souvent amorphe, a tendance à se déposer sur la surface carbonée et à s'oxyder (72).

Ces alliages peuvent être obtenus par procédé de micro-émulsion utilisant un sel de platine et un agent réducteur, ajoutés à une émulsion de nanoparticules de $W(OH)_x$. Les particules ainsi obtenues sont déposées sur la surface carbonée, puis chauffées entre 500 et 900°C dans une atmosphère d'hydrogène. Il est nécessaire de chauffer à 900°C pour obtenir un alliage binaire PtW pur caractérisé par des nanoparticules de taille supérieure à 20 nm et le plus souvent agglomérées. En réduisant l'émulsion à des températures inférieures à 900°C, les phases mises en évidence sont principalement l'alliage PtW et une phase de tungstène métallique. Cependant, même avec la présence de cette seconde phase, ces catalyseurs présentent une activité massique spécifique deux fois plus importante que celle du platine seul (72).

Xiong et He ont déposé un alliage PtW sur un carbone par décomposition thermique de complexes carbonyles à haute température (73). La structure finale de l'alliage dépend du rapport atomique Pt/W. Ainsi, des phases de ségrégation (α -W de structure cubique centrée) sont observées pour de fortes concentrations en tungstène (supérieures à 65% atomique). Pour des concentrations en tungstène inférieures à 65% atomique, les alliages PtW cristallisent dans une structure cubique à faces centrées. Les alliages PtW préparés par cette méthode ont une excellente activité spécifique massique obtenue à 0,8 V/ENH, la meilleure étant observée pour 39 % atomique de Pt, pour laquelle l'activité catalytique est triplée (Figure I-14).

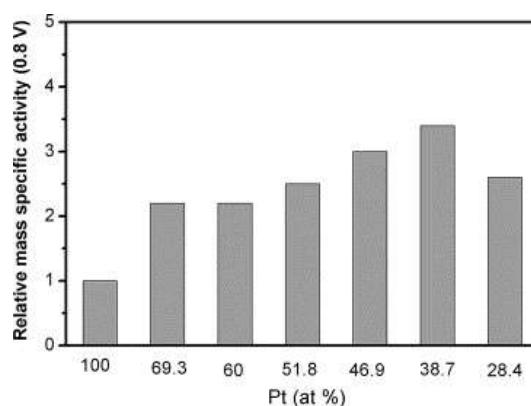


Figure I-14 : Relation entre l'activité spécifique massique et la concentration en Pt dans les alliages de PtW (73)

L'effet du recuit sur l'activité spécifique massique est mis en évidence pour un alliage PtW avec 48% atomique de W. Entre 500 et 700°C, l'activité catalytique massique est améliorée grâce à la formation de PtW ou à l'augmentation de la quantité d'alliage formée. La modification de la bande d du platine, la distance interatomique Pt-Pt, l'effet des facettes de l'alliage, la rugosité de surface due à l'intégration de métal non précieux dans la structure et l'amélioration du mouillage de ces alliages seraient les mécanismes possibles responsables de l'amélioration des propriétés catalytiques du matériau.

Lorsque la température de recuit est supérieure à 700°C, l'activité spécifique massique diminue car les particules de PtW ont tendance à grossir par phénomène de frittage. Les paramètres de synthèse des nanoparticules de PtW doivent donc être parfaitement contrôlés si l'on veut obtenir de bons catalyseurs pour la pile de type PEMFC.

5.7 Conclusion

Les matériaux à base de tungstène peuvent être utilisés comme catalyseurs ou co-catalyseurs pour la pile à combustible.

Il est possible de les utiliser à l'anode comme à la cathode. Cependant les résultats issus de cette étude bibliographique restent incomplets et parfois contradictoires. L'étude de ces matériaux en tant que catalyseurs de PEMFC mérite donc d'être réalisée.

Les utilisations issues de la bibliographie de chaque type de catalyseur peuvent être résumées dans le Tableau I-2.

Tableau I-2 : Utilisation des dérivés du tungstène dans la PEMFC

Matériaux	Utilisation
M_xWO_3	Catalyseur à la cathode
W_xC	Catalyseur à l'anode Co-catalyseur à l'anode et à la cathode Support de catalyseur
W_2N	Catalyseur à la cathode
WO_x	Co-catalyseur à l'anode et à la cathode
PtW	Co-catalyseur à la cathode

6. Le support carboné

De par son intérêt technologique et son emplacement dans la pile, le support carboné doit être résistant à la corrosion sous certaines conditions chimiques d'une part : présence d'eau, d'oxygène et de platine ; et physico-chimiques d'autre part : pH faible et températures « élevées » (90°C) ((74), (75)). Il doit également être optimisé pour que le catalyseur soit correctement déposé et accessible aux réactifs (point de triple contact) (76).

Ainsi les noirs de carbone tels que produits industriellement ou éventuellement graphités et activés, les carbones mésoporeux, les nanotubes (fonctionnalisés), les nanofibres (activées ou graphitisées) sont les supports carbonés les plus couramment étudiés.

6.1 Les noirs de carbone

Les noirs de carbone sont les supports les plus étudiés. Peu chers, ils sont facilement générés lors de la pyrolyse des hydrocarbures (gaz naturel, huiles, acétylène). Ils contiennent moins de 1% de cendres (partie inorganique inerte et amorphe, constituée essentiellement de sels de calcium et d'oxydes métalliques). Ils se présentent généralement sous forme de sphères dont le diamètre varie de 10 à 500 nm selon la nature des procédés de fabrication (Figure I-15).

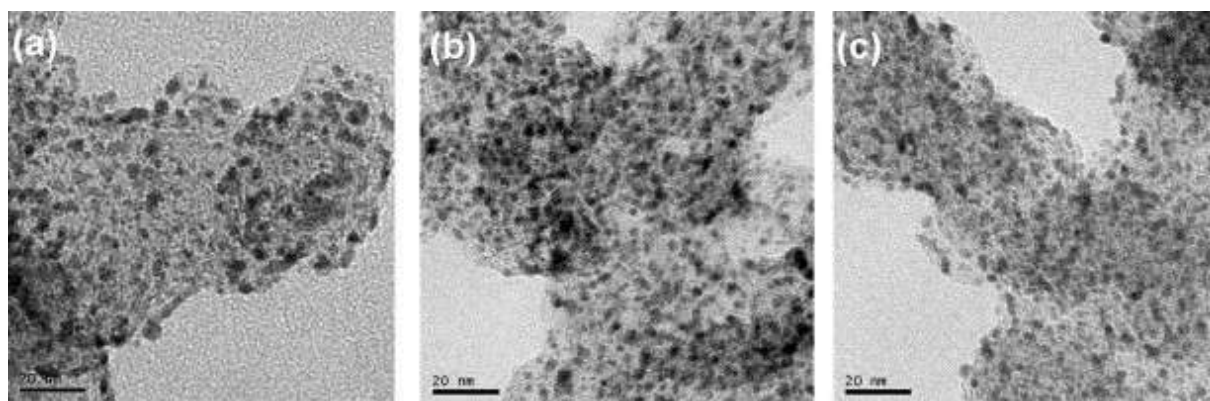


Figure I-15 : Images MET de Pt déposé sur : (a) Vulcan® XC72R, (b) Ketjen Black® EC 300J et (c) Ketjen Black® EC 600JD (77)

Le Vulcan® XC-72R (Cabot Corporation) est le noir de carbone le moins cher et le plus aisément produit : de surface spécifique moyenne (surface BET) de 255 m².g⁻¹, il est microporeux. Il est constitué de sphères dont la taille moyenne est de 30 nm (78). Un autre noir de carbone couramment utilisé est le BlackPearls® 2000 (Cabot Corporation) microporeux. Il est constitué de particules de plus petite taille (15 nm) et sa surface spécifique est bien plus élevée que celle du Vulcan® (1500 m².g⁻¹) (79).

Ces noirs de carbone peuvent être soumis à différents post-traitements permettant de modifier soit leur texture poreuse et leur cristallinité, soit leur chimie de surface.

6.1.1 Traitement thermique

Le traitement des noirs de carbone à des températures comprises entre 850-1000°C permet de modifier la texture poreuse. A plus haute température (1800°C), la graphitisation améliore le degré de cristallinité.

6.1.2 Oxydation du support carboné

Derbyshire *et al.* ont montré qu'il était nécessaire de contrôler la chimie de surface d'un charbon actif pour pouvoir déterminer l'activité catalytique du métal supporté (80). En effet, les fonctions oxygénées (groupes carboxyliques, groupes phénoliques, lactones, etc.) sont responsables des propriétés acido-basiques et redox du carbone (Figure I-16).

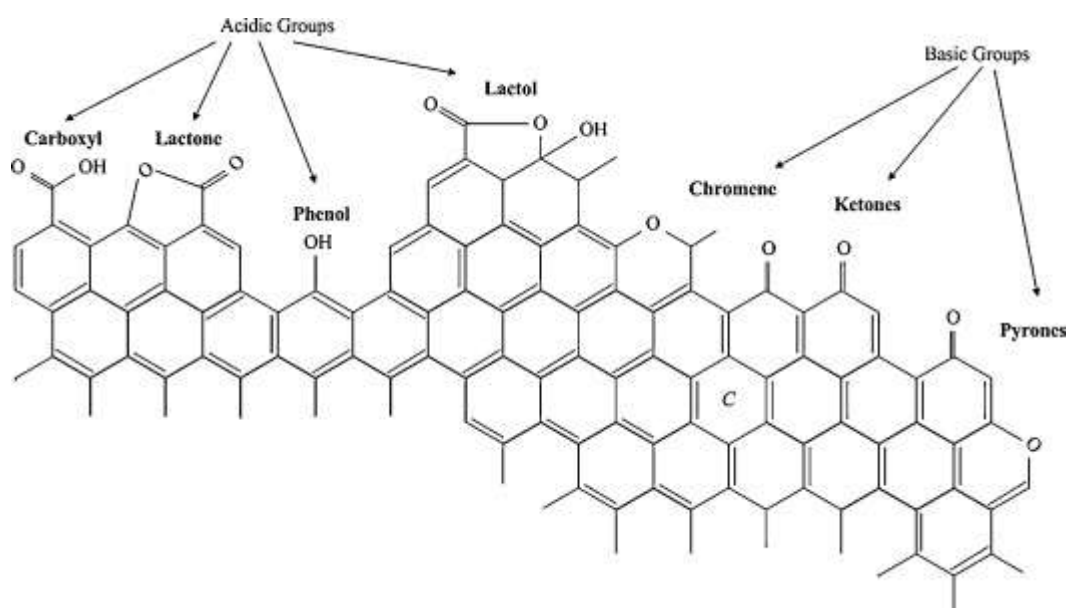


Figure I-16 : Fonctions acides et basiques en bordure d'un plan de carbone (81)

Selon la nature de l'oxydant, les fonctions superficielles créées sont différentes. Un oxydant fort (HNO_3) permet plutôt l'apport de fonctions acides forts et faibles tandis que les traitements à l'ozone ou à l'eau oxygénée contribuent à la formation des fonctions d'acidité faible et moyenne (82).

Il est utile de préciser que l'oxydation superficielle d'un support carboné, induite par un traitement chimique, conduit à des résultats contradictoires sur la dispersion des nanoparticules de platine si le précurseur utilisé est l'acide hexachloroplatinique H_2PtCl_6 .

Torres *et al.* constatent que les isothermes d'adsorption de H_2PtCl_6 en phase liquide à 25°C révèlent une meilleure interaction de l'adsorbat avec les carbones faiblement acides qu'avec les carbones fortement acides. Certains auteurs affirment cependant que l'apport de sites acides diminue l'interaction métal-support (83), car les sites basiques auraient une meilleure interaction avec le précurseur de platine PtCl_6^{2-} . Une diminution du nombre de ces sites impliquerait donc une moins bonne adsorption du précurseur sur le support et donc une diminution de la quantité de platine sur le support.

Kim et Park montrent qu'un traitement en milieu basique permet d'obtenir de plus petites particules de platine qu'en milieu acide, que le rendement du dépôt est de 97% et que l'électroactivité correspondante est bien meilleure que celle des catalyseurs déposés sur un support traité par voie acide (84), (85).

Les fonctions faiblement acides et les fonctions faiblement basiques semblent donc privilégier la dispersion et l'efficacité du catalyseur sur le support.

6.1.3 Vieillessement du support

Uchida *et al.* (86) ont testé la durabilité du carbone support dans l'acide sulfurique à 60°C en présence de platine. L'acide change de couleur au cours de l'expérience, indiquant la dégradation du support carboné. La présence d'impuretés (Fe, Ca, Cl et S) semble affecter le comportement du carbone.

La corrosion du support affecte également le dépôt et la stabilité du catalyseur. Les particules de platine sont de taille plus importante sur le carbone commercial BlackPearls[®] 2000 que sur le Vulcan[®] XC-72. L'oxydation du support et la détérioration du catalyseur sont plus marquées pour le BlackPearls[®] (87). Un traitement thermique dans l'air ou l'azote à 370°C améliore cependant la stabilité des catalyseurs dans l'acide sulfurique (86). De même, un traitement dans l'acide phosphorique chaud protégerait le carbone de la corrosion (88).

Stevens *et al.* (89) déposent du platine sur un noir de carbone commercial (taux de chargement compris entre 5 et 80% massique de platine) à des températures comprises entre 125 et 198°C . La décomposition du carbone est mesurée par thermogravimétrie pendant plusieurs centaines d'heures (de 200 à 3000 h selon la température et la teneur en platine). La stabilité thermique du support carboné diminue lorsque le taux de chargement en catalyseur et la température augmentent.

6.2 Autres matériaux carbonés

Les noirs de carbone sont souvent considérés comme microporeux (pores de diamètre inférieur à 2 nm). Or la présence de micropores limite l'accès des gaz aux catalyseurs et de plus, ces pores ne sont pas connectés entre eux. Pour améliorer l'activité catalytique du matériau, il est donc nécessaire de développer de nouveaux supports à surface spécifique élevée dont les pores sont connectés et majoritairement mésoporeux (taille de pores comprise entre 2 et 50 nm).

Les propriétés physiques, structurales et texturales du support affectent les propriétés électrochimiques du catalyseur. Ainsi, une surface spécifique élevée et une bonne cristallinité améliorent la dispersion des particules de platine et facilitent le transfert d'électrons (90). C'est pourquoi des matériaux carbonés moins conventionnels ont été étudiés comme support catalytique, tels que les carbones mésoporeux ordonnés, les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone, etc.

6.2.1 Les carbones poreux

Préparation

Les carbones poreux présentent de nombreux avantages. Leur surface spécifique élevée, leur volume poreux important (91) et leur structure poreuse contrôlable en taille et en morphologie en font des matériaux prometteurs comme supports de catalyseurs pour la pile à combustible.

Il est possible de créer des matériaux poreux (notamment des fibres) en mélangeant simultanément un polymère carbonisable et un polymère pyrolysable. Le premier se transforme en matrice carbonée et conserve la morphologie de départ après un traitement à haute température. Le second crée la porosité en se décomposant (92).

Les carbones mésoporeux peuvent également être obtenus en carbonisant un aérogel (93). L'aérogel est préparé par méthode sol-gel à partir d'une solution basique de résorcinol et de formaldéhyde. La polycondensation du résorcinol et du formaldéhyde à 20°C permet la formation de clusters et la gélification. Le gel est séché sous CO₂ supercritique pour conserver la structure de l'aérogel, puis celui-ci est carbonisé à 1000°C.

Un procédé plus récent est la synthèse par auto-assemblage. Elle permet de préparer des carbones poreux mésostructurés à partir d'un précurseur carboné (un prépolymère de type résine phénolique) et d'un tensioactif structurant dont le rôle est de créer la porosité. Le tensioactif structurant forme des micelles en solution qui s'associent avec le précurseur carboné par liaisons faibles, donnant lieu à des composites micellaires tensioactif/précurseur de carbone en solution. Ces

composites s'associent pour former une structure mésoorganisée. La thermopolymérisation du précurseur de carbone, suivie de la pyrolyse à 350°C sous atmosphère inerte de l'agent structurant conduit à la formation d'une résine phénolique possédant une porosité mésostructurée. Le traitement de carbonisation de la résine permet d'obtenir un carbone mésostructuré. Les conditions expérimentales (choix du tensioactif, concentration du tensioactif, rapport prépolymère/tensioactif des mélanges, nature du solvant, température) sont déterminantes pour la structure poreuse (94).

Le nanomoulage est un autre procédé permettant l'élaboration de carbones poreux. La porosité d'une structure-hôte est remplie par du carbone. Puis, la structure est éliminée par un traitement chimique sélectif. Le matériau carboné obtenu est la réplique négative du matériau-hôte. Les carbones obtenus par cette méthode peuvent être macroporeux, mésoporeux ou microporeux.

Différents moules peuvent être utilisés : les argiles (95), les sphères de silice (96), les mousses de silice (97), les silices mésoporeuses à porosité organisée (98), les zéolites. Les répliques carbonées de zéolites sont largement étudiées, la diversité de leurs structures poreuses permettant l'obtention d'une large gamme de matériaux carbonés de propriété structurale étendue (99).

Supports de catalyseur pour pile à combustible



Figure I-17 : Schéma d'obtention de CM3-K (100)

Le CMK-3 est le carbone mésoporeux ordonné le plus étudié pour l'application support de catalyseur pour pile à combustible obtenu à partir de la silice SBA-15 (Figure I-17) (100). C'est un arrangement hexagonal de fils de carbone, de surface spécifique élevée (surface BET de $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et de volume poreux total important ($1,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Il est mésoporeux avec une taille de pores moyenne de 4,5 nm (Figure I-18).

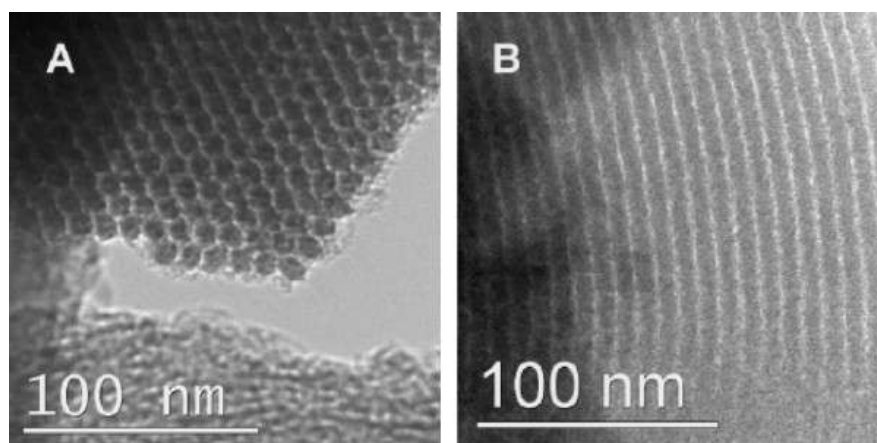


Figure I-18 : Images MET de carbones CM3-K : (a) Structure hexagonale ; (b) mésopores parallèles de CM3-K (101)

Les pores dont la taille est comprise entre 3 et 8 nm sont indispensables à la diffusion du combustible. Cependant, le platine introduit dans ces pores ne peut contribuer à la réaction de la PEMFC car les particules d'ionomère sont plus larges que le diamètre de ces pores. Il n'est donc pas en contact avec l'ionomère et les protons n'arrivent pas jusqu'à lui.

Ces matériaux présentent quelques inconvénients : une faible conductivité électronique (3.10^{-4} S.cm⁻¹) (102), une quantité de fonctions oxygénées en surface peu importante, et une distribution de tailles de pores difficilement contrôlable.

Pour améliorer la conductivité électronique, le matériau peut être graphitisé : le précurseur de carbone (PVC) est inséré dans la matrice de silice, le composite obtenu est alors carbonisé avant retrait de la matrice (103). Le carbone obtenu a alors une conductivité électrique de 0,3 S.cm⁻¹. Une autre méthode consiste à utiliser du SBA-15 en poudre (104). La conductivité est améliorée (1,37 S.cm⁻¹) en raison de l'apparition d'un phénomène d'interconnexion entre les particules qui conduit à la création d'un squelette carboné.

Les traitements oxydants sont difficilement adaptés à ce genre de matériau car leur structure ordonnée risque d'être détruite au cours du processus. Néanmoins, Calvillo *et al.* ont réussi à oxyder ces supports en utilisant de l'acide nitrique (101). L'action de l'acide nitrique dilué pendant 30 minutes permet de fonctionnaliser le matériau tout en conservant sa structure.

La dispersion du catalyseur est alors meilleure que sur les noirs de carbone, et donc, l'activité catalytique du platine est meilleure sur les carbones mésoporeux ordonnés que sur les noirs de carbone. Une dispersion correcte est observée en imagerie de microscopie électronique en transmission. Quelques agglomérats sont cependant mis en évidence (Figure I-19).

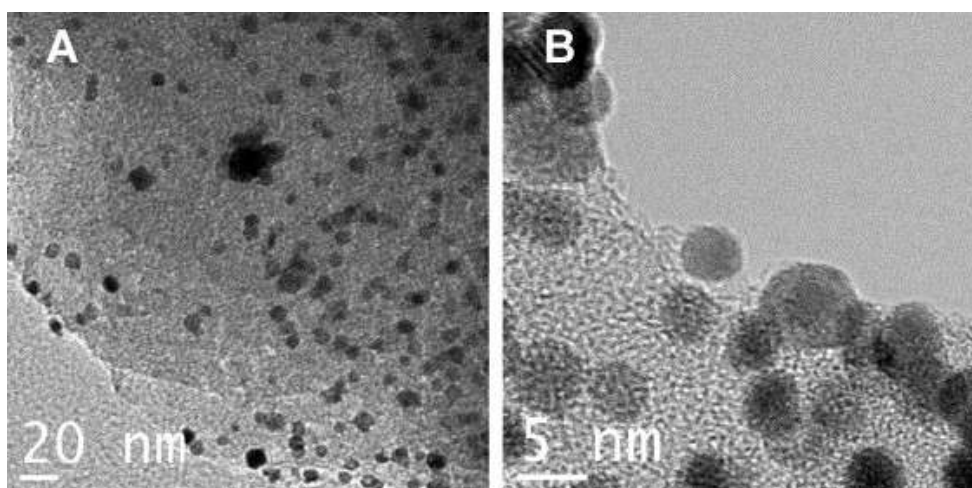


Figure I-19 : Dispersion de catalyseur sur des CMK-3 fonctionnalisés par l'acide nitrique pendant 30 minutes (101)

Les performances sont meilleures lorsque le support est imbibé par de l'acide nitrique dilué pendant 30 minutes (Figure I-20).

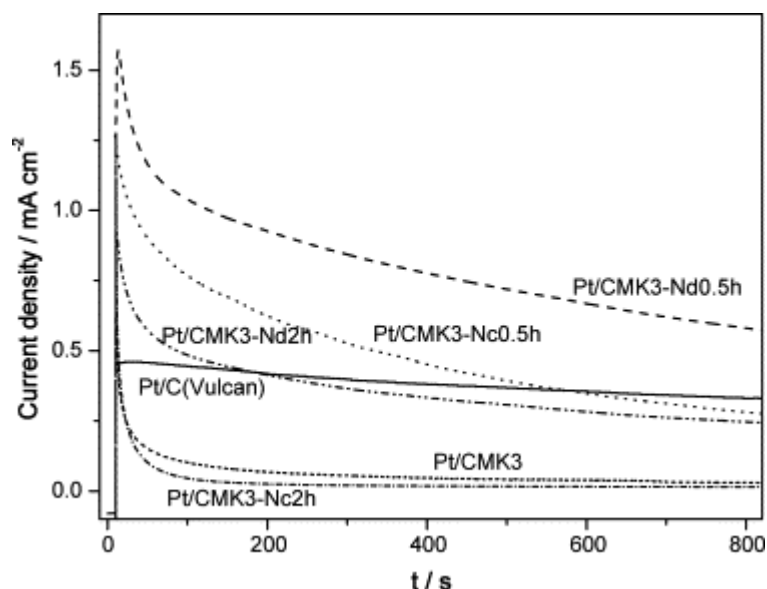


Figure I-20 : Courbes de densité de courant en fonction du temps mesurées dans une solution de méthanol (0,5 M) et d'acide sulfurique (0,5 M) à $E = 0,70$ V. Nd est la notation pour acide nitrique dilué et Nc pour acide nitrique concentré (101).

6.2.2 Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont des cylindres formés à partir d'un ou plusieurs feuillets de graphène enroulés selon le même axe pour former un cylindre. Il en existe deux types : les nanotubes monoparois (SWCNT), constitués d'une seule feuille de graphène enroulée et les nanotubes multiparois (MWCNT) formés de plusieurs cylindres imbriqués de façon concentrique. Deux vecteurs définissent la structure du graphène, \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 . L'angle d'enroulement, ou hélicité (θ)

correspond à l'angle entre l'axe d'enroulement et une direction de référence. Il est compris entre 0 et 30°.

Lorsque $\theta = 0^\circ$, le nanotube est « zigzag ». Lorsque $\theta = 30^\circ$, le nanotube est « armchair ». Lorsque l'hélicité est comprise entre 0 et 30°, le nanotube est chiral (Figure I-21 et Figure I-22).

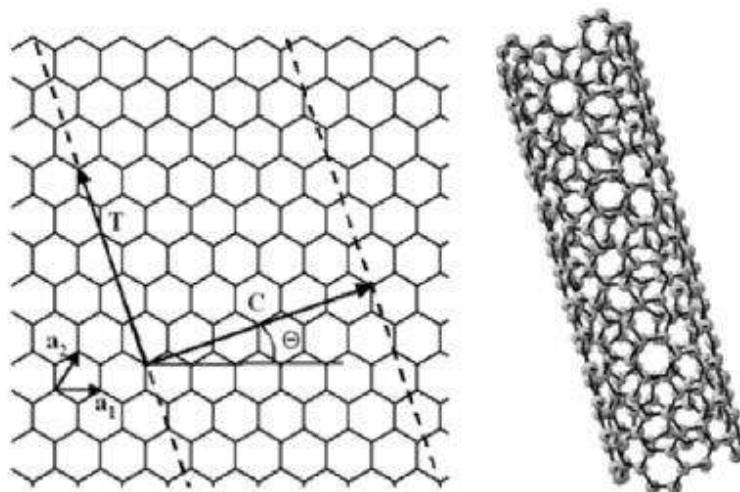


Figure I-21 : Principe de construction d'un nanotube à partir du graphène et exemple de nanotube (105)

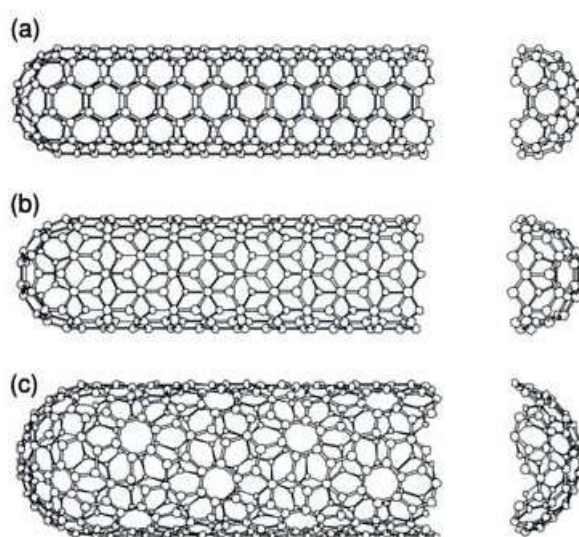


Figure I-22 : Nanotubes (a) « armchair »; (b) « zigzag » et (c) chiral (106)

Selon son diamètre et son hélicité, le nanotube de carbone monoparoie sera métallique ou semi-conducteur (107).

Les nanotubes de carbones ont une grande aire spécifique et une forte stabilité chimique (108). Les nanotubes monoparoies sont microporeux et ont une surface spécifique de 400 à 900 m²/g. Celle-ci est moins importante (aux environs de 200 m²/g) pour les nanotubes multiparoies, qui sont par

ailleurs mésoporeux. Les nanotubes de carbone multiparois utilisés comme support de catalyseur ont des diamètres extérieurs compris entre 10 et 50 nm, un diamètre interne de 3 à 15 nm et une longueur comprise entre 10 et 50 μm (109).

Méthodes de préparation

Les méthodes de préparation des nanotubes de carbone peuvent être regroupées en deux catégories : les méthodes dites « basse température », en particulier le dépôt chimique en phase vapeur ou CVD (Chemical Vapor Deposition) et les méthodes « haute température » telles que la décharge par arc électrique (110) ou l'ablation laser (111). Dans le premier cas, l'apport de carbone est assuré par un mélange gazeux contenant des molécules de type alcane, alcène, alcool ou des complexes tels que le fer pentacarbonyle, porté à une température comprise entre 500°C et 1000°C (112). Dans le second cas, les nanotubes sont produits à partir d'électrodes ou de cibles de graphite qui est sublimé à des températures pouvant atteindre 3000°C. Dans les deux cas, l'obtention de nanotubes de carbone monoparois nécessite l'utilisation de catalyseurs métalliques (fer, cobalt, nickel, ...).

Support de catalyseurs

Pour déposer des catalyseurs à la surface des nanotubes de carbone, il est nécessaire de la fonctionnaliser. En effet, sans traitement préliminaire, le platine se dépose difficilement et forme des agrégats (113).

Les méthodes d'oxydation des nanotubes de carbone sont similaires à celles employées sur les noirs de carbone. Un mélange $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ est porté à une température comprise entre 90 et 140°C. Des fonctions hydroxyles et acide carboxylique sont alors apportées en surface des nanotubes (114). L'acide citrique est une alternative oxydante qui permet d'apporter davantage de ces fonctions en surface des nanotubes de carbone (115). Il est également possible de casser les liaisons chimiques et d'apporter des fonctions chargées négativement, par sonication (116). L'oxydation du support et le dépôt simultané du catalyseur sont possibles en travaillant dans l'acide acétique pur (117).

L'utilisation de précurseurs azotés au lieu d'hydrocarbures permet de greffer des atomes d'azote dans la structure carbonée des nanotubes (N-nanotubes). Le polyvinylpyrrolidone inséré dans une matrice d'alumine est carbonisé, conduisant à la formation de N-nanotubes de carbone. Les clusters de platine peuvent alors être déposés sur ces N-nanotubes, en imprégnant d'abord la matrice de H_2PtCl_6 avant de le réduire sous un flux de H_2 à 550°C. L'alumine est ensuite éliminée par HF à 28% pendant 24h. Le produit final contient des nanotubes creux de 40 à 50 μm de long dont le

diamètre (200 nm) est proche de celui des pores de la matrice, et le platine est uniformément dispersé sur les nanotubes (118) (Figure I-23).

Le platine déposé sur les N-nanotubes de carbone est dix fois plus actif que celui déposé sur les noirs de carbone. En effet, la dispersion est nettement améliorée, et l'interaction support-catalyseur est importante (118). 10% d'azote dans la structure carbonée est la teneur optimale pour un bon contrôle des sites d'ancrage et une bonne taille des cristallites de platine (119).

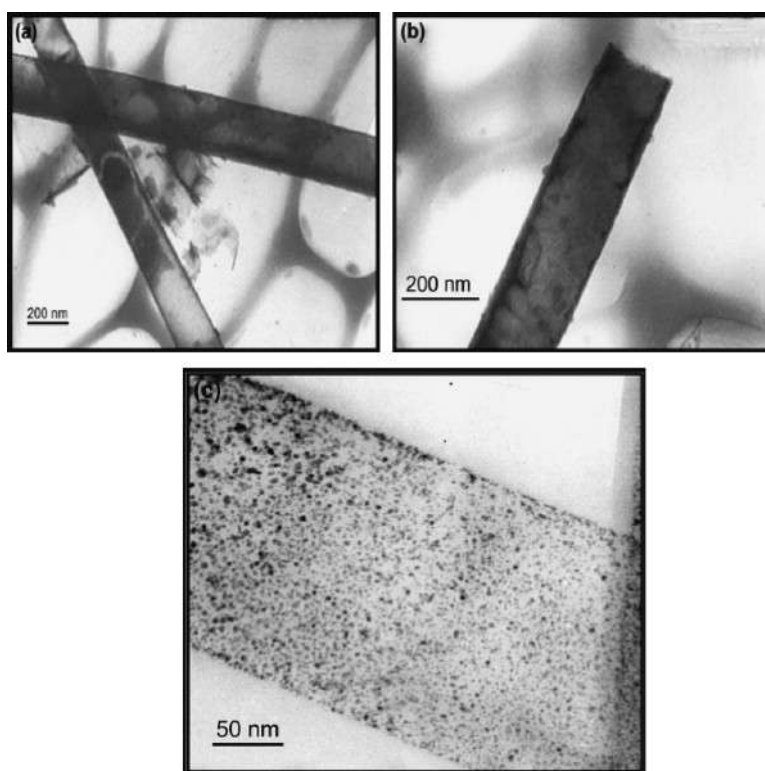


Figure I-23 : Images MET de N-CNT : (a) N-nanotubes (faible grandissement) ; (b) N-Nanotube seul ; (c) Pt déposé sur un N-nanotube (118)

Les propriétés électrochimiques des catalyseurs reportées dans la littérature sont à regarder avec prudence. En effet bien souvent, les résultats obtenus sont comparés à ceux de catalyseurs déposés sur des noirs de carbone peu adaptés à une bonne dispersion du catalyseur et à l'utilisation en pile à combustible.

Le platine déposé sur les nanotubes monoparois a la meilleure tolérance à l'empoisonnement au CO. Les performances catalytiques sont améliorées et le transfert de charge entre électrode et électrolyte est plus efficace que sur les multiparois (120). Il est à noter que les nanotubes multiparois sont adaptés aux mixtes Pt-Ru (121).

De manière générale, l'activité des catalyseurs de platine déposés sur les nanotubes est meilleure que sur un noir de carbone. Il y a plusieurs raisons à cela :

- La cristallinité des nanotubes de carbone leur permet d'être de bons substrats conducteurs : la conductivité électrique totale est donc améliorée. En revanche, la fonctionnalisation diminue cette conductivité de manière dramatique. A titre d'exemple, Bekyarova *et al.* ont constaté que la fonctionnalisation des nanotubes de carbone par de l'octadécylamine ou de l'acide poly(m-aminobenzenesulfonate) diminuait la conductivité de $250-400 \text{ S.cm}^{-1}$ à 3 et $0,3 \text{ S.cm}^{-1}$ respectivement (122).
- La cavité creuse et l'espace entre les feuillets de graphène permettent un meilleur accès aux gaz de la pile (air, H_2). En effet, la morphologie tubulaire tridimensionnelle permet une meilleure diffusion du combustible (123).
- Les propriétés électroniques du support sont également responsables de l'amélioration des performances électrochimiques (124).
- Il est possible de déposer de petites particules (1,2 nm) de catalyseur à l'intérieur des nanotubes de carbone, lorsque l'extrémité du tube est ouverte (125). Le catalyseur, bien dispersé, présente une surface électroactive élevée.

Stabilité en PEMFC

Très peu d'études existent concernant le vieillissement des nanotubes de carbone en condition de pile. Maiyalagan *et al.* (118) ont étudié la stabilité du platine déposé sur les N-nanotubes dans le cas de l'oxydation du méthanol. Ils effectuent une chronoampérométrie dans un mélange $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CH}_3\text{OH}$ à $0,6 \text{ V/Ag/AgCl}$. Les résultats obtenus montrent que ces catalyseurs sont plus stables que ceux déposés sur le Vulcan ou que le platine massif.

Wang *et al.* (126) font subir à des catalyseurs Pt/MWCNT un traitement potentiostatique pendant 168 h dans les conditions de la pile (60 h, 0,5 M de H_2SO_4 purgé par N_2 , potentiel à 0,9 V/ENH). Moins oxydé et possédant un courant de corrosion 30% plus faible que le Vulcan, les nanotubes multiparois semblent de bons supports de catalyseurs.

En plus des trois types de support carboné qui viennent d'être décrits, il en existe d'autres, parmi lesquels les aérogels de carbone et les nanofibres de carbone. Les caractéristiques des différents supports carbonés les plus étudiés peuvent être résumées dans le tableau suivant (Tableau I-3).

Tableau I-3 : Avantages et inconvénients de différents matériaux carbonés utilisés comme supports de catalyseurs

Matériau carboné	Avantages	Inconvénients
Vulcan XC-72R	<ul style="list-style-type: none"> - Bonne conductivité électronique - Dispersion correcte 	<ul style="list-style-type: none"> - Corrosion
Carbones mésoporeux ordonnés	<ul style="list-style-type: none"> - Bonne dispersion du métal 	<ul style="list-style-type: none"> - Méthode de fabrication - Faible accessibilité du métal - Faible conductivité électronique
Nanotubes de carbone monoparois	<ul style="list-style-type: none"> - Bonne dispersion du métal - Bonne conductivité électronique lorsqu'ils sont métalliques 	
Nanotubes de carbone multiparois	<ul style="list-style-type: none"> - Excellente stabilité du métal 	<ul style="list-style-type: none"> - Conductivité électronique moyenne - Faible accessibilité du métal
Gels de carbone (127)	<ul style="list-style-type: none"> - Dispersion du métal - Accessibilité du métal 	<ul style="list-style-type: none"> - Conductivité électronique moyenne
Nanofibres de carbone (128)	<ul style="list-style-type: none"> - Haute conductivité électronique - Excellente dispersion du métal - Bonne stabilité du métal 	

7. Fonctionnalisation du support carboné

Comme nous l'avons vu dans ce chapitre, les réactions mises en jeu dans la pile à combustible à membrane échangeuse de protons font intervenir des protons H^+ , issus de la réaction d'oxydation de l'hydrogène ayant lieu à la surface d'un site catalytique accolé à une fine couche d'ionomère de Nafion[®], prolongement de la membrane électrolyte.

D'un point de vue conceptuel, la réaction se produit à l'intersection entre la phase fluide (gaz de réaction et eau sous forme vapeur ou liquide), l'ionomère et le catalyseur. Naturellement, ce concept n'est pas compatible avec une représentation réaliste du transport de matière : les vitesses des molécules, des électrons et des ions seraient infinies au niveau la zone de triple contact. Les réactifs transitent donc à travers une phase solide, soit en s'adsorbant puis en diffusant à la surface

du carbone, soit en diffusant à travers une fine couche d'ionomère. La quantité d'ionomère ou sa distribution sur la surface carbonée doit donc être optimisée pour que la conductivité ionique soit élevée et que l'accès des espèces aux sites catalytiques (130) soit assuré. La fonctionnalisation du support carboné par l'apport de fonctions sulfonate permettrait de faciliter l'accès des réactifs aux sites catalytiques tout en réduisant la quantité d'ionomère introduite dans l'électrode ainsi que la quantité de platine, qui devient alors plus accessible aux réactifs (131) (Figure I-24). De plus, les groupements sulfonate sont connus pour leurs propriétés d'échangeur de cations, ce qui est par conséquent favorable à la circulation de l'eau et des protons.

Si la littérature sur les piles à combustible est considérable, peu de publications portent spécifiquement sur les effets de la fonctionnalisation du support carboné. Carmo *et al.* (131) font état d'une réduction significative de la quantité de platine déposée, tandis que d'autres auteurs comme Selvarani *et al.* (132), Hung *et al.* (133) et Kim *et al.* (134) rapportent une augmentation, parfois spectaculaire, de la densité de puissance.

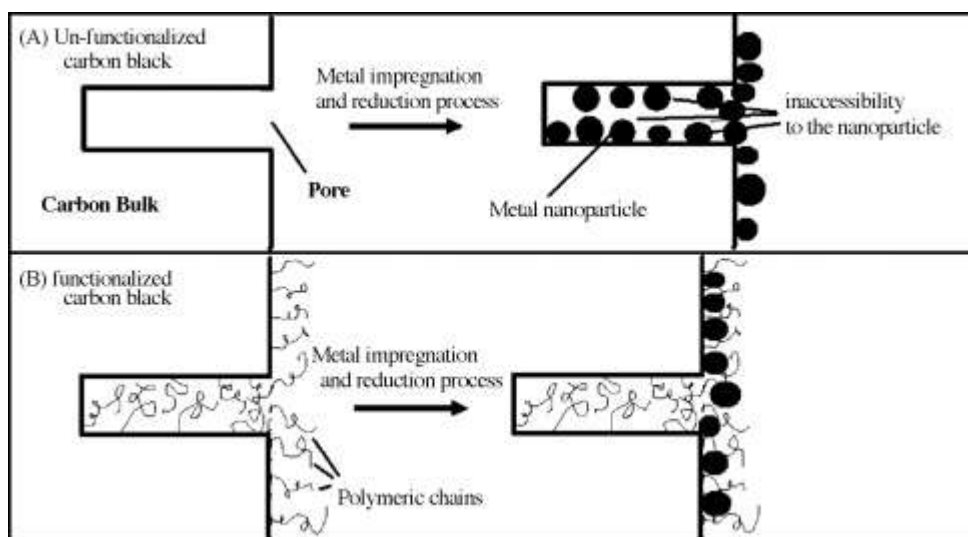


Figure I-24 : Modèle du blocage des pores avant et après le greffage (131)

Cependant la bibliographie concernant le concept de fonctionnalisation des matériaux carbonés est très riche. En effet, la fonctionnalisation par des groupements sulfonate peut être réalisée sur la plupart des matériaux carbonés : nanotubes de carbone, noir de carbone commercial, nanofils de carbone, carbones mésoporeux, « graphène » oxydé (135), etc.

Ainsi, Hudson *et al.* fonctionnalisent des nanotubes de carbone monoparois par des sels de diazonium dans le but d'augmenter leur solubilité dans l'eau et de les utiliser en tant que charge dans des composites (136 (Figure I-25). Le nitrite de sodium est utilisé comme source radicalaire pour la fonctionnalisation, tandis que des anilines sont les précurseurs des groupes benzenesulfonate à greffer.

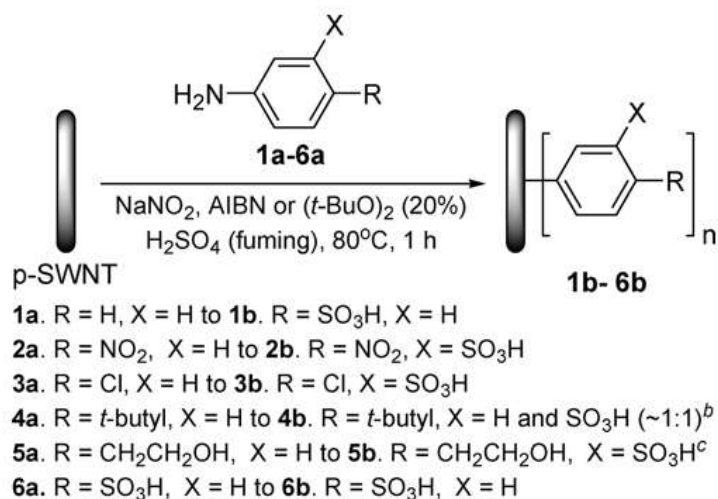


Figure I-25 : Schéma de principe de la fonctionnalisation des nanotubes de carbone par des groupements benzenesulfonate (136)

On peut noter également les travaux de Stephenson *et al.* qui, à partir de différents sels de diazonium en solution dans de l'acide de Caro (mélange d'acide sulfurique à 96% et de persulfate d'ammonium), fonctionnalisent des nanotubes monoparois (137) (Figure I-26).

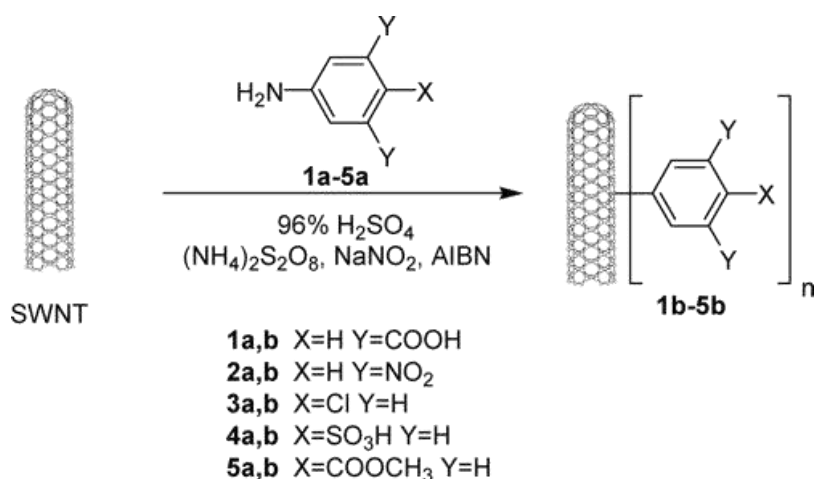


Figure I-26 : Fonctionnalisation des nanotubes de carbone monoparois par les dérivés de l'aniline dans l'acide de Caro (137)

Les nanotubes de carbone supportant du platine peuvent également être fonctionnalisés par des groupes acide sulfonique, par décomposition thermique du sulfate d'ammonium. Des polymères sulfonés peuvent également être greffés sur les nanotubes par polymérisation radicalaire du styrène sulfoné (138) (Figure I-27).



Figure I-27 : Schéma du dépôt de platine sur des nanotubes de carbone et de deux procédés de sulfonation : (a) par décomposition du sulfate d'ammonium et (b) par polymérisation radicalaire in situ du styrène sulfoné (138)

Les performances de ces catalyseurs sont multipliées par dix par rapport à celles du platine déposé sur du noir de carbone non fonctionnalisé. La quantité de polymère ajoutée ne doit pas être trop importante. En effet, Du *et al.* mettent en évidence le fait que le platine déposé sur le Vulcan[®] fonctionnalisé avec plus de 20% massique de polystyrène sulfoné (21,3%) est moins actif que lorsqu'il a été fonctionnalisé avec moins de 10 % massique (8,2%).

De même, en fonctionnalisant le système platine/nanofils de carbone par du polystyrène sulfoné, Hung *et al.* montrent que les performances en pile complète peuvent être améliorées de 34% par rapport à celles du système platine/nanofils non fonctionnalisés (133).

La fonctionnalisation est également possible sur les noirs de carbone. Kim *et al.* (134) ont comparé l'efficacité du greffage de polymères sulfonés sur un noir de carbone supportant du platine (noté Pt/KB) et sur un noir de carbone seul sur lequel est ensuite déposé le catalyseur (noté Pt/sPS-KB). Les produits obtenus sont testés à la cathode d'une pile de type DMFC à $50\text{ }^\circ\text{C}$ (un catalyseur Pt-Ru commercial est utilisé à l'anode). 10 et 30% de polymères sont greffés sur le noir de carbone platiné. Les résultats obtenus pour le catalyseur déposé sur le support préalablement fonctionnalisé sont bien meilleurs (+25%) que ceux du support carboné sur lequel le platine a été déposé avant la fonctionnalisation (Figure I-28).

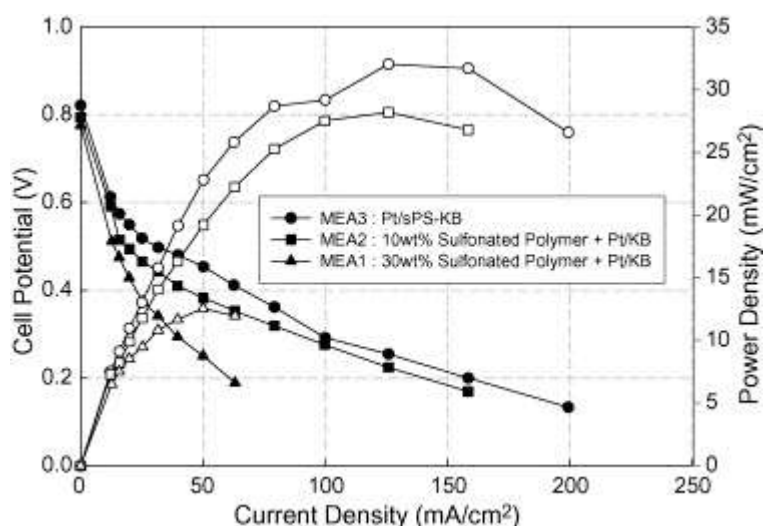


Figure I-28 : Performances en pile complète (Anode : Pt-Ru commercial, 5 mg.cm⁻²) à 50°C avec du méthanol (3 M) et de l'air. MEA1 et MEA2 sont obtenus à partir du Pt/KB (avec respectivement 30 et 10 % massique de Nafion® dans l'encre), MEA3 à partir de Pt/s-KB (134)

Selvarani *et al.* ont, quant à eux, fonctionnalisé du noir de carbone (Vulcan® XC-72R) supportant du platine par de l'acide phénylsulfonique et ont étudié l'influence de la quantité de fonctions introduites sur les performances en pile à la cathode (132). Ainsi, l'ajout de 5 % en masse de fonctions sulfonate améliore la densité de puissance de la pile de 40%. Les analyses XPS mettent en évidence la modification de l'état d'oxydation du platine lorsqu'il est lié aux fonctions acides phénylsulfonique, améliorant ainsi la cinétique de réaction de réduction de l'oxygène (Figure I-29).

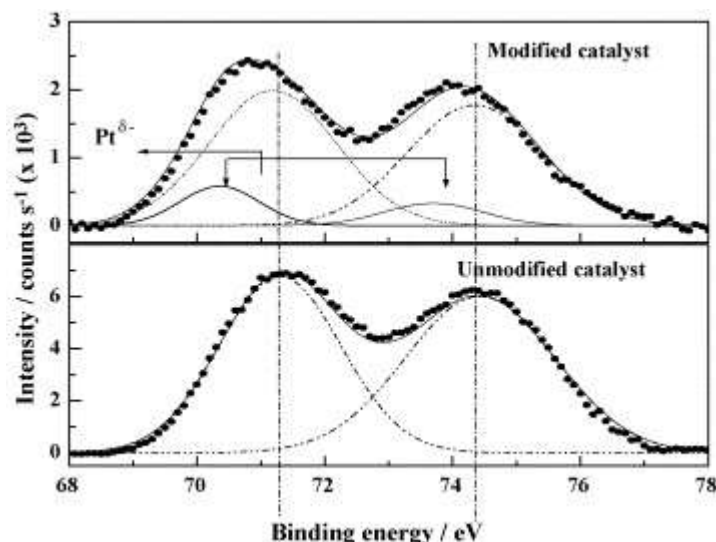


Figure I-29 : Spectre XPS autour du niveau 4f du platine dans le cas des catalyseurs fonctionnalisés (« modified catalysts ») et initiaux (« unmodified catalysts ») (132)

Il est également possible de greffer le groupement SO₃H sur la plupart des supports carbonés en utilisant de l'acide sulfurique concentré à chaud. Borah *et al.* ont comparé la fonctionnalisation de

noirs de carbone à partir de H_2SO_4 concentré, de HNO_3 concentré et d'un mélange $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (139). Les auteurs constatent alors que la surface spécifique des noirs de carbone diminue lorsqu'ils sont traités par HNO_3 concentré. De plus, le greffage de fonctions acides (COOH et SO_3H) en surface du noir de carbone lui confère un caractère acide. L'addition de ces fonctions de surface améliore également le caractère hydrophile des matériaux fonctionnalisés, ce qui permet notamment l'adsorption de polluants en milieu aqueux (objet d'étude de Borah *et al.* (139)).

Les nanofibres de carbone (utilisées pour les feutres de carbone) sont également fonctionnalisées par des mélanges $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$. Zhang *et al.* font varier la quantité de H_2SO_4 (mélanges $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ de 3 :1 et 1 :1 en volume), la température de travail (température ambiante et 60°C) et le temps de réaction (140). On remarque alors que la fonctionnalisation est plus efficace lorsque la quantité de H_2SO_4 est la plus élevée et en travaillant à 60°C . De plus, la quantité d'hétéroatomes (S, N) et d'oxygène diminue lorsque le temps de réaction augmente. Ces ajouts permettent au support de jouer un rôle dans le transport de masse et d'améliorer l'activité catalytique des matériaux.

8. Références Bibliographiques

1. **S. Shafiee, E. Topal.** 2009, *Energy Policy*, Vol. 37, pp. 181-189.
2. **W.R. Grove.** 1839, *Philosophical Magazine and Journal of Science*, Vol. XIV, pp. 127-130.
3. **W.R. Grove.** 1842, *Philosophical Magazine and Journal of Science*, Vol. XXI, pp. 417-420.
4. **F.T. Bacon.** 1960, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 52, pp. 301-303.
5. *11th Annual Earthmoving Industry Conference. Ihrig, H-K.* Illinois : SAE, 1960. Paper n°S-253.
6. **P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir.** *Techniques de l'Ingénieur, Traité de Génie électrique, D3 340.* 2000.
7. **E. Peyrelade.** *Elaborations et caractérisations électrochimiques et physiques de matériaux d'anode de PEMFC peu sensibles à l'empoisonnement au CO : étude d'alliages et de composites à base de platine-molybdène et de platine-tungstène.* 2005. Thèse.
8. **R. Othman, A.L. Dicks, Z.H. Zhu.** 2012, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, pp. 357-372.
9. **S. Didierjean, O. Lottin, F. Lopicque, J. Ramousse, M. Boillot, D. Maillet.** 2003, *Bulletin de la Société française de physique*, Vol. 141, pp. 6-9.
10. **S. Lister, G. McLean.** 2004, *Journal of Power Sources*, Vol. 130, pp. 61-76.
11. **V.M. Vishnyakov.** 2006, *Vacuum*, Vol. 80, pp. 1053-1065.
12. **H. Tawfik, Y. Hung, D. Mahajan.** 2007, *Journal of Power Sources*, Vol. 163, pp. 755-767.
13. **A. Heinzl, F. Mahlendorf, C. Jansen.** *Bipolar plates.* s.l. : Elsevier B.V, 2009.
14. **G. Wu, R. Swaidan, D. Li, N. Li.** 2008, *Electrochimica Acta*, Vol. 53, pp. 7622-7629.
15. **K. Wikander, H. Ekström, A.E.C. Palmqvist, G. Lindbergh.** 2007, *Electrochimica Acta*, Vol. 52, pp. 6848-6855.
16. **F.J. Nores-Pondal, I.M.J. Vilella, H. Troiani, M. Granada, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, H.R. Corti.** 2009, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 19, pp. 8193-8203.
17. **A. Guha, W. Lu, T.A. Zawodzinski Jr., D.A. Schiraldi.** 2007, *Carbon*, Vol. 45, pp. 1506-1517.
18. **S.Y. Cha, W.M. Lee.** 1999, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 146, pp. 4055-4060.
19. **J.H. Wee.** 2007, *Journal of power Sources*, Vol. 165, pp. 667-677.
20. **H. Kim, N.P. Subramanian, B.N. Popov.** 2004, *Journal of Power Sources*, Vol. 138, pp. 14-24.
21. **W. Vogel, J. Lundquist, P.N. Ross Jr, P. Stonehart.** 1975, *Electrochimica Acta*, Vol. 20, p. 79.
22. **E. Yeager.** 1984, *Electrochimica Acta*, Vol. 29, pp. 1527-1537.
23. **N.M. Markovic, P.N. Ross.** 2000, *Electrochimica Acta*, Vol. 45, p. 4101.
24. **B.E Hayden.** *Single-Crystal Surfaces as Model Platinum-Based Hydrogen Fuel Cell.* [éd.] E.R. Savinova, C.G. Vayenas A. Wieckowski. New York : M. Dekker Inc., 2003. Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticles Surfaces.
25. **B.M. Rush, J.A. Reimer, E.J. Cairns.** 2001, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 148, p. A137.
26. **M. Watanabe, K. Tsurumi, T. Mizukami, T. Nakamura, P. Stonehart.** 1994, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 141, pp. 2659-2668.

27. **E. Guilminot, A. Corcella, F. Charlot, F Maillard, M. Chatenet.** 2007, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 154, pp. B96-B105.
28. **J. Xie, D.L. Wood, D.M. Wayne, T.A. Zawodzinski, P. Atassanov, R.L. Borup.** 2005, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 152, pp. A104-A113.
29. **T. Toda, H. Igarachi, H. Uchida, M. Watanabe.** 1999, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 146, pp. 3750-3756.
30. **V.R. Stamenkovic, B.S. Mun, K.J.J. Mayrhofer, P.N. Ross, N.M. Markovic.** 2006, Journal of the American Chemical Society, Vol. 128, pp. 8813-8819.
31. **A.K. Niessen, A.R. Miedema, F.R. de Boer, R. Boom.** 1988, Physica B+C, Vol. 151, pp. 401-432.
32. **G.E. Ramirez-Caballero, Y.Ma, R. Callejas-Tovar, P.B. Balbuena.** 2010, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 12, pp. 2209-2218.
33. **F. Maillard, L. Dubau, J. Durst, M. Chatenet, J. Andre, E. Rossinot.** 2010, Electrochemistry Communications, Vol. 12, pp. 1161-1164.
34. **M. Gotz, H. Wendt.** 1998, Electrochimica Acta, Vol. 43, p. 3637.
35. **D.C. Papageorgopoulos, M. Keijzer, F.A. de Bruijn.** 2002, Electrochimica Acta, Vol. 48, pp. 197-204.
36. **G. Tamizhmani, G.A. Cuapuan.** 1994, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 141, p. L132.
37. **J. Shim, D.K. Yoo, J.S. Lee.** 2000, Electrochimica Acta, Vol. 45, pp. 1943-1951.
38. **A. Seo, J. Lee, K. Han, K. Kim.** 2006, Electrochimica Acta, Vol. 52, pp. 1603-1611.
39. **H. Schulenburg, S. Stankov, V. Schünemann, J. Radnik, I. Dorbandt, S. Fiechter, P. Bogdanoff, H. Tributsch.** 2003, Journal of Physical Chemistry B, Vol. 107, pp. 9034-9041.
40. **A.J. Appleby, F.R. Foulkes.** *Fuel Cell handbook.* s.l. : Van Nostrand reinhold, 1989. pp. 398-399.
41. **R. Jasinki.** 1964, Nature, Vol. 201, pp. 1212-1213.
42. **H. Alt, H. Binder, G. Sandstede.** 1973, Journal of Catalysis, Vol. 28, pp. 8-19.
43. **H. Behret, H. Binder, G. Sandstede.** 1974, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 121, p. C120.
44. **E. Antolini, E.R. Gonzalez.** 2010, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 96, pp. 245-266.
45. **J.M. Emsley.** *The Elements, 2nd ed.* New York : Oxford University Press, 1991.
46. **L.H. Bennett, J.R. Cuthill, A.J. McAlister, N.E. Erickson, R.E. Watson.** 1975, Science, Vol. 187, pp. 858-859.
47. **R.V. Sara.** 1965, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 48, pp. 251-257.
48. **G.A. Tsirlina, O.A. Petrii.** 1987, Electrochimica Acta, Vol. 32, pp. 637-647.
49. **K.M. Andersson, L. Bergström.** 2000, International Journal of refractory Metals and Hard Materials , Vol. 18, pp. 121-129.
50. **I. Nikolov, V. Nikolova, T. Vitanov, M. Svata.** 1979, Journal of Power Sources, Vol. 4, pp. 65-75.
51. **H. Binder, A. Köhling, W. Kuhn, W. Lindner, G. Sandstede.** 1969, Nature, Vol. 224, pp. 1299-1300.

52. **V. Sh. Palanker, D.V. Sokolsky, E.A. Mazulevsky, E.N. Baybatyrov.** 1977, *Journal of Power Sources*, Vol. 1, pp. 169-176.
53. **P.N. Ross, P. Stonehart.** 1977, *Journal of Catalysis*, Vol. 48, pp. 42-59.
54. **M.B. Zellner, J.G. Chen.** 2005, *Catalysis Today*, Vol. 99, pp. 299-307.
55. **I. Nikolov, T. Vitanov.** 1980, *Journal of Power Sources*, Vol. 5, pp. 273-281.
56. **X.G. Yang, C.Y. Wang.** 2005, *Applied Physics Letter*, Vol. 86, pp. 224104-224112.
57. **C.D.A. Brady, E.J. Rees, G.T. Burstein.** 2008, *Journal of Power Sources*, Vol. 179, pp. 17-26.
58. **E.J. Rees, K. Essaki, C.D.A. Brady, G.T. Burstein.** 2009, *Journal of Power Sources*, Vol. 188, pp. 75-81.
59. **M. Nagai, M. Yoshida, H. Tominaga.** 2007, *Electrochimica Acta*, Vol. 52, pp. 5430-5436.
60. **S. Izhar, M. Yoshida, M. Nagai.** 2009, *Electrochimica Acta*, Vol. 54, pp. 1255-1262.
61. **K. Lee, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K-I Ota.** 2004, *Electrochimica Acta*, Vol. 49, pp. 3479-3485.
62. **H. Zhong, H. Zhang, Y. Liang, J. Zhang, M. Wang, X. Wang.** 2007, *Journal of Power Sources*, Vol. 164, pp. 572-577.
63. **P. Shen, A.C.C. Tseung, K. CHen.** 1994, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, Vol. 90, pp. 3089-3096.
64. **F. Maillard, E. Peyrelade, Y Soldo-Olivier, M. Chatenet, E. Chaînet, R. faure.** 2007, *Electrochimica Acta*, Vol. 52, pp. 1958-1967.
65. **J. Shim, C-R. Lee, H-K. Lee, E.J. Cairns.** 2001, *Journal of Power Sources* , Vol. 102, pp. 172-177.
66. **L.G.S. Pereira, F.R. dos Santos, M.E. Pereira, V.A. Paganin.** 2006, *Electrochimica Acta* , Vol. 51, pp. 4061-4066.
67. **D.B. Sepa, A. Damjanovic, J.O'M. Bocris.** 1967, *Electrochimica Acta*, Vol. 12, pp. 746-747.
68. **J. McHardy, J. O'M. Bockris.** 1973, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 120, pp. 53-60.
69. **J. O'M. Bockris, J. McHardy.** 1973, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 120, pp. 61-66.
70. **L.G.R.A. Santos, K.S. Freitas, E.A. Ticianelli.** 2007, *Journal of Solide State Electrochemistry*, Vol. 11, pp. 1541-1548.
71. **H. Meng, P.K. Shen.** 2005, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 109, pp. 22705-22709.
72. **T. He, E. Kreidler, L. Xiong, J. Luo, C.J. Zhong.** 2006, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 153, pp. A1637-A1643.
73. **L. Xiong, T. He.** 2006, *Electrochemistry Communications*, Vol. 8, pp. 1671-1676.
74. **X. Yu, S. Ye.** 2007, *Journal of Power Sources*, Vol. 172, pp. 145-154.
75. **O.V. Cherstiouk, A.N. Simonov, N.S. Moseva, S.V. Cherepanova, P.A. Simonov, V.I. Zaikovskii, E.R. Savinova.** 2010, *Electrochimica Acta*, Vol. 55, pp. 8453-8460.
76. **E. Antolini.** 2009, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 88, pp. 1-24.
77. **M. Kim, J.-N. Park, H. Kim, S. Song, W.-H. Lee.** 2006, *Journal of Power Sources* , Vol. 163, pp. 93-97.

78. **L.R. Jordan, A.K. Shukla, T. Behrsing, N.R. Avery, B.C. Muddle, M. Forsyth.** 2000, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 30, pp. 641-646.
79. **X.L. Wang, H.M. Zhang, J.M. Zhang, H.F. Hu, Z.Q. Tian, J. Chen, H.X. Zhong, Y.M. Liang, B.M. Yi.** 2006, Electrochimica Acta, Vol. 51, pp. 4909-4915.
80. **F.J. Derbyshire, V.H.J. de Beer, G.M.K. Abotsi, A.W. Scaroni, J.M. Solar, D.J. Skrovanek.** 1986, Applied Catalysis, Vol. 27, pp. 117-131.
81. **M.A. Montes-Morán, D. Suárez, J.A. Menéndez, E. Fuente.** 2004, Carbon, Vol. 42, pp. 1219-1225.
82. **G.C. Torres, E.L. Jablonski, G.T. Baronetti, A.A. Castro, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, M.D. Blanco, M.A. Peña Jiménez, J.L.G. Fierro.** 1997, Applied Catalysis A, Vol. 161, pp. 213-226.
83. **A. Guerrero-Ruiz, P. Badenes, I. Rodrigo-Ramos.** 1998, Applied catalysis A, Vol. 173, pp. 313-321.
84. **S. Kim, S.-J. Park.** 2006, Journal of Power Sources, Vol. 159, pp. 42-45.
85. **S. Kim, S.-J. Park.** 2007, Electrochimica Acta, Vol. 52, pp. 3013-3021.
86. **M. Uchida, Y. Aoyama, M. Tanabe, N. Yanagihara, N. Eda, A. Ohta.** 1995, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 142, pp. 2572-2576.
87. **J. Wang, G. Yin, Y. Shao, S. Zhang, Z. Wang, Y. Gao.** 2007, Journal of Power Sources, Vol. 171, pp. 331-339.
88. **G.A. Gruver.** 1978, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 125, p. 1719.
89. **D.A. Stevens, J.R. Dahn.** 2005, Carbon, Vol. 43, pp. 179-188.
90. **Y. Takasu, T. Kawaguchi, W. Sugimoto, Y. Murakami.** 2003, Electrochimica Acta, Vol. 48, pp. 3861-3868.
91. **F. Su, X. Li, L. Lv, X.S. Zhao.** 2006, Carbon, Vol. 44, pp. 801-803.
92. **J. Ozaki, N. Endo, W. Ohizumi, K. Igarashi, N. Nakahara, A. Oya, S. Yoshida, T. Iizuka.** 1997, Carbon, Vol. 35, pp. 1031-1033.
93. **R.W. Pekala.** 1989, Journal of Materials Science, Vol. 24, pp. 3221-3227.
94. **C. Liang, Z. Li, S. Dai.** 2008, Angewandte Chemie International Edition, Vol. 47, pp. 3696-3717.
95. **P.M. Barata-Rodrigues, T.J. Mays, G.D. Moggridge.** 2003, Carbon, Vol. 41, pp. 2231-2246.
96. **S.J. Han, K. Sohn, T. Hyeon.** 2000, Chemistry Materials, Vol. 12, pp. 3337-3341.
97. **J. Lee, K. Sohn, T. Hyeon.** 2001, Journal of the American Chemical Society, Vol. 123, pp. 5146-5147.
98. **A.H. Lu, F. Schüth.** 2006, Advanced Materials, Vol. 18, pp. 1793-1805.
99. **C. Ducrot-Boisgontier.** *Synthèse directe et par nanomoulage de carbones à nanoporosité contrôlée.* 2009. Thèse.
100. **S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki.** 2000, Journal of the American Society, Vol. 122, pp. 10712-10713.
101. **L. Calvillo, M.J. Lázaro, E. García-Bordejé, R. Moliner, P.L. Cabot, I. Esparbé, E. Pastor, J.J. Quintana.** 2007, Journal of Power Sources, Vol. 169, pp. 59-64.
102. **J.S. Choi, W.S. Chung, H.Y. Ha, T.-H. Lim, I.-H. Oh, S.-A. Hong, H.-I. Lee.** 2006, Journal of Power Sources, Vol. 156, pp. 466-471.

103. **A.B. Fuentes, S. Alvarez.** 2004, *Carbon*, Vol. 42, pp. 3049-3055.
104. **L. Wang, S. Lin, K. Lin, C. Yin, D. Liang, Y. Di, P. Fan, D. Jiang, F.-S. Xiao.** 2005, *Microporous Mesoporous Materials*, Vol. 85, pp. 136-142.
105. **P. Delhaès, J.P. Issi, S. Bonnamy, P. Launois.** *Polymorphism and Structure of carbons.* 2006. *Lecture Notes in Physics*. Vol. 677, pp. 1-47.
106. **M.S. Dresselhaus, P. Avouris.** Introduction to Carbon Materials Research. *Carbon nanotubes, Topics in Applied Physics.* 2001, Vol. 80, pp. 1-9.
107. **R. Saito, M. Fugita, G. Dresselhaus.** 1992, *Applied Physic Letter*, Vol. 60, pp. 2204-2206.
108. **M. Carmo, V. Paganin, J. Rosolen, R. Gonzalez.** 2005, *Journal of Power Sources*, Vol. 142, pp. 169-176.
109. **J.L. Figueiredo, P. Serp.** *Carbon Materials for catalysis.* Hoboken : Wiley and Sons Inc., 2009. p. 326.
110. **T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan.** 1992, *Nature*, Vol. 358, p. 220.
111. **A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R.E. Smalley.** 1996, *Science*, Vol. 273, pp. 483-487.
112. **H. Dai, G. Dresselhaus, P. Avouris M.S. Dresselhaus.** *Carbon nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Application.* New York : Springer, 2001, p. 29.
113. **C. Kim, Y.J. Kim, Y.A. Kim, T. Yanagisawa, K.C. Park, M. Endo, M.S. Dresselhaus.** 2004, *Journal of Applied Physics*, Vol. 96, pp. 5903-5905.
114. **J. Prabhuram, T.S. Zhao, Z.K. Tang, R. Chen, Z.X. Liang.** 2006, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, pp. 5245-5252.
115. **C.K. Poh, S.H. Lim, H. Pan, J. Lin, J.Y. Lee.** 2008, *Journal of Power Sources*, Vol. 176, pp. 70-75.
116. **Y. Xing.** 2004, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 108, p. 19255.
117. **M.S. Saha, R. li, X. Sun.** 2008, *Journal of Power Sources*, Vol. 177, pp. 314-322.
118. **T. Maiyalagan, B. Viswanathan, U.V. Varadaraju.** 2005, *Electrochemistry Communications*, Vol. 7, pp. 905-912.
119. **T. Maiyalagan.** 2008, *Applied Catalysis B*, Vol. 80, p. 286.
120. **G. Wu, B.Q. Xu.** 2007, *Journal of Power Sources*, Vol. 174, pp. 148-158.
121. **C. Wang, M. Waje, X. Wang, J.M. Tang, R.C. Haddon, Y.Yan.** 2004, *Nano Letters*, Vol. 4, pp. 345-348.
122. **E. Bekyarova, M.E. Itkis, N. Cabrera, B. Zhao, A. Yu, J. Gao, R.C. Haddon.** 2005, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 127, pp. 5990-5995.
123. **B. Zhang, L.J. Chen, K.Y. Ge, Y.C. Guo, B.X. Peng.** 2005, *Chinese Chemical Letters*, Vol. 16, pp. 1531-1534.
124. **E. Yoo, T. Okada, T. Kizuka, J. Nakamura.** 2008, *Journal of Power Sources*, Vol. 180, pp. 221-226.
125. **B. Rajesh, K. Ravindranathan Thampi, J.M. Bonard, N. Xanthopoulos, H.J. Mathieu, B. Viswanathan.** 2003, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 107, pp. 2701-2708.
126. **X. Wang, W. Li, Z. Chen, M. Waje, Y. Yan.** 2006, *Journal of Power Sources*, Vol. 158, pp.

154-159.

127. **C. Moreno-Castilla, F.J. Madonado-Hódar.** 2005, Carbon, pp. 455-465.

128. **C.A. Bessel, K. Laubernds, N.M. Rodriguez, R.T.K. Baker.** 2001, Journal of Physical Chemistry B, Vol. 105, pp. 1115-1118.

129. **J. Pielaszek, B. Mierzwa, G. Medjadhi, J.F. Marêché, S. Puricelli, A. Celzard, G. Furdin.** 2005, Applied Catalysis A: General, Vol. 295, pp. 232-237.

130. **Z. Xie, T. Navessin, K. Shi, R. Chow, Q. Wang, D. Song, B. Andreaus, M. Eikerling, Z. Liu, S. Holdcroft.** 2005, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 152, pp. A1171-A1179.

131. **M. Carmo, T. Roepke, C. Roth, A.M. dos Santos, J.G.R. Poco, M. Linardi.** 2009, Journal of Power Sources, Vol. 191, pp. 330-337.

132. **G. Selvarani, A.K. Sahu, N.A. Choudhury, P. Sridhar, S. Pitchumani, A.K. Shukla.** 2007, Electrochimica Acta, Vol. 52, pp. 4871-4877.

133. **T.F. Hung, S.H. Liao, C.Y. Li, Y.W. Chen-Yang.** 2011, Journal of Power Sources, Vol. 196, pp. 126-132.

134. **H.K. Kim, W. Lee, D. Yoo.** 2007, Electrochimica Acta, Vol. 52, pp. 2620-2624.

135. **J.R. Lomeda, C.D. Doyle, D.V. Josynkin, W.-F. Hwang, J.M. Tour.** 2008, Journal of the American Chemical Society, Vol. 130 (48), pp. 16201-16206.

136. **J.L. Hudson, M.J. Casavant, J.M. Tour.** 2004, Journal of the American Chemical Society, Vol. 126, pp. 11158-11159.

137. **J.L. Stephenson, J.L. Hudson, S. Azad, J.M. Tour.** 2006, Chemistry of Materials, Vol. 18, pp. 374-377.

138. **C.Y. Du, T.S. Zhao, Z.X. Liang.** 2008, Journal of Power Sources, Vol. 176, pp. 9-15.

139. **D. Borah, S. Satokawa, S. Kato, T. Kojima.** 2008, Applied Surface Science, Vol. 254, pp. 3049-3056.

140. **G. Zhang, S. Sun, D. Yang, J.-P. Dodelet, E. Sacher.** 2008, Carbon, Vol. 46, pp. 196-205.

II. Chapitre 2 : Partie expérimentale

Ce chapitre abordera successivement les aspects suivants :

- La méthode d'élaboration d'un support carboné dérivé du graphite expansé suivie de la caractérisation de celui-ci.
- La description des méthodes de préparation de catalyseurs supportés. Ce paragraphe abordera d'une part la description des protocoles de synthèses utilisés et d'autre part celle des techniques de caractérisation.

1. Elaboration d'un support carboné à base de graphite expansé

Des travaux menés dans l'équipe ont porté sur l'élaboration de catalyseurs à base de carbure de molybdène supportés sur un matériau carboné dérivé du graphite expansé (1). A l'origine, ce matériau a été développé pour ses propriétés en hydrodésulfuration et en hydrodésazotation des fuels dans le cadre d'un contrat avec la société Total. Compte tenu des résultats obtenus dans l'équipe ainsi que des données prometteuses de la littérature sur l'utilisation du carbure de tungstène dans les piles à combustible, l'un des objectifs de ce travail a été de préparer un catalyseur à base de carbure de tungstène supporté sur ce dérivé du graphite expansé.

1.1 Le graphite expansé

1.1.1 Elaboration

La structure bidimensionnelle du graphite associée à ses propriétés électroniques particulières conduit à un concept de réactivité originale : l'intercalation. La faiblesse des liaisons interplanaires rend ainsi possible l'insertion d'atomes, d'ions ou de molécules dans le réseau graphitique. L'intercalat peut être soit accepteur d'électrons (halogénures métalliques, acide nitrique, acide sulfurique, ...), soit donneur d'électrons (métaux alcalins ou alliages métalliques, ...). Pour un intercalat donné un composé d'insertion du graphite (CIG) est défini par sa formule chimique, son stade s (nombre de plans de graphène séparant deux couches d'intercalat) et sa période d'identité (distance séparant deux couches successives d'intercalat) (2).

Lorsque l'intercalat est une espèce chimique volatile, l'élévation brutale de la température d'une paillette de CIG entraîne une expansion irréversible très importante, conséquence de la vaporisation spontanée de l'intercalat. Ce processus appelé « exfoliation » conduit à un matériau nommé graphite expansé (GE). Les particules de GE ont typiquement la forme d'accordéons, dont la

structure s'apparente à celle d'un réseau en nid d'abeilles déformé. La longueur de ces particules vermiculaires peut atteindre plusieurs dizaines ou centaines de fois l'épaisseur des paillettes de graphite initial. Ce phénomène d'exfoliation est connu depuis plus de cent ans.

L'acide nitrique et l'acide sulfurique sont les intercalats généralement utilisés dans l'industrie pour élaborer le graphite expansé (3). Or, ils se décomposent respectivement en oxydes d'azote et oxydes de soufre au cours du processus d'exfoliation. La réduction du soufre jusqu'à l'état élémentaire est également possible. Les rejets d'oxyde d'azote et de soufre entraînent une pollution de l'environnement et la présence de soufre résiduel dans le matériau exfolié est à l'origine d'un pouvoir corrosif éventuel. Ainsi, la quantité de soufre qui peut être critique pour certaines applications (microélectronique, industrie aérospatiale, automobile et nucléaire), limite l'utilisation du graphite expansé. Pour pallier à ce problème, il est nécessaire de remplacer le mélange nitro-sulfurique par des réactifs moins polluants comme les acides organiques. Cependant, l'insertion de tels acides ne se produit pas spontanément mais dans les conditions d'une synthèse électrochimique (4).

1.1.2 Utilisation

Le graphite expansé est utilisé dans une large gamme d'applications, en raison de ses propriétés intéressantes (5):

- Une faible masse volumique apparente (généralement voisine de $0,05 \text{ g.cm}^{-3}$).
- Une aptitude à être pressé sans liant.
- Une élasticité des feuillets pressés.
- Une anisotropie des propriétés électriques et thermiques des feuilles dérivées du graphite souple.
- Une aptitude à absorber les neutrons.
- Une aire spécifique supérieure à $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et une surface homogène constituée principalement de plans 001.

Le graphite expansé est utilisé essentiellement pressé sous forme de feuilles flexibles et élastiques présentant une haute stabilité thermique et chimique. La société Mersen les commercialise sous le nom de Papyex®. Elles sont utilisées dans les industries chimiques, nucléaires et mécaniques en tant que joints d'étanchéité résistants à haute température (joints de culasse pour les moteurs à explosion) ou cibles pour accélérateurs de particules (6).

Le graphite expansé obtenu à partir de composés ternaires graphite – FeCl₃ – NH₃ est utilisé pour l’extinction des feux de sodium et pour la protection de métaux liquides contre l’oxydation (7).

1.2 Elaboration de blocs de graphite expansé comprimé (GEC)

Le GE utilisé pour élaborer le support de catalyseur est commercialisé par la société Mersen. Il provient de l’exfoliation de graphite naturel inséré par de l’acide nitrique. Il est caractérisé par une grande pureté chimique et ne contient que 30 ppm de soufre. Sa surface est homogène, constituée en majorité de plans 00l. L’aire spécifique déterminée par volumétrie d’adsorption du krypton à 77 K est voisine de 40 m².g⁻¹.

Une masse prédéfinie de graphite expansé est introduite dans un tube de section carrée de deux centimètres de côté et d’un mètre de longueur, le dispositif expérimental d’un tel procédé est illustré sur la Figure II-1. Puis, le graphite est comprimé par un piston de même section que le tube. Des pavés de 4 cm³ (2 x 2 x 1 cm) sont finalement obtenus.

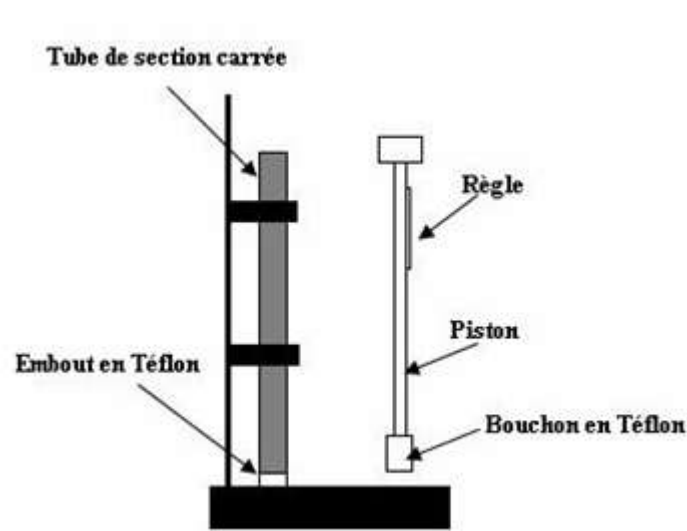


Figure II-1 : Schéma de principe du système de compression du graphite expansé

La masse volumique des blocs obtenus est de l’ordre de 0,2 g.cm⁻³. Malgré la valeur importante de leur porosité (91 %), les blocs présentent une tenue mécanique relativement élevée due à l’enchèvement des particules de graphite expansé.

1.3 Imprégnation des échantillons de graphite expansé comprimé (GEC)

L’objectif de ce travail préliminaire consiste à recouvrir la surface des paillettes de GE constituant le bloc de GEC d’une couche de coke activée d’épaisseur uniforme. Il s’agit donc de remplir la porosité du GEC par un polymère qui deviendra le précurseur du coke. L’alcool

furfurylique (Figure II-2), avec sa faible viscosité et son rendement en coke élevé lors de sa carbonisation, a été choisi.

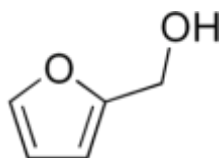


Figure II-2 : Formule de l'alcool furfurylique

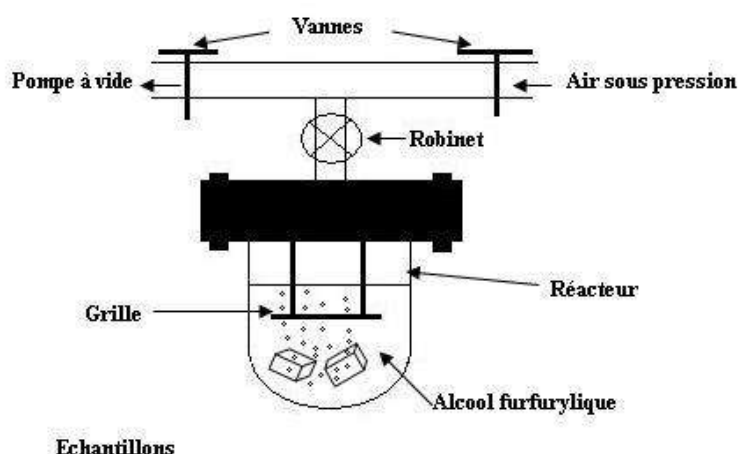


Figure II-3 : Schéma de principe du réacteur d'imprégnation

Le montage expérimental de l'imprégnation est présenté sur la Figure II-3. L'imprégnation est réalisée dans un réacteur fermé, rempli d'alcool furfurylique, dans lequel les blocs de GEC sont maintenus immergés par une grille. Les échantillons sont soumis à trois cycles successifs de vide-pression atmosphérique pendant une durée de trois heures environ.

1.4 Polymérisation de l'alcool furfurylique

La polymérisation de l'alcool furfurylique fait suite à l'étape d'imprégnation des échantillons. Elle s'effectue en milieu acide qui amorce le processus de polycondensation du monomère dont la réaction, complexe, a fait l'objet d'une publication récente (8). Les échantillons sont plongés dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 0,5 M pendant cinq heures.

Après l'étape de polymérisation, les échantillons sont séchés à l'air, à température ambiante, pendant une douzaine d'heures, puis chauffés dans une étuve programmable avec une montée lente en température (3°C/min), jusqu'à 120°C. Ce palier est maintenu 12 heures.

1.5 Pyrolyse des blocs imprégnés

La carbonisation est effectuée dans un four vertical, en réacteur ouvert et sous balayage d'azote. Le dispositif expérimental est présenté sur la Figure II-4. Ce traitement permet la transformation de l'alcool polyfurfurylique en coke et en matières volatiles, brûlées dans un brûleur à gaz. Le traitement de carbonisation n'affecte pas le graphite expansé, il aboutit à la formation d'une couche de coke dont l'épaisseur moyenne est voisine de 150 μm .

Un régulateur permet de fixer la température et de contrôler la vitesse de chauffe. De plus, un thermocouple placé au niveau des échantillons permet le suivi en continu de la température de réaction. Les blocs étudiés ont été traités à 500°C pendant une heure. Ce palier est atteint en appliquant une loi de montée en température de 3°C/min, une vitesse de chauffe plus élevée risquant de fragiliser, voire fissurer les blocs de GE. Pour limiter ce phénomène, une légère contrainte mécanique est assurée par le poids d'un morceau de brique réfractaire posée sur l'assemblage de blocs à pyrolyser.

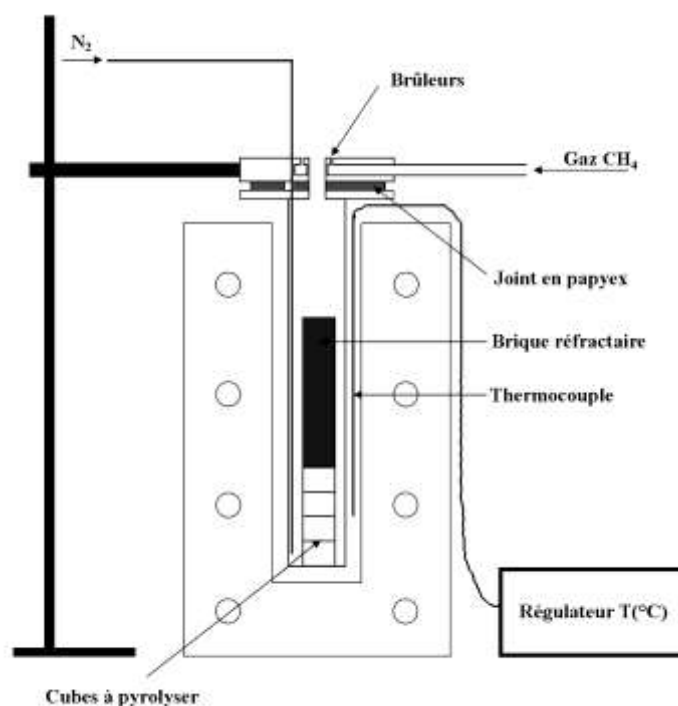


Figure II-4 : Schéma du montage de pyrolyse des blocs

1.6 Activation des blocs imprégnés et pyrolysés

Il s'agit de la dernière étape du processus de fabrication des blocs. Elle est réalisée dans un four d'activation (Figure II-5). Les blocs sont déposés dans une nacelle en silice, puis portés à 800°C sous flux d'azote. Lorsque cette température est atteinte une pompe doseuse envoie un débit d'eau de 0,4 mL.min⁻¹ qui est instantanément vaporisée. La vapeur d'eau formée est entraînée par le gaz porteur (azote) vers l'échantillon. La vapeur d'eau oxyde sélectivement la couche de coke. La méthode permet de contrôler la porosité du coke en brûlant sélectivement une certaine proportion du matériau, le graphite support étant peu affecté par le traitement oxydant.

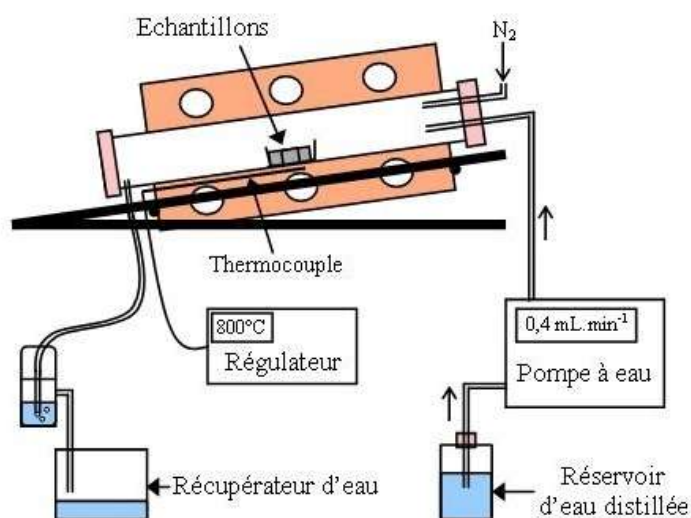


Figure II-5 : Schéma du dispositif d'activation

Le pourcentage d'activation ou « burn-off » d'un échantillon est obtenu par la relation :

$$A (\%) = \frac{m_f - m_a}{m_f - m_0} \times 100$$

Avec :

A : pourcentage d'activation

m_f : masse après carbonisation

m_a : masse après activation

m_0 : masse initiale du bloc

Le support carboné dérivé du GE utilisé dans la suite de ce travail a été obtenu par broyage mécanique des blocs. Après broyage, la coupe granulométrique $\Phi < 100 \mu\text{m}$ a été retenue pour préparer tous les matériaux chargés de catalyseur.

1.7 Analyses chimiques

Toutes les analyses élémentaires présentées dans ce mémoire ont été réalisées au service Central d'Analyse du CNRS (Solaize). Le support carboné utilisé possède peu de fonctions oxygénées de surface. Après activation, le support est relativement pur et contient une quantité d'impuretés minérales très faible. L'analyse élémentaire donne la composition massique centésimale suivante : 98,4% de carbone, 0,54% d'hydrogène et 0,57% d'oxygène.

1.8 Propriétés texturales du support dérivé du graphite expansé

Les propriétés de ce support ont été largement étudiées au sein du laboratoire. Sa surface spécifique en fonction du burn-off, sa texture poreuse (9), son élasticité, sa conductivité électronique (10) ont fait l'objet de plusieurs publications.

La masse volumique finale du support ne dépasse pas $0,3 \text{ g.cm}^{-3}$. Le taux de burn-off de 60% a été sélectionné afin d'utiliser un support alliant surface BET relativement élevée et volume microporeux relativement faible. En effet, un taux de burn-off plus bas augmente à la fois le volume microporeux et la surface BET, tandis qu'une activation plus importante entraîne une diminution dramatique de la surface spécifique.

1.8.1 Généralités sur l'adsorption

Le phénomène de physisorption résulte de forces de type Van der Waals et peut se décomposer en plusieurs étapes (11). L'adsorption est en elle-même une étape de transfert de matière rapide : le site d'adsorption demande une certaine énergie de rétention, caractéristique du réseau poreux et de la nature de l'adsorbat. Lorsque l'adsorption est terminée, les molécules adsorbées sont à l'état d'équilibre et la pression partielle des composés dans la phase gazeuse ainsi que leur concentration à la surface de la phase solide n'évoluent plus.

Ainsi, pour un couple adsorbat (gazeux)/adsorbant donné, la quantité de gaz adsorbé n sur la surface du solide est fonction de la masse et de la surface de l'adsorbant, de la pression P , de la température T , de la nature du gaz. Lorsque la température est maintenue constante, la quantité de gaz adsorbé à l'équilibre est uniquement fonction de la pression. L'isotherme d'adsorption est donc la représentation graphique de la quantité adsorbée en fonction de la pression d'équilibre (ou de la pression relative P/P_0 , où P_0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température d'adsorption). Elle peut présenter différentes formes (12) (13) (Figure II-6), classées selon six groupes, caractéristiques de la texture poreuse de l'adsorbant et de la nature de l'adsorbat.

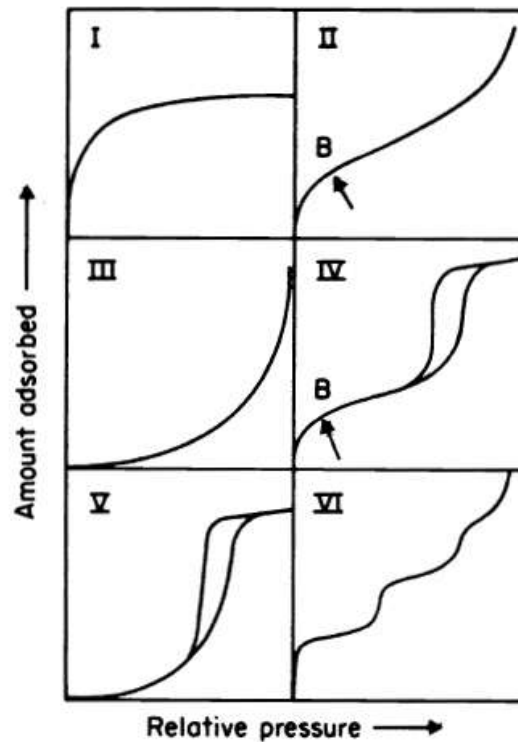


Figure II-6 : Classification des isothermes d'adsorption (12) (13)

Les isothermes de type I sont caractéristiques d'un matériau microporeux dont le remplissage des pores a lieu aux faibles pressions relatives.

Les isothermes de type II sont observées pour des solides non poreux ou macroporeux (taille de pores supérieure à 50 nm). Elles sont caractéristiques d'une adsorption multimoléculaire.

Les isothermes de type III sont caractéristiques d'une très faible interaction entre l'adsorbant et l'adsorbant (plus faible que l'interaction adsorbant-adsorbant) et d'une adsorption coopérative (adsorption facilitée grâce à l'interaction adsorbant-adsorbant).

Les isothermes de type IV sont du même type que les isothermes du type II. La principale différence est qu'au lieu d'arriver de manière quasi-asymptotique à $P/P_0=1$, elles se terminent presque horizontalement. Par ailleurs lors de la désorption une boucle d'hystérèse est observée. Elles sont caractéristiques de matériau ayant une forte proportion de mésopores.

Les isothermes de type V sont caractéristiques d'une très faible interaction adsorbant-adsorbant et d'un matériau mésoporeux.

Les isothermes à marche de type VI présentent une succession de plateaux traduisant la formation de couches d'adsorbant sur une surface homogène. Un cas très connu concerne les isothermes d'adsorption du krypton à 77 K sur la surface du GE constituée essentiellement de plans 001.

1.8.2 Texture poreuse et surface spécifique du support

La détermination de la surface spécifique et la caractérisation de la texture poreuse du matériau activé ont été réalisées par physisorption du dioxyde de carbone et du benzène par technique gravimétrique d'adsorption à 298 K en collaboration avec le Dr. Andrej Albiniak de l'Université Technique de Wrocław en Pologne. Par ailleurs, des mesures de volumétrie d'adsorption du diazote à 77 K ont été effectuées avec un appareil Micromeritics ASAP 2020.

L'exploitation des isothermes d'adsorption de ces trois espèces permet d'évaluer la texture poreuse. Contrairement au benzène et au diazote, le dioxyde de carbone, caractérisé par une forte pression de vapeur saturante et une faible surface d'encombrement, permet la quantification de la microporosité mais aussi de l'ultramicroporosité (diamètre des pores inférieur à 0,4 nm). Le volume total microporeux est déterminé à l'aide de l'équation de Dubinin-Raduskevitch (14) appliquée à l'isotherme de CO₂, sur une gamme de pressions comprises entre 0 et 700 Torr :

$$\theta = \frac{W}{W_0} = \exp\left[-\left(\frac{A}{\beta E_0}\right)^2\right]$$

Où θ représente le degré de remplissage de la porosité, W (cm³/g) est le volume adsorbé, W_0 (cm³/g) est le volume microporeux total et E_0 (J/mol) est l'énergie d'adsorption caractéristique du solide.

Les pores accessibles au benzène ont, quant à eux, une taille comprise entre 0,4 et 50 nm. Le volume total des pores ou volume de Gurvitsch est déterminé à partir de la quantité de benzène adsorbée à la pression relative P/P_0 égale à 0,96 (15) : à cette pression, tous les micropores et tous les mésopores sont considérés comme saturés. Ainsi, le volume total correspond à la somme du volume des micropores accessibles au benzène et du volume mésoporeux. Le Tableau II-1 rassemble quelques caractéristiques physico-chimiques des 3 molécules sondes utilisées dans ce travail.

Tableau II-1 : Caractéristiques physico-chimiques du dioxyde de carbone et du benzène.

	CO ₂	C ₆ H ₆	N ₂
Densité en phase liquide	1,038	0,873	0,808
Masse molaire (g.mol⁻¹)	44,0	78,1	28,0
Volume molaire (cm³.mmol⁻¹)	0,0424	0,0894	0,02406
Surface d'une molécule σ (nm²)	0,185	0,410	0,162
Coefficient d'affinité β	0,4	1,0	0,35
Pression de vapeur saturante (Torr)	48435	95	759

La mésoporosité peut être calculée à partir de l'isotherme de désorption du benzène, dans le domaine des pressions relatives P/P_0 comprises entre 0,175 et 0,96 en appliquant la théorie de Kelvin (12), développée à partir du principe de condensation capillaire. L'équation de Kelvin s'écrit :

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{2 \gamma V_a}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

Où γ est la tension superficielle du gaz, V_a est le volume molaire du liquide (m³.mol⁻¹), R la constante des gaz parfaits (8,31 J.mol⁻¹.K⁻¹) et T la température d'adsorption (K), r_1 et r_2 les rayons définissant la courbure à l'interface liquide/gaz.

Ce calcul nécessite d'établir l'hypothèse selon laquelle tous les pores sont identiques et sont sous forme de fentes. La présence d'un ménisque liquide à l'intérieur des mésopores influence fortement l'adsorption et la désorption ; les mésopores sont alors assimilables à des capillaires se vidant lors de la désorption à des pressions relatives inférieures à celles requises lors du remplissage du capillaire ce qui conduit à la présence d'une hystérèse aux pressions relatives élevées sur l'isotherme. Le volume microporeux accessible au benzène est alors la différence de ce volume mésoporeux et du volume total des pores.

L'isotherme d'adsorption de N₂ à 77 K permet de déterminer la surface (Figure II-7), en appliquant le modèle BET (16) pour des pressions relatives P/P_0 comprises entre 0,05 et 0,35. Le

volume de la monocouche V_{mono} est déterminé par la pente de la droite de la transformée BET entre 0,05 et 0,35. La surface spécifique S du matériau peut alors être calculée à partir de :

$$S = \frac{V_{\text{mono}} \times N_a \times \sigma}{V_m}$$

Où N_a est le nombre d'Avogadro, V_m le volume occupé par une mole d'azote dans les conditions TPN et σ la section d'encombrement de la molécule de diazote (estimée à 0,162 nm²).

Les données présentées dans le Tableau II-2 ont été déterminées pour un support ayant subi une activation avec un taux de burn-off de 60%. La porosité développée par la couche d'alcool polyfurfurylique carbonisée et activée est essentiellement constituée de micropores. Cette microporosité, développée par l'activation de la couche de coke, est une microporosité de surface. Puisque la couche de coke déposée est mince et que le bloc de GEC est très poreux, l'intégralité de la microporosité est directement accessible aux réactifs. Cette caractéristique présente un intérêt non négligeable dans le domaine des piles, les gaz pouvant atteindre très facilement les sites catalytiques.

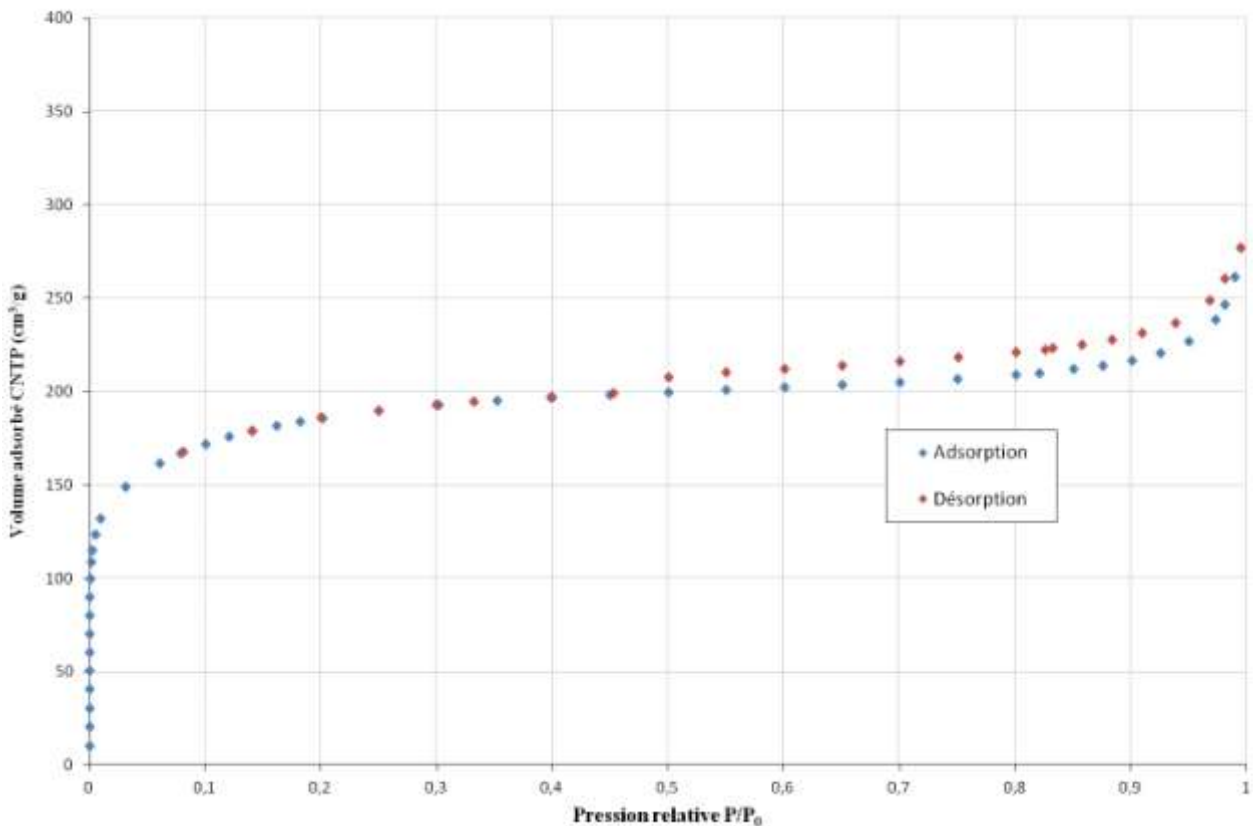


Figure II-7 : Isotherme d'adsorption-désorption de N₂ sur le support dérivé du graphite expansé à 77 K

Tableau II-2 : Texture poreuse du support carboné activé à un taux de burn-off de 60% (volume poreux total obtenu par adsorption de benzène, volume microporeux mesuré par adsorption de CO₂)

S_{spé} (m².g⁻¹) (adsorption de N₂)	V_{total} (cm³.g⁻¹)	V_{micro} (cm³.g⁻¹)	V_{meso} (cm³.g⁻¹)				
		<i>0,4 – 2 nm</i>	<i>2 – 3 nm</i>	<i>3 – 5 nm</i>	<i>5 -10 nm</i>	<i>10 – 50 nm</i>	<i>Total meso</i>
585	0,267	0,211	0,017	0,010	0,016	0,013	0,056

1.9 Comparaison avec le Vulcan[®]

Nous avons vu dans le chapitre précédent (cf. chapitre I) que le Vulcan[®] est utilisé communément comme support de catalyseur dans la PEMFC. Par conséquent, il est intéressant de comparer les principales caractéristiques de notre support carboné avec celles du Vulcan[®]. Ses valeurs sont reportées dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 : Comparaison du Vulcan[®] et du support carboné (GEC) (S_{spé} et V_{micro} mesurés par adsorption de N₂) (10), (17)

	Support carboné (GEC)	Vulcan[®] XC-72 R
S_{spé} (m².g⁻¹)	585	210
V_{micro} (cm³.g⁻¹)	0,211	0,038
Impuretés minérales	Négligeable	Soufre (0,9 %)
Conductivité électronique (S.cm⁻¹)	> 30	4,0

L'aire spécifique du nouveau support carboné déduite de l'isotherme d'adsorption du diazote à 77 K (Figure II-7) est plus importante que celle du Vulcan[®] (Figure II-8). Il est cinq fois plus microporeux que le Vulcan[®], mais sa texture poreuse est très accessible. Le support est plus propre (moins d'impuretés minérales ce qui permettrait d'éviter la pollution du catalyseur par le soufre). La présence du squelette de graphite permet d'obtenir une meilleure conductivité électronique pour le GEC. L'amélioration de la conductivité électronique ainsi que l'absence d'impuretés font du GEC un support prometteur des catalyseurs de la pile à combustible.

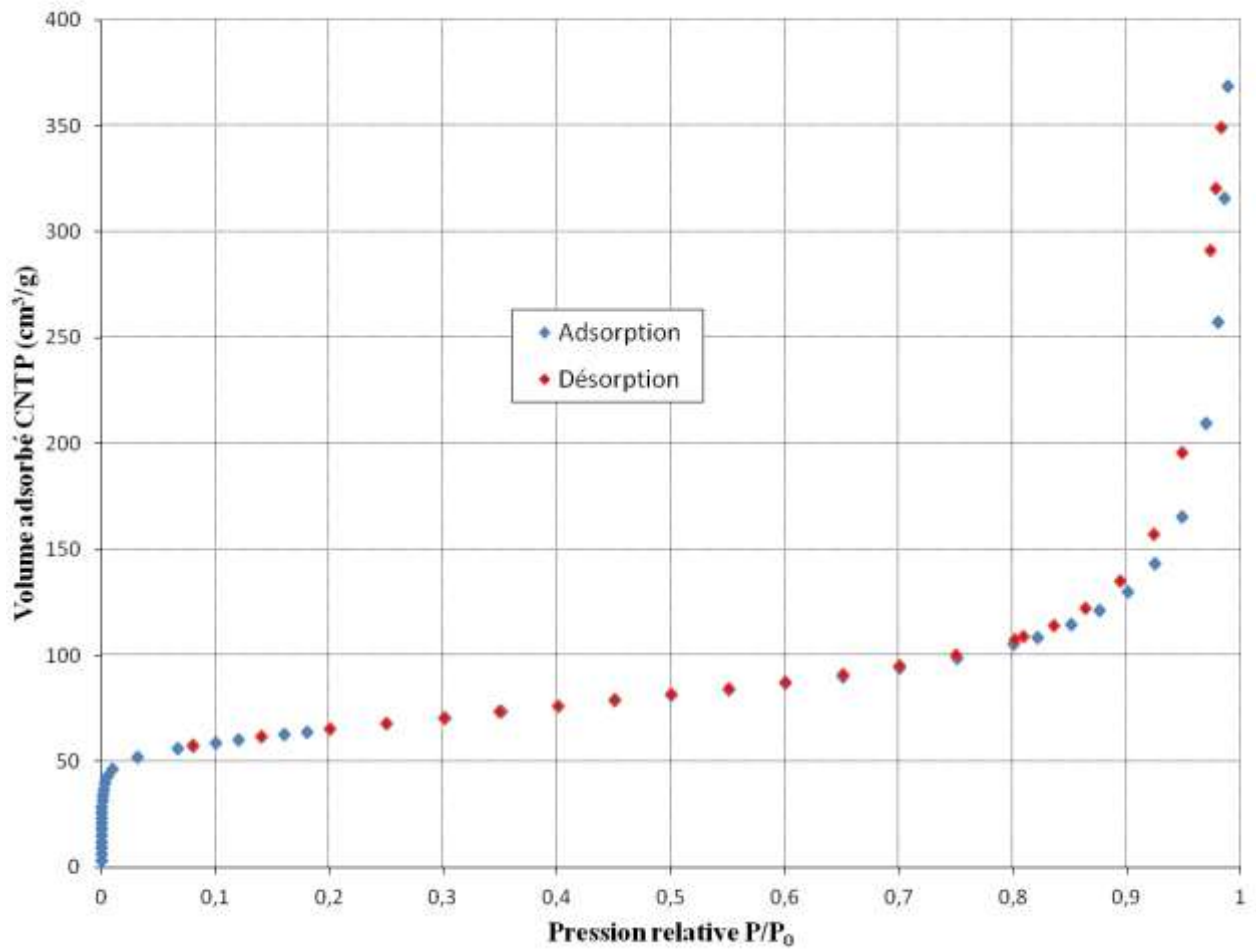


Figure II-8 : Isotherme d'adsorption-désorption de N₂ sur le Vulcan® à 77 K

Les images obtenues en microscopie électronique permettent également de mettre en évidence les différences morphologiques entre le Vulcan® et le GEC (Figure II-9).

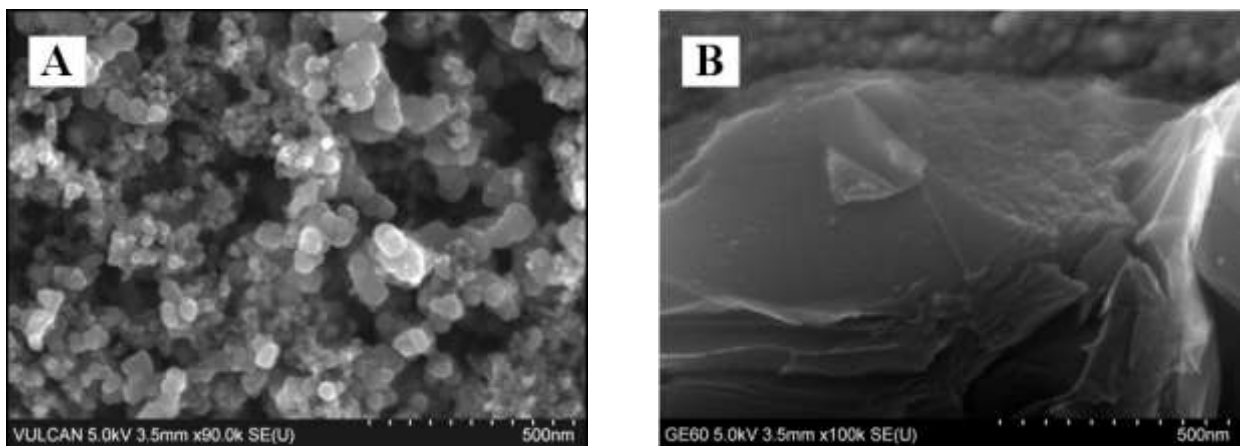


Figure II-9 : Images en microscopie électronique à balayage de (A) Vulcan® et (B) de GEC

Le Vulcan[®] est formé de petites particules de 50 nm de diamètre environ agglomérées, tandis que le GEC est composé d'un squelette de graphite sur lequel est déposée une couche de coke (Figure II-9 B).

2. Elaboration de catalyseurs supportés

L'objectif est de préparer deux familles de catalyseurs supportés :

- des nanoparticules de tungstène, de carbures de tungstène et de nitrures de tungstène.
- des mixtes platine-carbures de tungstène

Afin d'obtenir des particules de taille nanométrique dispersées sur le support, l'élaboration doit être effectuée à « basse » température pour limiter le phénomène de coalescence, ce qui n'est possible qu'en travaillant en solution, par exemple en milieu visqueux pour limiter la diffusion des ions, ou en utilisant des précurseurs volatils.

Dans le cadre de cette étude, un précurseur chloré a été utilisé, l'hexachlorure de tungstène WCl_6 . Des travaux menés précédemment au laboratoire avaient en effet révélé que $MoCl_5$ était un excellent précurseur pour la formation de nanoparticules de Mo_2C α (de variété hexagonale) déposées sur ce même support carboné (18). Des résultats plus récents ont montré qu'il était également possible d'obtenir des nanoparticules de carbures de tungstène en déposant WCl_6 puis en le réduisant et en le carburant *in situ* (19).

2.1 Imprégnation en phase vapeur

Le support carboné préparé au laboratoire est dans un premier temps broyé et tamisé à une granulométrie inférieure à 100 μm . L'imprégnation en phase vapeur nécessite un pré-traitement du support qui est préalablement dégazé sous vide dynamique secondaire ($10^{-4} - 10^{-5}$ mbar) à 400°C pendant une nuit.

La réaction d'imprégnation est réalisée dans un réacteur bitherme dont le montage expérimental est présenté sur la Figure II-10. Après dégazage, une quantité contrôlée de chlorure de tungstène est introduite sous atmosphère inerte (azote Alphagaz 2) dans la deuxième partie du réacteur (tube en verre pyrex), de manière à préparer des matériaux chargés à 20 % massique de métal. La manipulation doit être effectuée sous atmosphère anhydre, le chlorure étant très sensible à l'humidité : en effet, le composé noir s'hydrolyse et devient orangé, puis jaune en contact avec l'eau. Le tube est ensuite mis sous vide avant introduction du dichlore gazeux (0,5 bar à température ambiante, soit un peu plus d'un bar à 400°C) par l'intermédiaire d'une station de chlore équipée

d'une pompe à vide à sorption (charbon actif refroidi par de l'azote liquide). Une jauge de Pirani à fil de tantale résistant au chlore permet de mesurer le vide obtenu tandis qu'une jauge à membrane de verre fin permet d'estimer la pression. Le dichlore gazeux est directement piégé à l'azote liquide dans le tube à deux boules. Le tube est alors scellé puis introduit dans un four bitherme tournant dans lequel est maintenu un gradient de température de 5°C. Le support carboné est introduit dans la partie « chaude » du four (400°C), tandis que le chlorure est dans la partie « froide » à 395°C, température à laquelle il est gazeux.

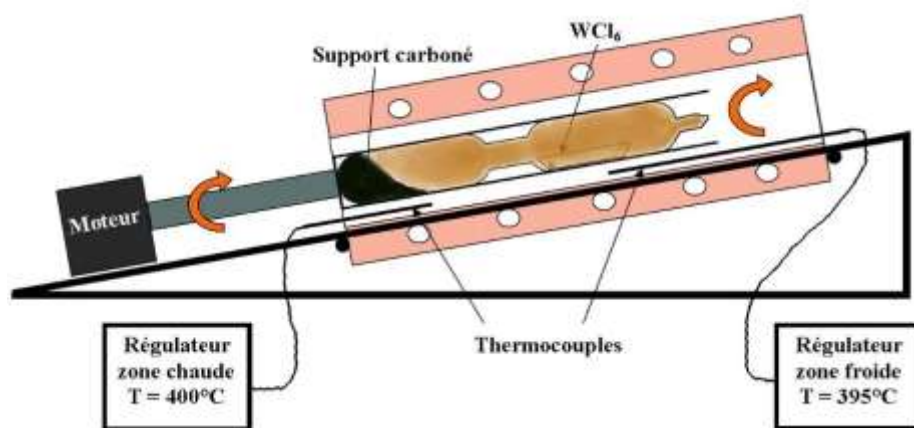
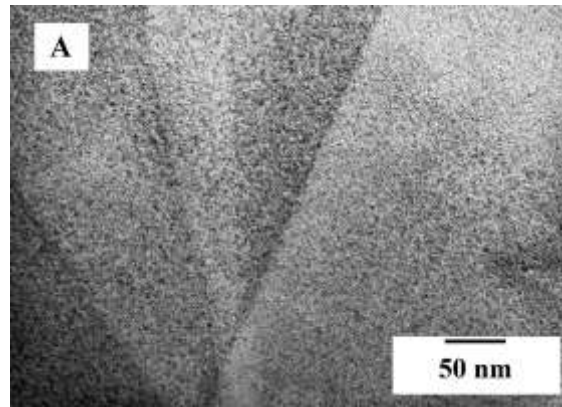


Figure II-10 : Schéma de principe de l'imprégnation en four bitherme

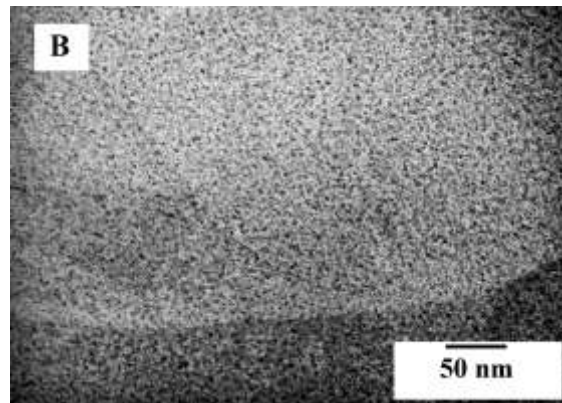
La réaction d'imprégnation est réalisée pendant cinq jours. L'échantillon imprégné, qui ne doit pas être exposé à l'air, est ensuite récupéré en sac à gants et transféré dans le four de réduction/carburation.

Une étude succincte a été réalisée sur l'influence de la température de dégazage. Si le dégazage est effectué à des températures inférieures à 350°C, la microscopie électronique en transmission révèle une hétérogénéité du dépôt obtenu (Figure II-11). Des particules de plus grosses tailles sont présentes à côté de particules plus fines. Ce phénomène est certainement lié à une déshydratation du support insuffisante, l'halogénure s'hydrolysant assez facilement. Par ailleurs certaines fonctions de surface, comme les acides carboxyliques, encore présentes après un dégazage à une température inférieure à 350°C pourraient engendrer la formation de clusters ayant une activité catalytique très réduite. A 400°C, seules les fonctions de type phénol et carbonyle persistent mais n'ont que peu d'influence sur l'homogénéité du dépôt.

400°C



350°C



300°C

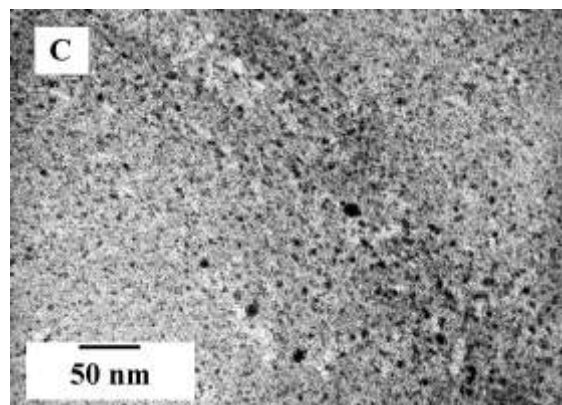


Figure II-11 : Images en Microscopie Electronique en Transmission des échantillons dégazés à : (A) 400°C, (B) 350°C et (C) 300°C.

2.2 Réduction-carburation

Deux méthodes ont été testées :

- la première en utilisant de l'hydrogène pur pour l'étape de réduction ;
- la seconde en travaillant en présence d'un gaz plus performant en carburation et constitué d'un mélange d'hydrogène et de méthane.

2.2.1. Réduction

Après imprégnation, le produit obtenu est récupéré dans l'atmosphère anhydre d'un sac à gants puis transféré dans un autre réacteur. Il est ensuite chauffé sous hydrogène pur avec une loi de chauffe qui comprend trois phases (Figure II-12) :

- Une phase de montée en température à raison de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ depuis la température ambiante jusqu'à la température choisie (T_a) ;
- Un palier de température de 2 heures, pendant lequel le matériau est maintenu à T_a ;
- Une phase de refroidissement depuis T_a jusqu'à la température ambiante suivie de la passivation des nanoparticules par les quelques ppm d' O_2 présents dans l'argon U.

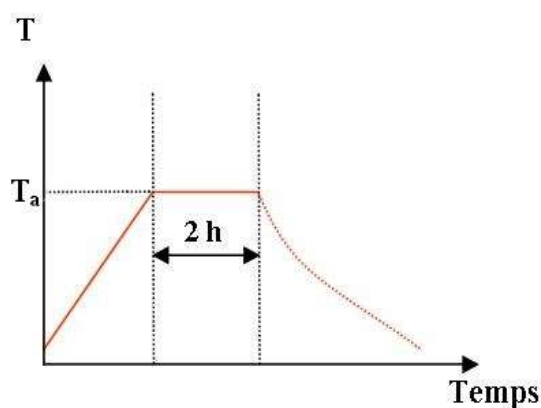


Figure II-12 : Loi de chauffe

La température de palier T_a varie entre 350 et 800°C . Les produits élaborés ont ensuite été caractérisés par diverses techniques (analyse élémentaire, diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission). Ces méthodes seront rapidement décrites dans le paragraphe 3 de ce chapitre.

2.2.2. Carburation

Les résultats présentés dans la thèse de S. Puricelli sur la carburation sous flux d'hydrogène d'un charbon actif imprégné par MoCl_5 ont révélé la possibilité de former du carbure de molybdène (Mo_2C hexagonal) par simple traitement sous hydrogène à 700°C . En s'appuyant sur ces résultats, la carburation du tungstène en utilisant uniquement l'hydrogène pur a d'abord été étudiée (19). La carburation se fait *in situ*, l'agent carburant provenant du méthane natif issu de la réaction entre le carbone et le dihydrogène diffusant dans la matrice carbonée. Néanmoins les résultats préliminaires ont montré qu'une température de plus de 950°C était nécessaire pour obtenir un mélange de nanoparticules de carbures $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ et WC coalescées : en effet, le gaz n'est pas assez carburant et la température très élevée engendre un phénomène de frittage des nanoparticules.

Pour augmenter le pouvoir carburant du gaz, une quantité contrôlée de méthane a été ajoutée. Le choix du gaz carburant est guidé par plusieurs raisons. D'une part, le méthane est plus facilement manipulable que l'acétylène ou l'éthylène. D'autre part, il est le plus stable des hydrocarbures et peut être envoyé dans le mélange dès la température ambiante puisqu'il ne joue *a priori* aucun rôle pendant l'étape de réduction. De plus, il est moins susceptible de craquer que l'acétylène ou l'éthylène.

Des mélanges gazeux H_2/CH_4 aux teneurs croissantes en méthane, 10, 15, 20% volumique ont été utilisés à différentes températures pendant deux heures (Tableau II-4). Les produits résultants de ces traitements ont été caractérisés par diverses techniques (analyse élémentaire, diffraction des rayons X et microscopie électronique).

Tableau II-4 : Conditions expérimentales (composition du gaz carburant, température de palier T_a) pour l'élaboration du carbure de tungstène

Composition du gaz de carburation H_2/CH_4 (% volumique)	Températures de palier T_a (°C)
90/10	850-900-950-1000
85/15	800-900
80/20	850-950

2.3 Elaboration des nitrures de tungstène

Dans le cas de l'élaboration des nitrures de tungstène, la nitruration du précurseur chloré s'effectue en deux étapes dans un réacteur ouvert.

- Le dihydrogène est introduit en tant que gaz réducteur, tandis que le matériau est porté à 600°C en maintenant une vitesse de chauffe à 1°C/min.
- A partir de 600°C, le flux de dihydrogène est remplacé par un flux d'ammoniac gazeux (NH_3) et le matériau est porté à une température comprise entre 700 et 850°C avec une montée en température de 1°C/min. Lorsque la température de palier est atteinte, deux protocoles ont été appliqués :
 - o maintien de la température finale pendant 2h, puis refroidissement jusqu'à la température ambiante ;
 - o arrêt du four et refroidissement jusqu'à la température ambiante sans palier de température.

Puis dans chaque cas, passivation par les quelques ppm d'oxygène contenus dans l'Argon U.

2.4 Elaboration de catalyseurs mixtes platine-carbures de tungstène

Parallèlement au dépôt de nanoparticules dérivées du tungstène, des catalyseurs mixtes platine-carbures de tungstène ont été préparés. Pour cela, trois méthodes d'élaboration ont été employées :

- un dépôt de platine par voie humide sur un support sur lequel le carbure de tungstène a préalablement été déposé ;
- un dépôt simultané en phase gazeuse de précurseurs à base de platine et de tungstène sur le support ;
- un dépôt successif en phase gazeuse des précurseurs de platine et de tungstène.

2.4.1 Dépôt de platine par voie humide

Le carbure de tungstène est préalablement déposé sur le support carboné en utilisant la méthode précédemment décrite. Le gaz carburant contient 10 % de méthane et la température de palier est de 975°C. Le platine est ensuite déposé par voie humide en adaptant un protocole expérimental décrit par Guha *et al* (20). C'est la technique la plus couramment employée. Il s'agit d'une méthode par colloïdes en milieu glycol.

Le support est dispersé dans un milieu glycol, puis une solution d'acide chloroplatinique est ajoutée goutte-à-goutte pendant 4h, permettant à l'acide de s'adsorber sur le support. De la soude est ensuite ajoutée afin d'augmenter le pH jusqu'à une valeur de 11. La suspension est alors chauffée, et le glycol réduit l'ion platinique pour former une dispersion de nanoparticules de platine.

Cette technique de dépôt s'est révélée peu efficace. En effet, les analyses élémentaires des produits finaux montrent d'une part une diminution de la quantité de tungstène (6% massique au lieu des 20% initialement introduits), certainement liée à un phénomène de corrosion, et d'autre part une teneur en platine faible (2% seulement au lieu des 8% attendus).

2.4.2 Dépôt simultané de $PtCl_4$ et de WCl_6

Des précurseurs chlorés (le tétrachlorure de platine $PtCl_4$ et l'hexachlorure de platine WCl_6) sont déposés sur le support carboné avant d'être réduits et/ou carburés.

Comme dans le cas de l'imprégnation par WCl_6 seul, le support carboné est placé à une extrémité d'un tube à deux boules et dégazé à 400°C. Une nacelle contenant les précurseurs (5 % massique de platine et 20% massique de tungstène) est ajoutée dans l'autre partie du tube, puis le chlore gazeux (1 bar à 400°C) est introduit dans le tube qui est ensuite scellé. Le réacteur est alors introduit dans un four bitherme tournant : le support carboné est introduit dans la partie chaude du four (400°C) tandis que les précurseurs sont dans la partie froide du four (395°C). La phase d'imprégnation dure cinq jours.

Le produit intermédiaire est ensuite récupéré, puis réduit et carburé à 900°C par un mélange gazeux H_2/CH_4 (80/20). Le produit final est passivé par quelques ppm d' O_2 contenu dans de l'argon U. Les premières tentatives de dépôt ont révélé l'absence de platine sur le support carboné. En effet, le précurseur de platine semble être moins stable que celui du tungstène et se décompose dans le réacteur (présence de platine sur les parois du tube). Les deux métaux ne peuvent être déposés simultanément. En raison de la stabilité différente de leurs halogénures, ils devront donc être déposés successivement.

2.4.3 Dépôt successif de PtCl_4 et de WCl_6

Le dépôt de platine par transport en phase vapeur du chlorure correspondant a déjà été décrit (21). Sur la base de ces données, les expériences ont été réalisées avec une pression de Cl_2 de 3 bar à la température maximale de travail (comprise entre 350 et 500°C), pendant une durée de 5 à 14 jours.

Deux expériences ont été effectuées dans les conditions suivantes (Figure II-13) :

- un dépôt de WCl_6 , carburé ensuite par un mélange H_2/CH_4 (85/15) à 900°C, suivi d'un dépôt en phase vapeur de PtCl_4 à 450°C réduit à 350°C par un flux de H_2 ;
- un dépôt en phase vapeur de PtCl_4 à 450 et 500°C puis un dépôt de WCl_6 , suivis d'une réduction et d'une carburation par un mélange H_2/CH_4 (85/15) à 900°C.

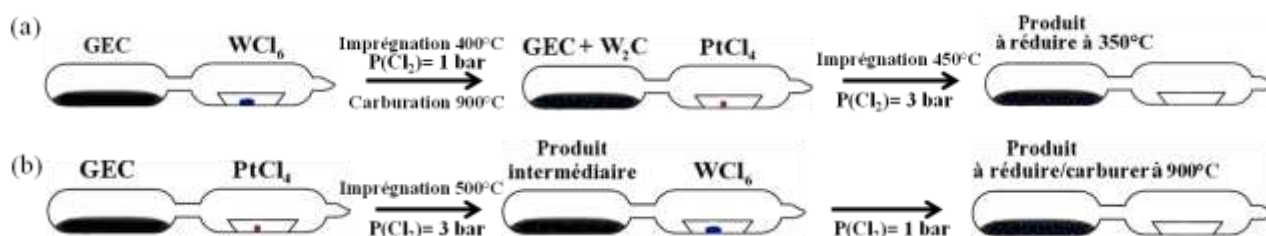


Figure II-13 : Schéma expérimental d'élaboration des mixtes platine-carbure de tungstène

3. Techniques de caractérisation des matériaux

3.1 L'analyse élémentaire

L'ensemble des matériaux obtenus a été caractérisé par analyse élémentaire par le Service Central d'Analyse du CNRS (Solaize).

3.2 La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été effectuée par le centre de compétence X-Gamma de l'Institut Jean Lamour. Les échantillons en poudre sont introduits dans un capillaire (verre de Lindemann) de 1,5 mm de diamètre. Les diffractogrammes de poudre ont été enregistrés sur deux appareils différents :

- un diffractomètre XPert MPD (Panalytical AXS) utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 0,15418$ nm) avec un goniomètre de 240 mm de rayon. Le détecteur est un X'Ceator.
- Un diffractomètre à géométrie Bragg-Brentano $\theta/2\theta$, utilisant la radiation $K\alpha_1$ du molybdène (λ

= 0,070926 nm) avec un monochromateur en quartz courbe associé à un détecteur de position d'ouverture angulaire de 120°.

Les diffractogrammes ont été exploités à l'aide du logiciel DIFFRACPLUS EVA® 9.0. Le logiciel Topas (Bruker XAS) a été utilisé pour déterminer la taille des cristallites lorsque les raies de diffraction sont fines. Ce logiciel permet de modéliser la fonction associée au diffractogramme en convoluant la fonction de Lorentz avec celle de Gauss. L'avantage de cette modélisation est qu'elle prend en compte la contribution à l'élargissement due à l'instrument. Cette méthode présente cependant quelques inconvénients. Elle ne permet pas de discriminer l'élargissement des pics de diffraction dû à la taille des cristallites et l'élargissement dû aux défauts des cristallites. De même, la distribution en taille de particules est considérée comme étroite et homogène, ce qui n'est pas nécessairement le cas de chaque échantillon. Enfin, les informations obtenues ne sont valables qu'en l'absence d'anisotropie de taille ou de contrainte.

La microscopie électronique en transmission reste donc indispensable pour compléter la caractérisation de ces matériaux.

3.3 La microscopie électronique en transmission (MET)

Les observations au microscope électronique en transmission ont été effectuées en collaboration avec le Dr Jaafar Ghanbaja du Service Commun de Microscopies Electroniques et Microanalyses X (SCMEM) de l'université de Lorraine sur un microscope électronique en transmission Philips CM20 (200 kV). Une faible quantité de poudre d'échantillon est dispersée dans de l'éthanol par des ultrasons. Une goutte de la suspension ainsi obtenue est déposée sur une grille de cuivre puis séchée à l'air. La grille est alors posée sur un porte-échantillon simple tilt qui est introduit dans la colonne du microscope. Le microscope utilisé est couplé à un spectromètre à dispersion de longueur d'onde (EDS) permettant d'analyser la composition locale des échantillons.

3.4 Tests en demi-pile

3.4.1 Protocoles utilisés pour caractériser les échantillons

Les protocoles de préparation et de caractérisation des échantillons sont directement adaptés des protocoles utilisés au sein du CEA-LITEN de Grenoble. Cette technique de caractérisation est courante dans le domaine des piles à combustible, car elle permet de tester rapidement et en première approche les propriétés catalytiques des matériaux.

3.4.2 Le système en demi-pile

Principe de fonctionnement

La demi-pile est un système électrochimique permettant de tracer des cycles voltampérométriques et de caractériser un assemblage membrane-électrode (AME) constitué du catalyseur déposé sur une couche de diffusion gazeuse, recouvert d'une membrane de Nafion[®] pressée à chaud.

Le montage à trois électrodes (Figure II-14) est composé de :

- Une électrode de référence au sulfate mercureux saturé Hg/Hg₂SO₄ de potentiel fixe 0,69 V/ENH ;
- Une contre-électrode de platine ;
- La demi-pile : l'électrode de travail. L'assemblage est vissé de telle sorte que la couche de diffusion soit en contact avec une grille d'or collectrice de courant soudée à un fil d'or ; tandis que la membrane de Nafion[®] est plongée dans l'électrolyte constituée d'une solution d'acide sulfurique H₂SO₄ 0,5 M (pH = 1).

Le gaz d'étude est introduit dans l'électrode de travail, traverse la couche de diffusion gazeuse pour accéder à la couche active puis est évacué. La pression et le débit du gaz sont contrôlés par un bulleur en sortie de l'électrode de travail.

L'ensemble est placé sous hotte et est équipé d'un détecteur d'hydrogène. Ce gaz, provenant au début de la thèse d'une bouteille (Alphagaz 2) est maintenant fourni par un générateur électrolysant de l'eau.

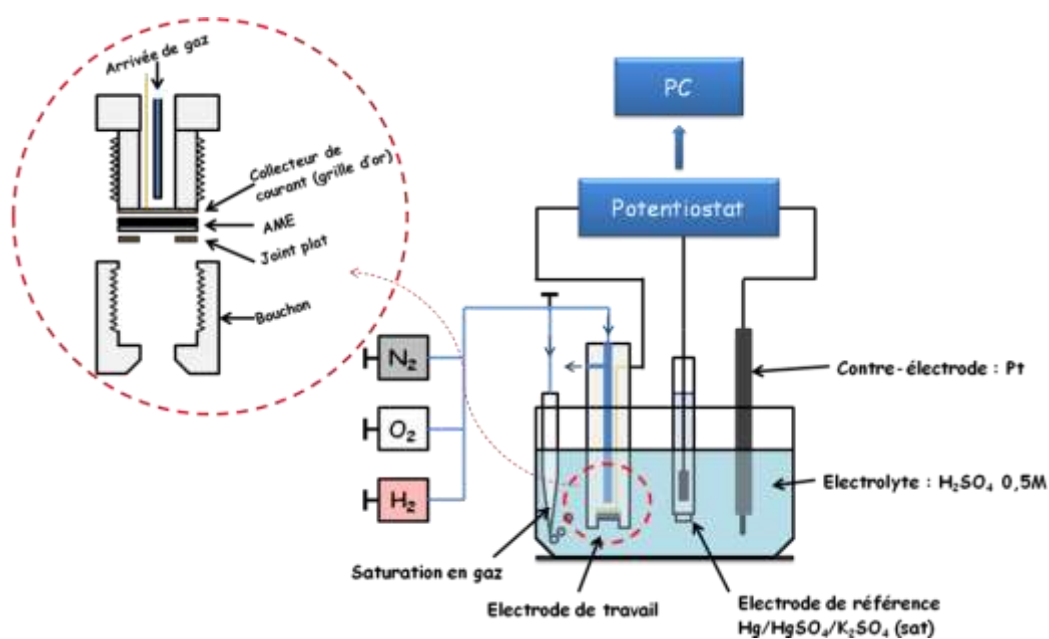


Figure II-14 : Schéma de principe du montage en demi-pile

Il faut éviter la création de bulles sous l'électrode de travail pendant les mesures afin de ne pas fausser les résultats. Il peut être intéressant de mouiller l'échantillon avec un peu d'électrolyte avant de le plonger dans l'acide.

Les trois électrodes sont reliées au potentiostat, et les vannes de gaz de travail (H₂, O₂ ou N₂) sont ouvertes à la demande.

Les mesures sont effectuées à l'aide des logiciels CorrWare[®] et ZPlot[®] (Scribner Associates Inc.). Le potentiostat utilisé est le Solartron SI 1287 pour les mesures voltampérométriques. Il est couplé à un analyseur haute fréquence, le Solartron SI 1255, pour effectuer les mesures d'impédance. Les mesures sont effectuées à la température ambiante.

Préparation des échantillons

Préparation de l'encre

50 µL d'une solution aqueuse de Nafion[®] à 5% massique et 350 µL d'isopropanol sont ajoutés à 10 mg d'échantillon (support carboné avec catalyseur). La suspension est dispersée dans un bain à ultrasons afin de la rendre homogène.

Préparation de l'électrode

Un feutre de carbone téfloné (Toray Carbon Paper TGP-H-60) préalablement découpé à l'emporte-pièce (14 mm) est recouvert uniformément par 50 µL de suspension. Le dépôt est ensuite séché à température ambiante pendant une journée. En effet, les liquides doivent être totalement évaporés avant de procéder à l'étape de thermocollage de la membrane (Nafion[®] 212 de 50 µm d'épaisseur).

Le thermocollage consiste à appliquer à l'aide d'une presse à chaud une pression de 40 kg.cm⁻² sur les électrodes, qui sont chauffées pendant 5 minutes à 135°C. Une feuille d'aluminium sert de support au feutre recouvert par la suspension. La partie active de l'électrode est mise en contact avec la membrane. Puis, une feuille de Téflon est déposée par-dessus la membrane de Nafion. A la température appliquée, la membrane ramollit et colle au Nafion de la suspension. Il faut alors vérifier que la membrane est bien collée sur le feutre, avant de découper à l'emporte-pièce les échantillons qui sont collés à la feuille d'aluminium (Figure II-15).

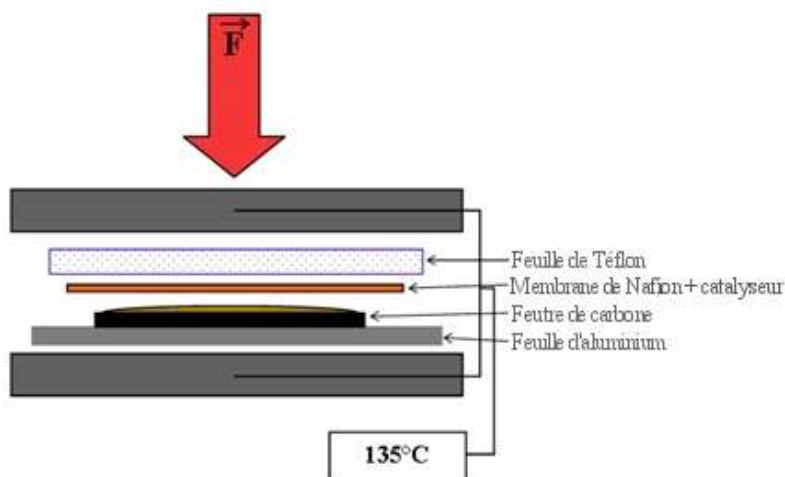


Figure II-15 : Thermocollage de la membrane de Nafion

Les échantillons ainsi préparés peuvent alors être testés dans le montage en demi-pile.

3.4.3 Principe de la voltampérométrie cyclique

La pile à combustible fait intervenir des réactions d'oxydation et de réduction. Des électrons sont produits à l'anode (lieu de l'oxydation) et sont utilisés à la cathode (lieu de la réduction). A ces réactions sont associés des potentiels (respectivement appelés potentiel d'oxydation et potentiel de réduction). Dans une pile, une différence de potentiel apparaît donc entre l'anode et la cathode, par le biais des réactions d'oxydation et de réduction associées.

Ces réactions vont être successivement étudiées dans une demi-pile. A l'électrode de travail, le catalyseur déposé est soumis au gaz correspondant sur une face, l'autre étant plaquée sur la membrane de Nafion échangeuse de protons. L'électrode de référence au sulfate mercurieux est reliée à l'entrée haute impédance du potentiostat. La contre-électrode permet la circulation du courant.

A l'aide du potentiostat, on fait varier linéairement le potentiel de l'électrode de travail (catalyseur) par rapport à l'électrode de référence et on mesure le courant qui est proportionnel à la quantité des espèces gazeuses impliquées dans la réaction. En effet, l'apport constant de gaz par bullage permet de s'affranchir de l'effet de la limitation par le transfert de matière en solution.

La programmation en potentiel est « triangulaire » et caractérisée par la vitesse de balayage $v = dE/dt$. La vitesse de balayage choisie doit être relativement faible ($20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), afin de travailler à l'équilibre des réactions mises en jeu et ne pas mesurer uniquement un courant capacitif non lié aux phénomènes oxydo-réducteurs qui interviennent dans la demi-pile. En effet, le courant mesuré est la

somme de deux contributions principales à l'interface électrode/électrolyte : le courant capacitif lié à l'existence d'une double couche, et le courant faradique associé aux processus d'oxydo-réduction.

Le courant faradique dépend de la vitesse de balayage et peut être exprimé de manière plus ou moins complexe, selon le système considéré. Il est ainsi possible de déduire certaines caractéristiques de la réaction (réversibilité, intervention des espèces adsorbées). Le courant faradique dépend également de la concentration de l'espèce électroactive et de l'aire de l'électrode. C'est notamment pour cette dernière raison que le courant est usuellement rapporté à l'aire de l'électrode et présenté sous la forme d'une densité de courant $j = i / A$ (avec A = surface géométrique de l'électrode).

3.4.4 Conditions expérimentales

Les mesures électrochimiques ont été réalisées systématiquement sur plusieurs échantillons de même nature pour en vérifier la reproductibilité. De plus, pour un échantillon donné, les mesures ont été répétées à plusieurs jours d'intervalle afin de valider la stabilité de l'échantillon au cours du temps.

Réduction de l'oxygène

Avant la réalisation de la voltampérométrie cyclique, une mesure du potentiel à circuit ouvert (OCV) est systématiquement effectuée. Cette grandeur caractérise l'efficacité intrinsèque du catalyseur : c'est le potentiel mixte pour lequel le courant est nul. Dans le cas du catalyseur commercial (fournisseur Alfa Aesar, 20% de platine), sa valeur est de 1037 mV/ENH. Les voltampérogrammes réalisés à une vitesse de 20 mV.s⁻¹ sous flux d'azote permettent de mettre en évidence l'effet capacitif et donc de déterminer la part du courant mesuré uniquement attribuable à la réaction de réduction de l'oxygène. Le courant obtenu sous balayage d'azote est donc soustrait à celui obtenu sous oxygène, supprimant ainsi de nombreux effets, dont ceux liés aux phénomènes capacitifs. Les grandeurs caractéristiques sont déterminées en corrigeant le potentiel mesuré de la chute ohmique, chute principalement due à l'électrolyte, à la distance entre les électrodes de travail et de référence, à l'épaisseur de la membrane de Nafion[®] et à son interface avec la couche active ainsi qu'à son humidification. La résistance ohmique est évaluée en réalisant une simple mesure d'impédance. Le potentiel imposé est de 0 V/Réf, soit 650 mV/ENH. Les mesures se font à des fréquences comprises entre 10 kHz et 100 Hz. La spectroscopie d'impédance permet de mesurer la résistance du système pour corriger les données expérimentales de la chute ohmique.

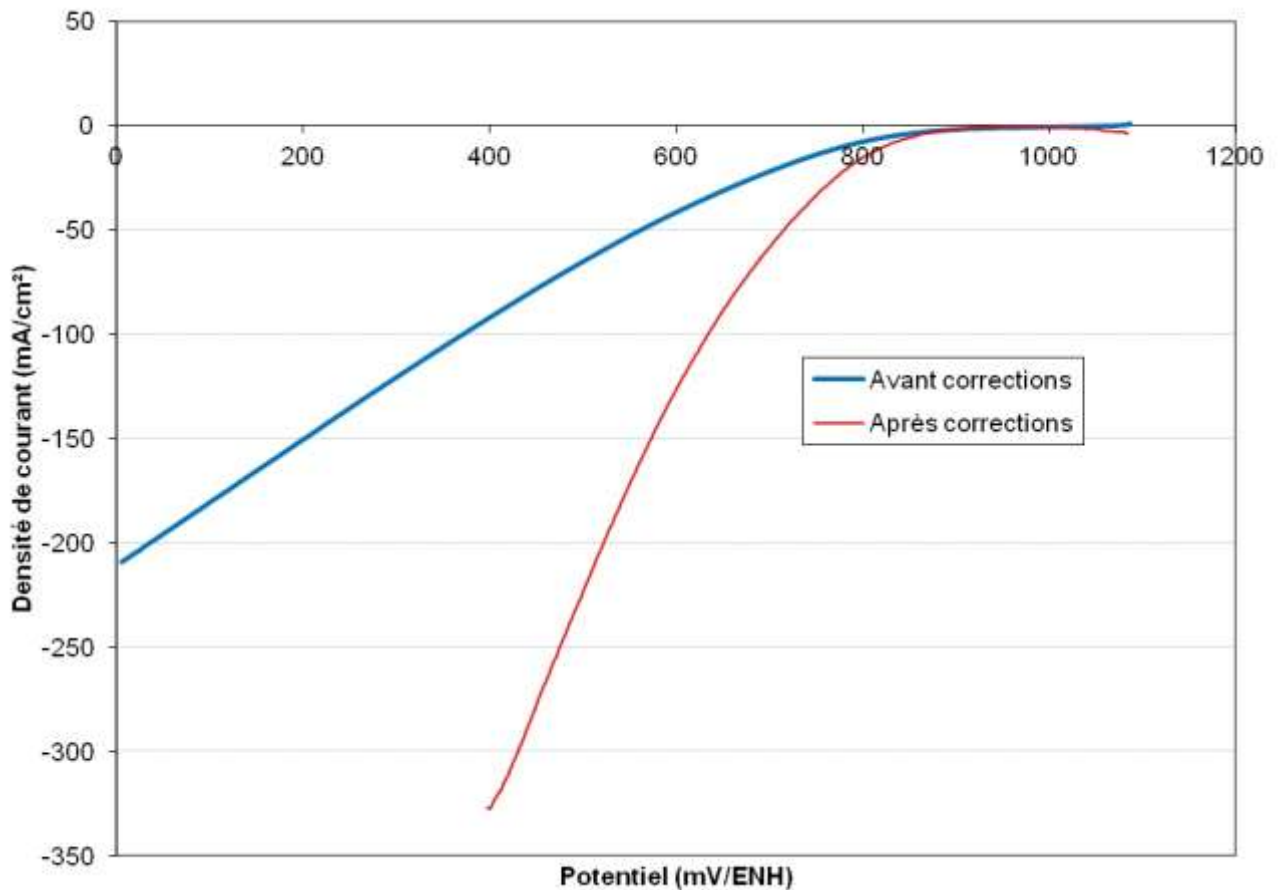


Figure II-16 : Voltampérogrammes de réduction de l'oxygène sur le platine commercial, avant et après corrections de la chute ohmique et de l'effet capacitif (électrolyte H_2SO_4 : 0,5 M).

Les voltampérogrammes de la Figure II-16 présentent la réponse en courant obtenue lors de la réduction de l'oxygène sur le support commercial avant et après correction de l'effet capacitif et de la chute ohmique. Ils ne présentent aucune hystérèse entre l'aller et le retour (descente et montée en potentiel) : on a donc choisi de ne représenter que l'aller.

Le domaine de potentiel pour lequel la courbe n'est pas linéaire correspond à la phase d'activation du catalyseur qui est la zone principalement étudiée. En effet, plus le catalyseur sera efficace, plus l'OCV sera élevé. Pour des valeurs de potentiels inférieures, le voltampérogramme comprend une partie quasiment linéaire qui dépend notamment de la résistance électrique du circuit. La pente de la courbe permet d'évaluer la densité de courant associée au potentiel de l'électrode et donc, de déterminer l'efficacité du catalyseur, en d'autres termes d'estimer la densité de puissance de la pile. La densité de courant est mesurée dans la zone d'activation, à 0,8 ou 0,9 V/ENH selon le type de matériau concerné, alors que l'effet de la chute ohmique est négligeable.

Une approche complémentaire consiste à déterminer des paramètres cinétiques à partir de l'équation de Butler-Volmer simplifiée qui néglige le phénomène diffusionnel ((23), (24)) :

$$j = j_a - j_c = j_0 \left[\exp \left[\frac{\alpha n_e F}{RT} \eta \right] - \exp \left[- (1 - \alpha) \frac{n_e F}{RT} \eta \right] \right]$$

Avec :

j_a et j_c : densités de courant anodique et cathodique.

α : coefficient de transfert de charge (compris entre 0 et 1, généralement égal à 0,5) ;

n_e : nombre d'électrons intervenant dans l'étape limitante ;

η : surtension ou écart de potentiel par rapport au potentiel d'équilibre. $\eta = E - E_{\text{éq}}$;

et j_0 : densité de courant d'échange de la réaction à l'équilibre (lorsque $E = E_{\text{éq}}$).

Lorsque la surtension est suffisamment élevée, l'une ou l'autre des réactions anodique et cathodique est négligeable et il est alors possible de déterminer les coefficients anodique b_a ou cathodique b_c , définis par :

$$b_a = \frac{\alpha n_e F}{RT}$$

$$b_c = \frac{(1 - \alpha) n_e F}{RT}$$

La représentation $\log |j|$ en fonction de E permet alors de déterminer la pente des droites de Tafel dont les équations s'écrivent :

- Pour la branche anodique :

$$\log j_a = \frac{\eta_a}{\beta_a} + \log j_0$$

- Pour la branche cathodique :

$$\log j_c = \frac{-\eta_c}{\beta_c} + \log j_0$$

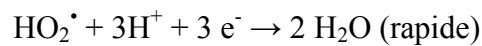
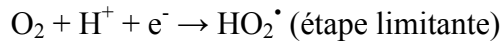
Avec β exprimé en V/décade :

$$\beta_a = \frac{b_a}{2,3}$$

$$\beta_c = \frac{b_c}{2,3}$$

Ces coefficients permettent alors d'estimer le nombre d'électrons mis en jeu dans l'étape limitante de la réaction d'oxydation (ou de réduction).

Il est couramment admis que la réduction de l'oxygène sur le platine s'effectue selon les étapes suivantes :



La densité de courant mesurée étant supérieure à 1 mA/cm², donc considérée comme élevée, la pente de la droite de Tafel est alors de l'ordre de - 120 mV/décade (25).

Le diagramme obtenu pour la cathode de platine commercial est donné Figure II-17.

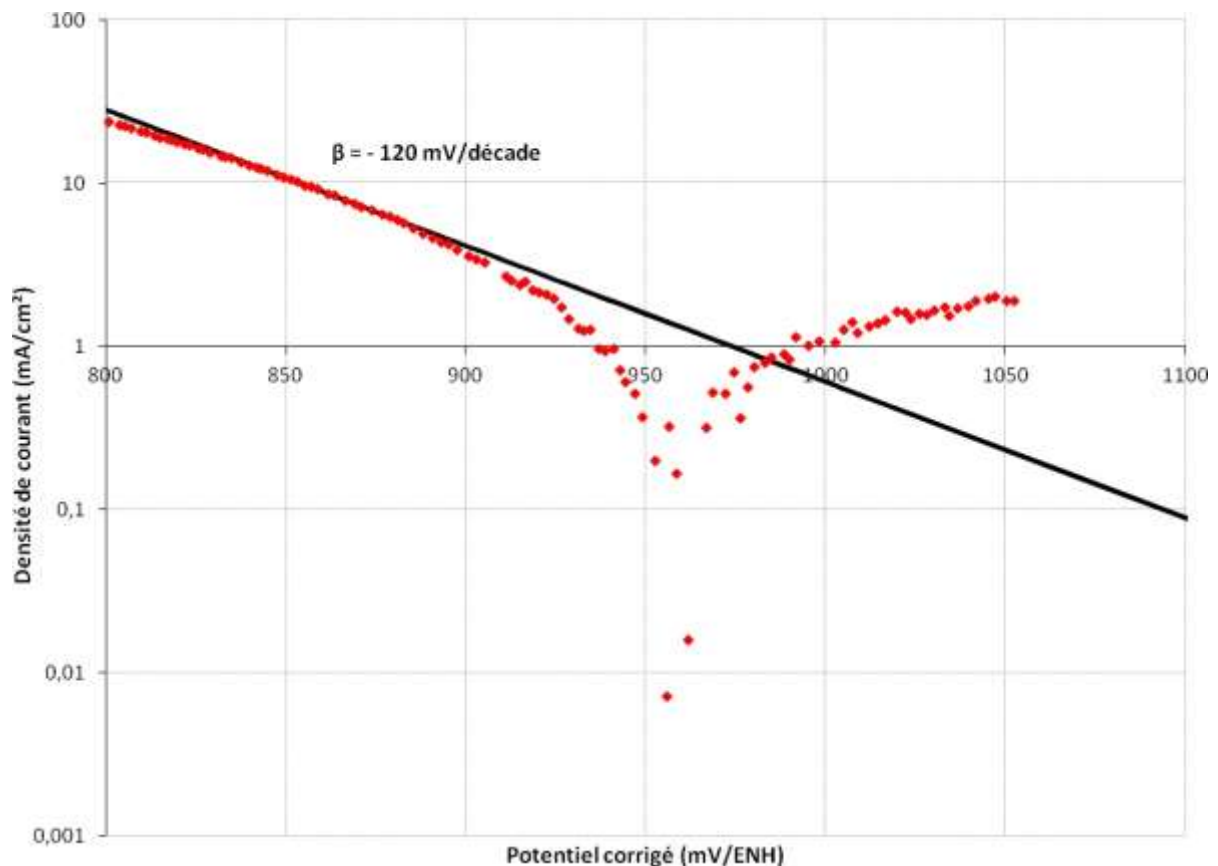


Figure II-17 : Représentation semi-logarithmique et droites de Tafel de la réduction de l'oxygène sur le platine commercial

Comme attendu, la pente de Tafel cathodique est alors de - 120 mV/décade pour des potentiels compris entre 825 et 882 mV/ENH, ce qui correspond à des densités de courant entre 4 et 10 mA/cm².

La représentation semi-logarithmique permet également de mettre en évidence une limitation par diffusion des espèces (dans la membrane de Nafion[®]) ou un noyage du catalyseur par l'eau. Ces effets se traduiraient par une augmentation brutale de la valeur de la pente de Tafel. Dans le cas d'une limitation par la diffusion, on évalue la pente de Tafel à - 240 mV/décade.

Oxydation de l'hydrogène

Des cycles voltampérométriques sont effectués à une vitesse de balayage de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, dans une fenêtre de potentiel comprise entre -800 mV/Réf et -500 mV/Réf (soit entre -210 mV/ENH et 190 mV/ENH). L'oxydation de l'hydrogène sur le platine étant une réaction électrochimique rapide, sans surtension d'activation à la température ambiante, une droite passant par le potentiel de l'électrode de référence est alors observée (Figure II-18). En plus d'évaluer la sensibilité du catalyseur, cette mesure permet donc de déterminer le potentiel de référence de l'électrode utilisée par rapport au potentiel de l'électrode normale à hydrogène.

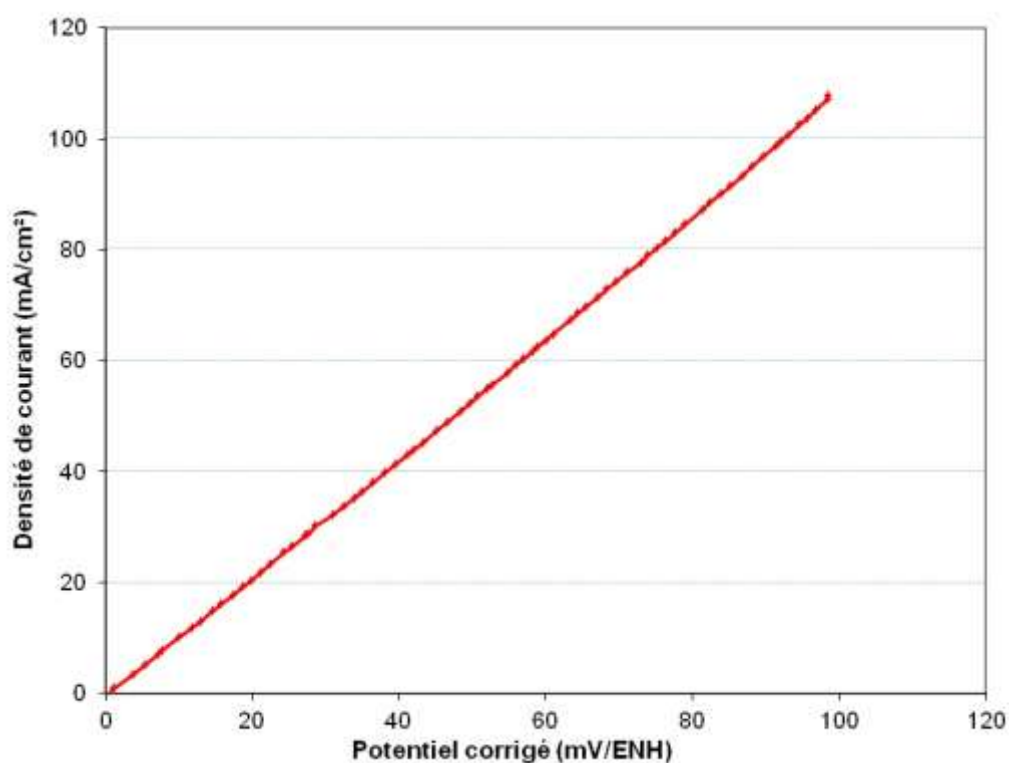


Figure II-18 : Courant d'oxydation de l'hydrogène sur le platine commercial après correction de la chute ohmique (électrolyte H_2SO_4 : 0,5 M).

4. Références bibliographiques

1. **J. Pielaszek, B. Mierzwa, G. Medjadhi, J.F. Marêché, S. Puricelli, A. Celzard, G. Furdin.** 2005, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 296, pp. 232-237.
2. **M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus.** 2002, *Advances in Physics*, pp. 1-186.
3. **S.F. McKay.** 1964, *Journal of Applied Physics*, Vol. 35, pp. 1992-1994.
4. **D.D.L. Chung.** 1987, *Journal of Materials Science*, Vol. 22, pp. 4190-4198.
5. **I.M. Afanasov, D.V. Savchenko, S.G. Ionov, D.A. Rusakov, A.N. Seleznev, V.V. Avdeev.** 2009, *Inorganic Materials*, Vol. 45, pp. 486-490.
6. Papyex® | étanchéité industrielle | joint graphite expansé | Mersen. *Site Web Mersen*. [En ligne] <http://www.mersen.com/produits/details/f/solutions-et-materiaux-avances-pour-hautes-temperatures/composants-et-materiaux-detancheite/graphite-souple.html>.
7. **H. Mellottée.** *Techniques de l'Ingénieur Traité des Matériaux métalliques, M580*. 1991, pp. 1-20.
8. **S. Bertarione, F. Bonino, F. Cesano, A. Damin, D. Scarano, A. Zecchina.** *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 112, pp. 2580-2589.
9. **J.F. Marêché, D. Bégin, G. Furdin, S. Puricelli, J. Pajak, A. Albiniaik, M. Jasienko-Halat, T. Siemieniewska.** *Carbon*. 39, 2001, pp. 771-785.
10. **A. Celzard, M. Krzesińska, D. Bégin, J.F. Marêché, S. Puricelli.** 2002, *Carbon*, Vol. 40, pp. 557-566.
11. **P. Le Cloirec.** *Les composés volatils (C.O.V.) dans l'environnement*. s.l. : Ed. TEC et DOC Lavoisier, 1998.
12. **S.J. Gregg, K.S.W. Sing.** *Adsorption, Surface Area and Microporosity*. 2nd Edition. London : Academic Press, 1982. p. 4.
13. **K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska.** 1985, *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 57, pp. 603-619.
14. **M.M. Dubinin, E.D. Zaverina, L.V. Radushkievich.** 1947, *Journal of Physical Chemistry (U.R.S.S.)*, Vol. 21, pp. 1351-1362.
15. **L.J. Gurvitsch.** 1915, *Russian Journal of Physical Chemistry*, Vol. 47, pp. 805-827.
16. **S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller.** 1938, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 60, pp. 309-319.
17. **W. Li, C. Liang, W. Zhou, J. Qiu, Z. Zhou, G. Sun, Q.Xin.** 2003, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 107, pp. 6292-6299.
18. **A. Celzard, J.F. Marêché, G. Furdin, V. Fierro, C. Sayag, J. Pielaszek.** 2005, *Green Chemistry*, Vol. 7, pp. 784-794.
19. **S. Cahen, G. Furdin, J.F. Marêché, A. Albiniaik.** 2008, *Carbon*, Vol. 46, pp. 511-517.
20. **A. Guha, W. Lu, T.A. Zawodzinski Jr., D.A. Schiraldi.** 2007, *Carbon*, Vol. 45, pp. 1506-1517.
21. **J.Y. Tilquin, R. Côté, G. Veilleux, D. Guay, J.P. Dodelet, G. Denès.** 1994, *Carbon*, Vol. 33, pp. 1265-1278.
22. **A. Guinier.** *Théories et techniques de la radiocristallographie*. 2nde édition. Paris : Paris Dunod, 1956. p. 498.

23. **J.A.V. Butler.** 1924, Transactions of the Faraday Society, Vol 19, pp. 729-733.

24. **T. Erdey-Gruz, M. Volmer.** 1930, Zeitschrift für Physikalische Chemie, Vol 150, pp. 230-213.

25. **F. Lopicque.** *Kinetics of oxygen electrode reduction on platinum: a literature survey oriented towards proton exchange membrane fuel cells.* Communication personnelle, 2010.

III. Chapitre 3 : Elaboration et caractérisation des catalyseurs supportés

Compte-tenu de ses propriétés particulières et des résultats pertinents obtenus par S. Puricelli (1) dans l'application hydrogénation catalytique, nous avons estimé que le support carboné dérivé du graphite développé au laboratoire depuis plusieurs années posséderait des propriétés plus adaptées à l'application « pile à combustible » que les matériaux classiques, tels que le Vulcan[®] XC72. Ce chapitre présente dans une première partie une étude exhaustive du dépôt de nanoparticules de dérivés du tungstène (tungstène métallique, carbure de tungstène et nitrure de tungstène) sur ce support. Dans la seconde partie de ce chapitre, nous nous intéressons au dépôt de mélanges platine – carbure de tungstène sur ce même support. Enfin, pour évaluer par la suite les propriétés électrocatalytiques de nos matériaux, il s'est avéré nécessaire d'élaborer des matériaux de référence.

1. Elaboration de nanoparticules de carbure de tungstène supportées

Nous nous sommes attachés à l'étude de la réduction et de la carburation du support carboné imprégné par WCl_6 . Dans un premier temps, l'influence de la température de réduction du précurseur soumis à un flux d'hydrogène a été examinée. Dans un second temps, l'obtention de la phase carbure à partir du tungstène métallique sous différentes atmosphères carburantes constituées d'un mélange hydrogène/méthane et à différentes températures a été évaluée. Dans chaque cas, les particules déposées sur le support ont été caractérisées (taille et nature) par diffraction des rayons X et par microscopie électronique en transmission. Les quantités de tungstène et de chlore résiduel ont été déterminées par analyse élémentaire et données en pourcentages massiques à partir desquels ont été calculés les rapports atomiques Cl/W.

1.1 Réduction

Les analyses chimiques du support carboné imprégné après cinq jours de réaction à 400°C (cf. paragraphe n° 2.1 du chapitre précédent) montrent que l'imprégnation par l'hexachlorure de tungstène en phase vapeur est bien maîtrisée. D'une part le rapport atomique Cl/W est proche de 6 et d'autre part le diffractogramme du support imprégné présenté Figure III-1 est identique à celui du support vierge, ce qui révèle donc l'absence d'une phase cristallisée de WCl_6 . L'imprégnation est donc réalisée à l'échelle nanométrique à l'intérieur de la texture poreuse du support. Après imprégnation, le produit est traité pendant 2 heures entre 350°C et 800°C sous un flux d'hydrogène dont le débit est fixé à 100 mL.min⁻¹.

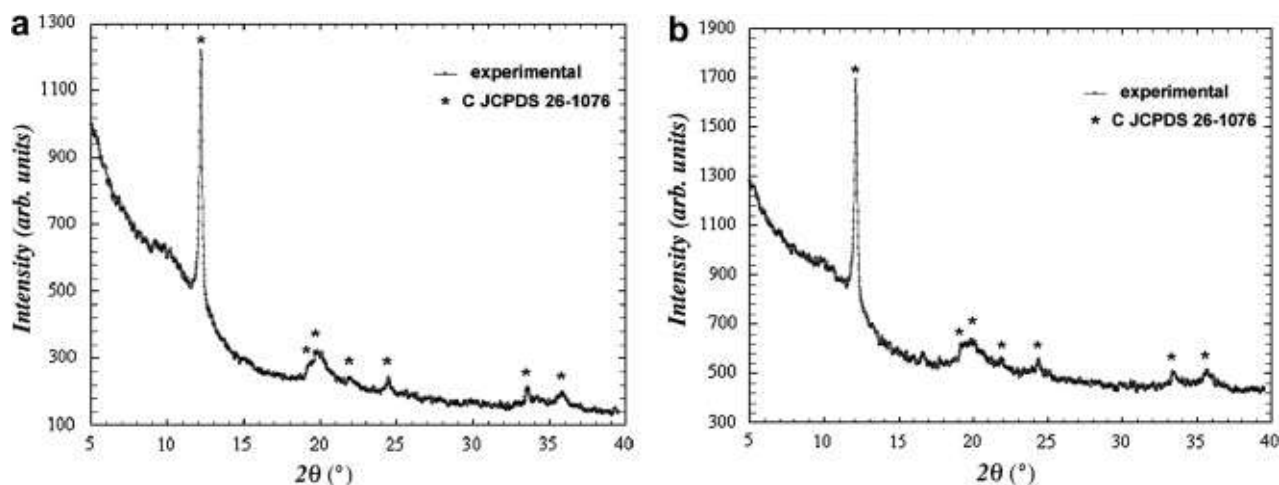


Figure III-1 : Diffractogrammes des rayons X (anticathode de Mo) : (a) du support carboné et (b) du support imprégné par WCl_6 (2)

Les résultats obtenus par analyse élémentaire permettent de suivre la réduction de l'halogénure en fonction de la température. Les valeurs des pourcentages massiques de chlore et de tungstène ainsi que le rapport atomique Cl/W sont présentés dans le Tableau III-1 et sur la Figure III-2.

Tableau III-1 : Pourcentages massiques de W et de Cl dans les échantillons réduits par l'hydrogène à différentes températures (le complément à 100% de cette analyse correspondant essentiellement à du carbone) et rapports atomiques Cl/W.

Température de réduction (°C)	350	375	400	450	500	550	650	700	800
Pourcentage massique de tungstène	16,3	20	14,4	12	18,1	14,4	18,6	12,3	17,7
Pourcentage massique de chlore	6,4	4	2,4	1,6	2,4	0,5	0,07	0,5	0,8
Rapport atomique Cl/W	2,01	1,03	0,87	0,67	0,31	0,18	0,02	0,21	0,23

Il faut remarquer que la teneur en métal effectivement déposé sur le support carboné est plus faible que celle attendue qui était de 20 % massique. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce phénomène. La manipulation de WCl_6 est très délicate et peut parfois occasionner des pertes lors du chargement du réacteur d'imprégnation en sac à gants. La réaction d'imprégnation peut ne pas être totale. Enfin, au cours de la phase de réduction, une partie du précurseur présent sur le support carboné peut se volatiliser et se décomposer ; en effet, dans certains cas, comme à 400°C par exemple, un dépôt gris a pu être observé sur les parois du réacteur.

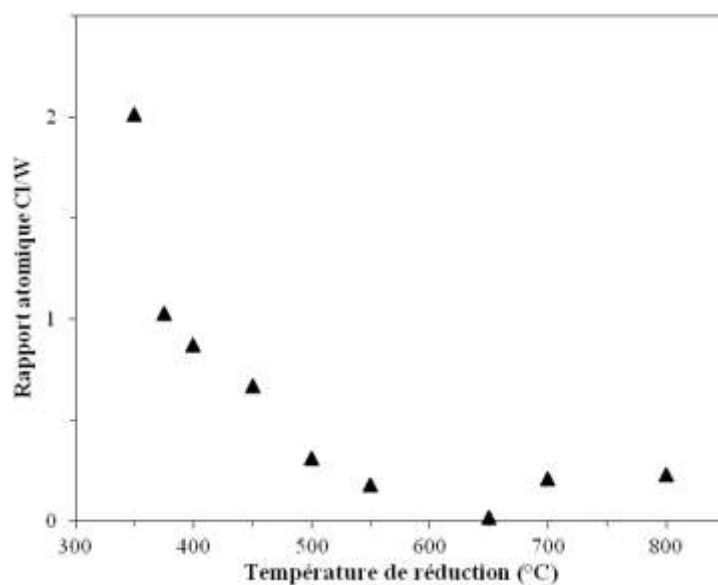


Figure III-2 : Rapport atomique Cl/W du support imprégné par WCl_6 et réduit sous hydrogène en fonction de la température de réduction

Les analyses chimiques montrent la présence de chlore quelle que soit la température finale de réduction. Dès $350^\circ C$ la réduction du précurseur devient significative puisque le rapport atomique Cl/W est nettement inférieur à 6 et peut être considérée comme pratiquement terminée vers $550^\circ C$. Cependant, il reste encore du chlore qui est peut-être fixé de façon covalente sur le réseau carboné. Le chlore utilisé lors de l'imprégnation peut également être responsable de l'intercalation d'une petite quantité de dérivés halogénés dans le réseau du graphite constituant le support utilisé (3).

L'étude par diffraction des rayons X des différents échantillons est présentée Figure III-3. Pour des températures inférieures à $450^\circ C$, il n'a pas été possible d'identifier une phase dérivée du tungstène. Les diffractogrammes des échantillons imprégnés ne présentent en effet aucune réflexion correspondant à de tels composés. Ceci signifie que les particules à base de tungstène obtenues après réduction sont trop petites et bien dispersées, et/ou mal cristallisées. Lorsque la température atteint $550^\circ C$, une phase cubique centrée W^0 (fiche ASTM n°04-0806) apparaît, ainsi qu'une phase cubique à faces centrées W^0 (fiche ASTM n°47-1319). Lorsque la température atteint $650^\circ C$, la phase W^0 cubique à faces centrées disparaît progressivement au profit de la phase W^0 cubique centrée. A partir des raies de diffraction des diffractogrammes de la Figure III-3, la taille moyenne des cristallites de W a pu être évaluée par le logiciel TOPAS (Bruker XAS) (Tableau III-2). Ces résultats montrent clairement que les particules ont une taille supérieure à 10 nm. Par ailleurs, il n'est pas possible de corréler l'évolution de la taille des particules à l'élévation de température.

Lorsque la température de réaction atteint $800^\circ C$, la diffraction des rayons X montre que le phénomène de carburation se produit. Le diffractogramme présenté Figure III-4 montre bien la

présence des réflexions correspondant à la phase W_2C (fiche ASTM n°35-0776). Ce résultat confirme bien les premières données publiées par S. Cahen *et al.* (2) (Figure III-5). Les auteurs montrent que le matériau résultant d'un traitement à 850°C présente majoritairement la phase W_2C associée à une phase de carbure WC (fiche ASTM n°25-1047). Ils précisent également qu'une élévation de la température jusqu'à 950°C n'augmente pas majoritairement la quantité de carbure WC, et que le phénomène de frittage est important. C'est la raison pour laquelle nous avons préféré modifier la composition du gaz réactionnel plutôt que d'augmenter inconsidérément la température de réaction avec l'hydrogène pur.

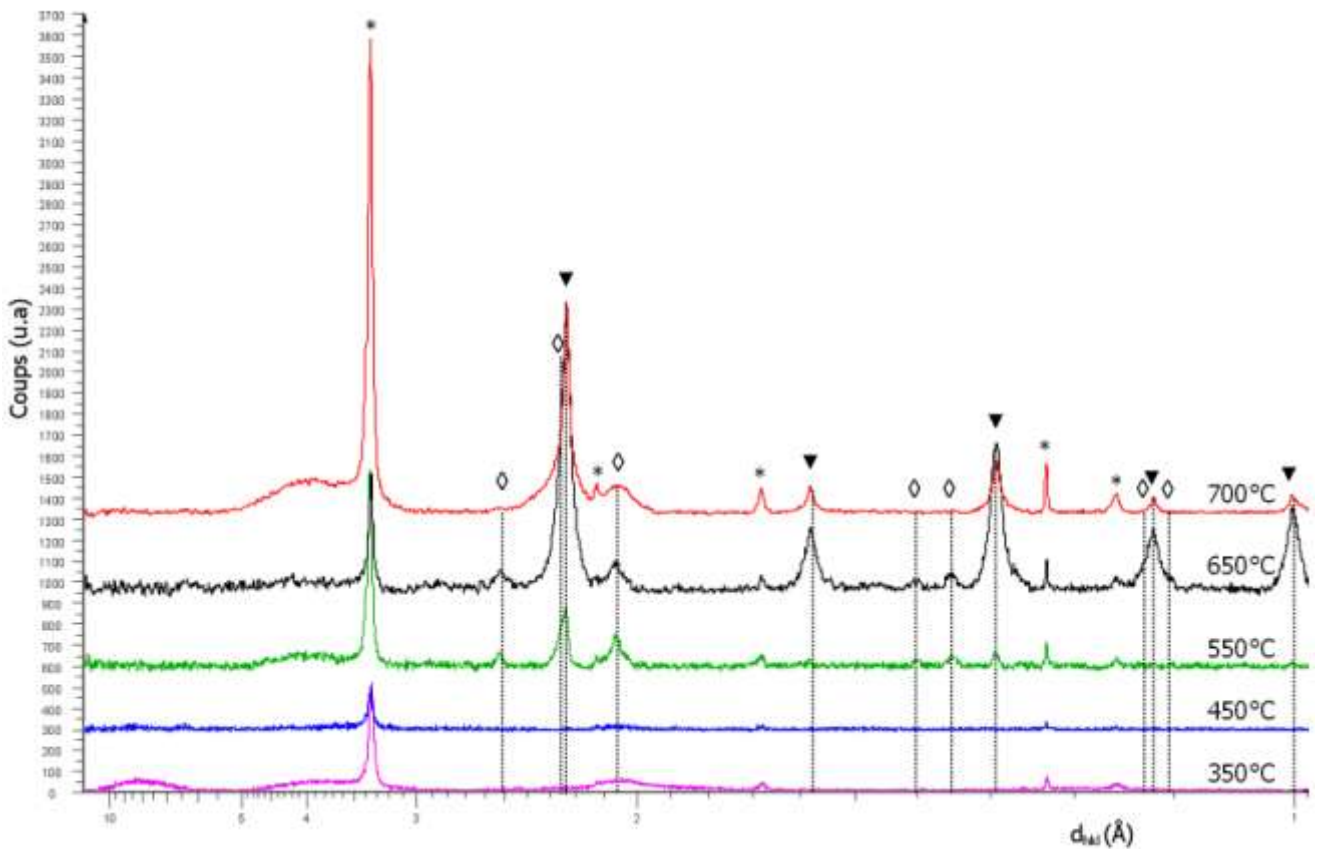


Figure III-3 : Diffractogrammes des rayons X pour des échantillons traités sous balayage d'hydrogène entre 350 et 700°C (anticathode de Cu). Les raies correspondant au support carboné sont repérées par * (fiche ASTM n°26-1076) ; celles de la phase W^0 CFC par ◊ (fiche ASTM n°47-1319) et celles de la phase W^0 CC par ▼ (fiche ASTM n°04-0806).

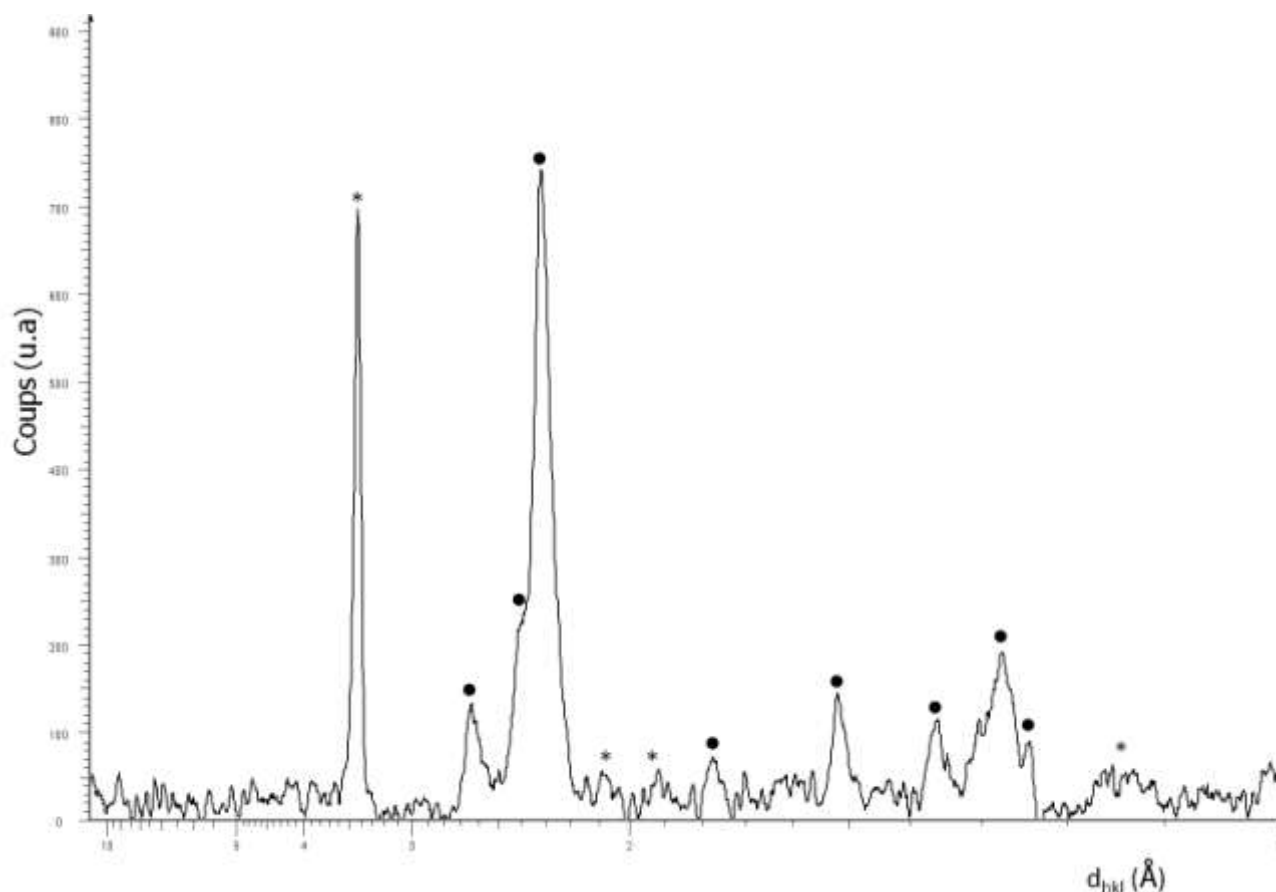


Figure III-4 : Diffractogramme des rayons X (ant cathode de Mo) de l'échantillon traité sous balayage d'hydrogène à 800°C. Les raies correspondant au support carboné sont repérées par * (fiche ASTM n°26-1076), et celles de la phase W_2C par ● (fiche ASTM n°35-0776).

Ces résultats méritent d'être comparés à ceux rapportés par S. Puricelli (1) sur la réduction de $MoCl_5$ déposé sur le même substrat. Les clichés de diffraction des rayons X obtenus à l'issue de la réduction de $MoCl_5$ à une température supérieure ou égale à 450°C montraient la présence de particules de molybdène, tandis que la phase carbure $\alpha-Mo_2C$ apparaissait pour une température de réduction supérieure à 630°C. A 650°C la taille des particules de $\alpha-Mo_2C$ déterminée par la formule de Debye-Scherrer est voisine de 20 nm et reste pratiquement constante pour des températures de traitement supérieures. Dans le cas du tungstène il semblerait que le phénomène soit plus délicat à maîtriser. On observe cependant que la taille des particules ne devient suffisante pour diffracter les rayons X que lorsque la réduction a été menée à une température supérieure à 550°C. Le cation tungstène semble donc plus difficile à réduire que le cation molybdène.

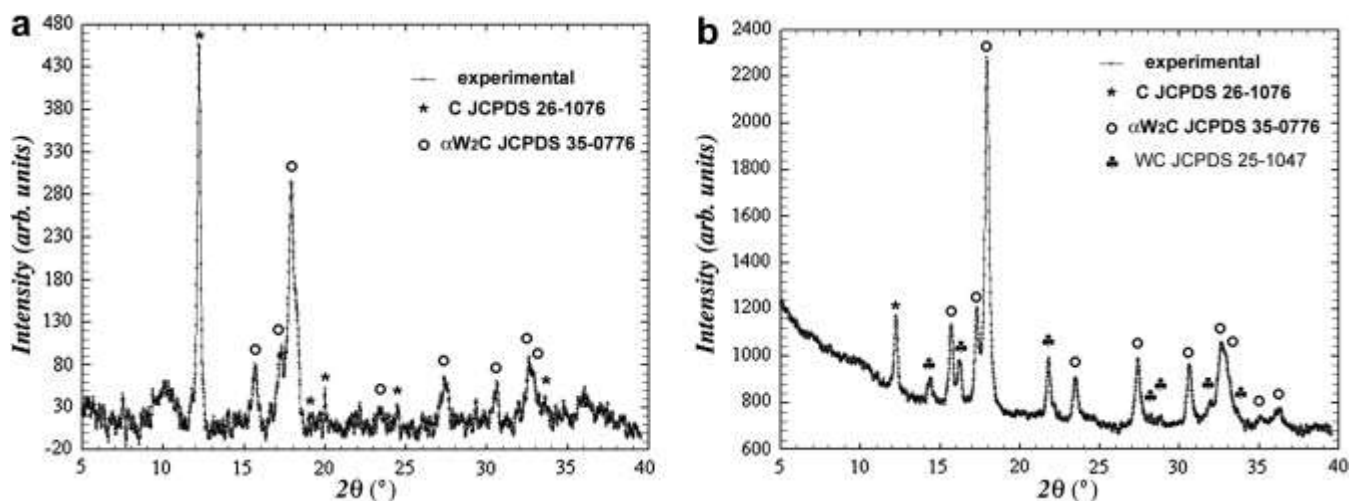


Figure III-5 : Diffractogrammes des rayons X (anticathode de Mo) : (a) de l'échantillon traité à 850°C et (b) de l'échantillon traité à 950°C(2)

Grâce à l'imagerie en microscopie électronique en transmission (MET), il a été possible de caractériser la taille et la répartition des particules des espèces à base de tungstène se trouvant sur la surface du support carboné. La Figure III-6 présente quelques uns de ces clichés. Lorsque la réduction de l'hexachlorure de tungstène n'est pas encore totale (température de réduction inférieure à 450°C), les particules à base de tungstène ont une taille ne dépassant pas 2 nm et sont réparties de façon très uniforme à la surface de tous les grains du support (Figure III-6 a, b et d). La nature précise des nanoparticules finement dispersées sur les grains du support carboné n'a pu être déterminée car la diffraction électronique n'a pas fourni de cliché indexable en raison de la trop petite taille des particules. En effet, les clichés qui ont été réalisés ne présentent que les anneaux diffus correspondant au support carboné mal organisé (exemple Figure III-6 c).

Lorsque la température de traitement est comprise entre 550°C et 700°C, deux types de particules de tungstène ont pu être observés. Le premier est constitué de petites particules individuelles dont la taille ne dépasse pas 2 nm. Ces nanoparticules sont réparties uniformément sur la surface de tous les grains du support et constituent la phase majoritaire. Le deuxième correspond à des amas plus ou moins dispersés dont la taille est comprise entre 10 et 50 nm, résultant d'un phénomène de frittage. A la lecture des résultats obtenus par DRX, ces particules sont très probablement constituées de tungstène métallique. Cependant la nature précise des nanoparticules révélées en microscopie électronique en transmission reste incertaine (tungstène ou tungstène et oxydes).

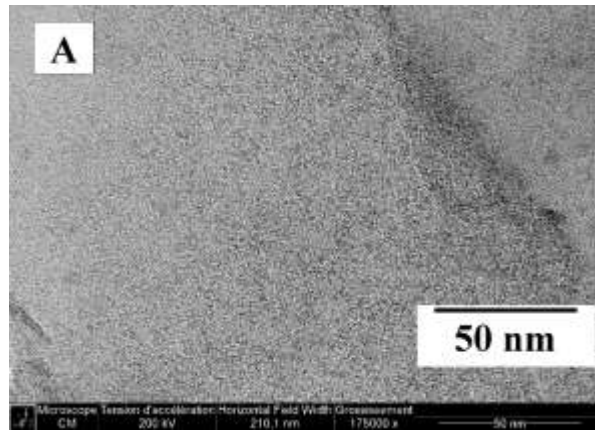
Il est possible de comparer la taille des particules mesurées en microscopie électronique en transmission à celles calculées à partir des clichés de diffraction des rayons X par le logiciel TOPAS. Les tailles calculées par DRX sont plus élevées que celles obtenues par microscopie

électronique. Ainsi la valeur déterminée par DRX correspond à une valeur moyenne plus importante qui ne prend en compte que les particules suffisamment grandes pour diffracter (Tableau III-2).

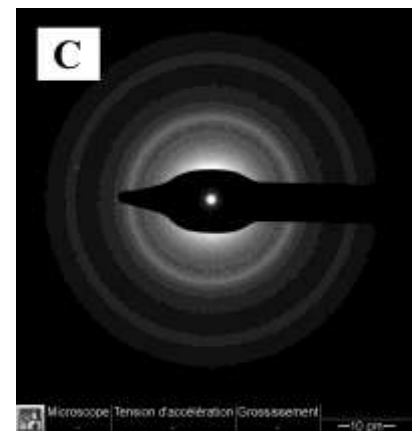
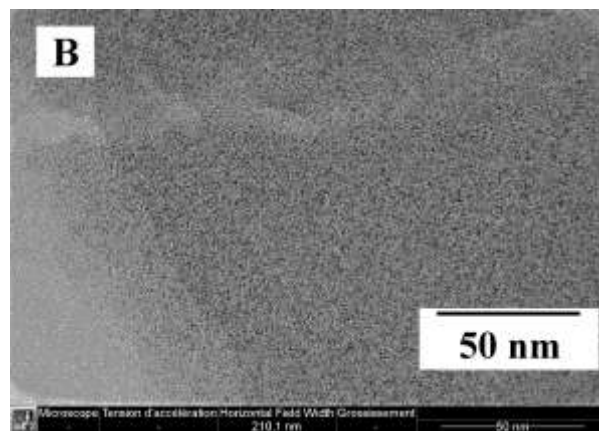
Tableau III-2 : Comparaison des tailles de cristallites observées en microscopie en transmission et calculées à l'aide du logiciel TOPAS (* : valeur non déterminée car fonction instrumentale non disponible)

Température de réduction (°C)	550	650	700	800
Taille des particules déterminée par Topas (nm)	16	10	20	*
Microscopie électronique	2	2	2	10

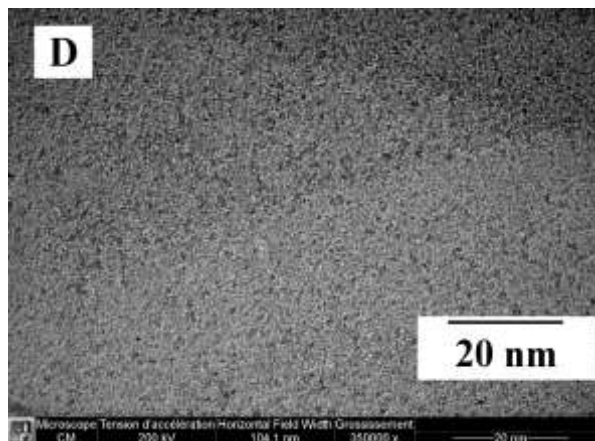
350°C



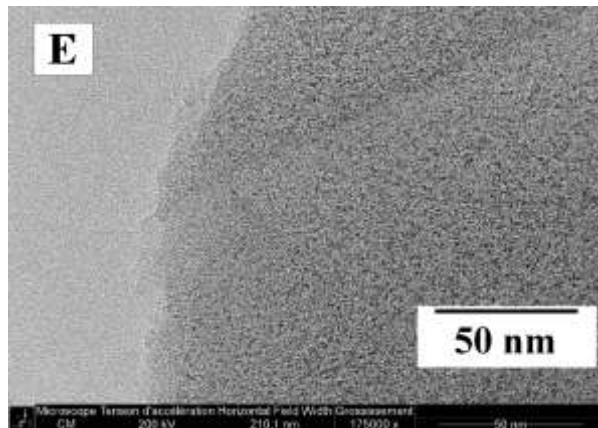
400°C



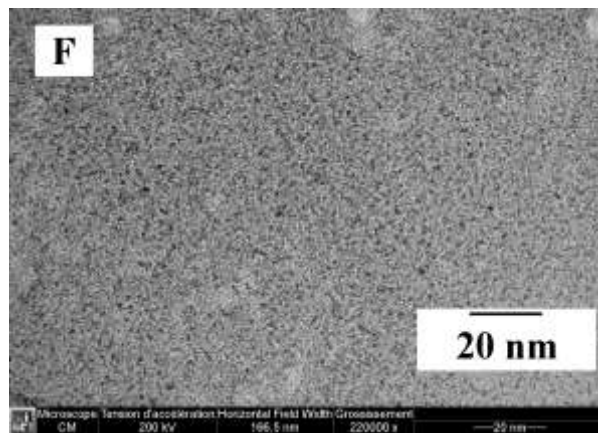
450°C



600°C



700°C



800°C

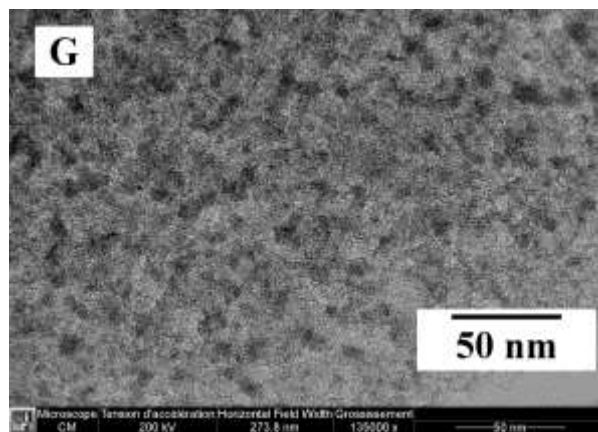


Figure III-6 : Images de microscopie électronique en transmission (fond clair) obtenues pour les échantillons traités à : (A) 350°C, (B) 400°C et (C) le cliché de diffraction électronique correspondant, (D) 450°C, (E) 600°C, (F) 700°C et (G) 800°C

Dans le cas des échantillons traités à 800°C, la diffraction des rayons X a montré la présence d'hémi-carbure de tungstène (Figure III-4). La microscopie électronique montre que les particules forment des petits agglomérats d'une taille supérieure à 10 nm. Une telle température semble donc trop élevée pour l'obtention de particules nanométriques. Il faut cependant noter que la taille des particules n'est pas uniquement liée à la température mais au couple quantité de tungstène-température. Une expérience menée dans des conditions similaires mais avec une quantité de tungstène supérieure (30% massique) a conduit à des particules de taille nettement plus élevée. De même, dans le cadre des travaux de Cahen *et al.* qui ont déjà été cités précédemment, les particules obtenues après traitement à 850°C sur un support imprégné avec seulement 10% massique de tungstène sont encore nanométriques (Figure III-7). La taille des particules d'hémicarbure semble donc liée à la quantité initiale de tungstène.

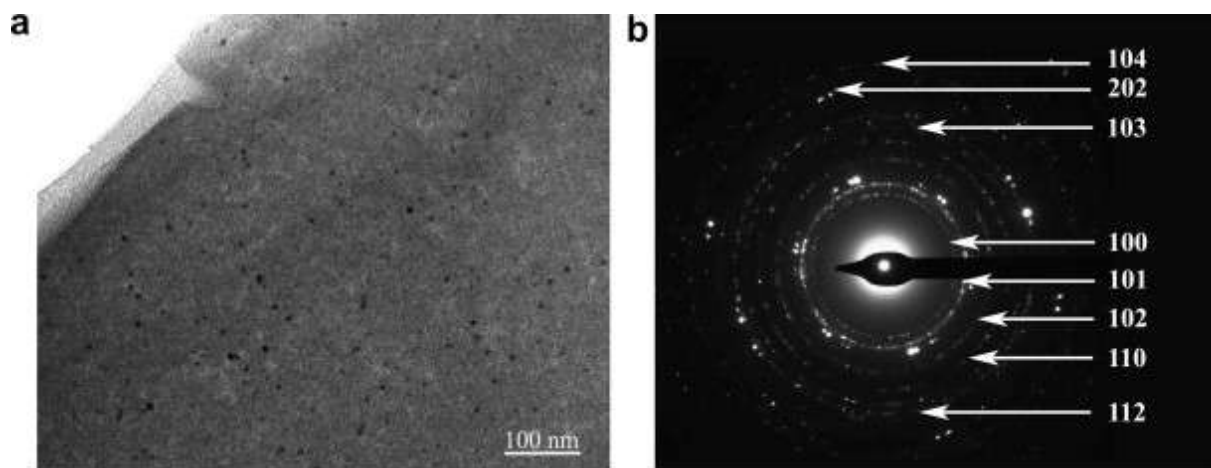


Figure III-7 : (a) Images de microscopie électronique en transmission (fond clair) de particules d'hémicarbure de tungstène α -W₂C uniformément dispersées sur le support carboné et (b) cliché de diffraction électronique correspondant (indexé comme étant de l'hémi-carbure de tungstène, fiche ASTM n°35-0776) (2)

Ainsi, l'augmentation de la quantité de tungstène favoriserait un phénomène de frittage.

Conclusion

Ce travail montre que si la réduction de WCl₆ est réalisée à température modérée, le produit évolue peu par diffusion surfacique sur le substrat car le tungstène est un élément particulièrement réfractaire dont le coefficient de diffusion reste faible à ces températures.

Le traitement sous hydrogène pur semble donc bien adapté pour induire la formation de particules nanométriques de tungstène métallique jusqu'à une température de 700°C. Au-delà, le phénomène de carburation apparaît pour conduire à la phase hémi-carbure de tungstène. Cependant, contrairement à la formation de Mo₂C, un traitement sous hydrogène ne permet pas de synthétiser WC. Pour permettre l'enrichissement complet en carbone des nanoparticules de tungstène, une

température de plus de 800°C est nécessaire mais engendre une légère augmentation de la taille des particules suite à un phénomène de frittage. Afin de carburer le métal, il est donc nécessaire d'ajouter un agent carburant dans le flux gazeux.

1.2 Carburation

Afin d'obtenir des nanoparticules de carbure de tungstène WC, les échantillons imprégnés par WCl_6 ont été traités sous différentes atmosphères carburantes constituées de 10, 15 et 20% de méthane dans l'hydrogène. Nous avons travaillé dans la gamme de température comprise entre 800 et 1000°C.

Pour faciliter la compréhension des phénomènes réactionnels, les résultats seront décrits pour une composition de gaz donnée en fonction de la température finale de la réaction.

1.2.1 Résultats obtenus avec le mélange H_2/CH_4 (90/10)

Dans un premier temps, nous nous intéressons aux résultats issus de la carburation réalisée avec un gaz contenant 10% de méthane. Les températures de palier sont comprises entre 850 et 1000°C.

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons traités entre 900°C et 1000°C présentés Figure III-8 révèlent la présence de différents types de carbures de tungstène. Le diffractogramme correspondant à l'échantillon traité pendant 2 heures à 850°C ne présente aucune raie de diffraction correspondant à un dérivé du tungstène. Ce phénomène est sans doute lié à la taille nanométrique (majoritairement inférieure à 2 nm) des particules obtenues comme observé par microscopie électronique en transmission sur la Figure III-9. Cette image montre cependant la présence de quelques particules dont la taille dépasse 10 nm et correspondant à des amas plus ou moins dispersés de petites particules. Le nombre de ces grosses particules est limité puisqu'elles ne contribuent pas au diffractogramme des rayons X. Le cliché de diffraction électronique obtenu sur une de ces grosses particules correspond à la phase WC_{1-x} (fiche ASTM n°20-1316). Une température de 850°C semble donc trop faible pour l'obtention de carbure de tungstène stœchiométrique.

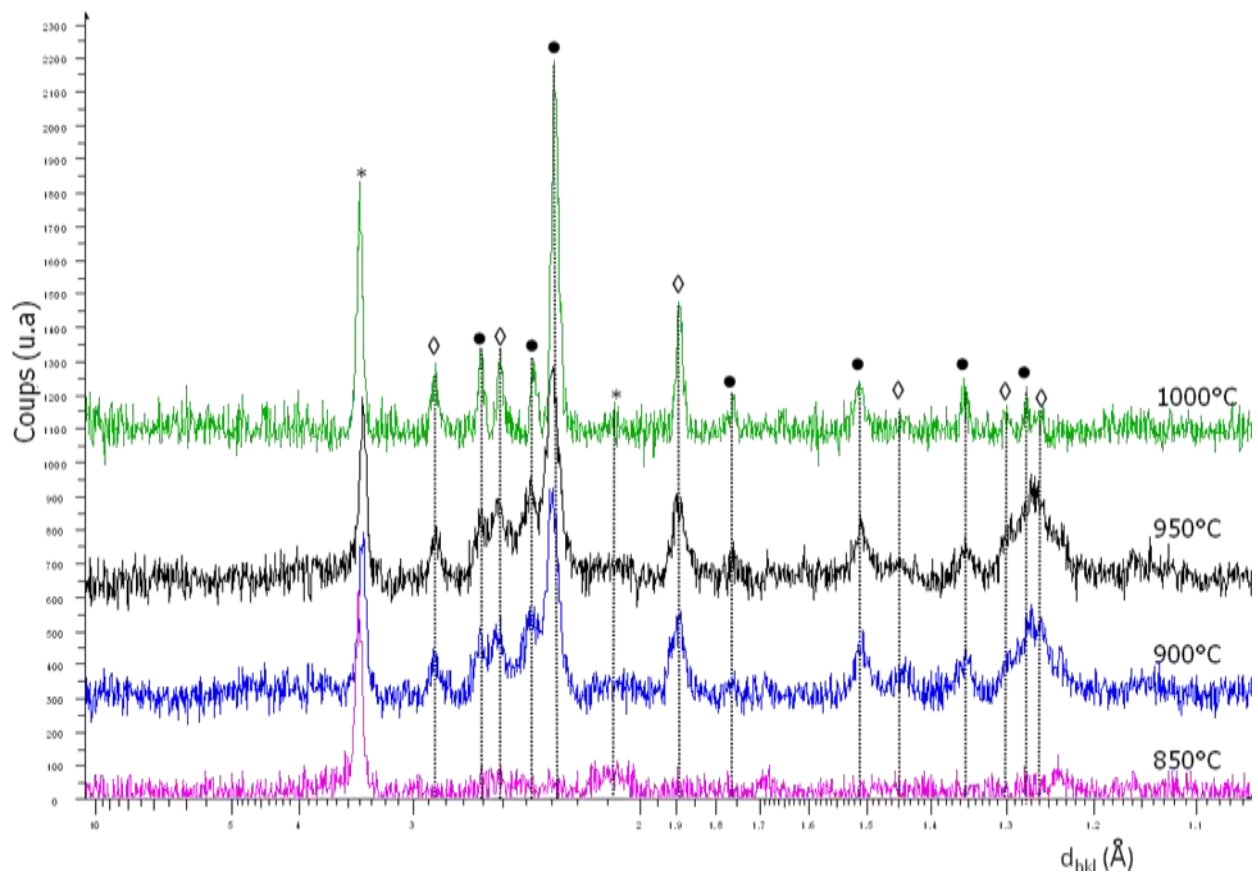


Figure III-8 : Diffractogrammes de rayons X pour des échantillons carburés sous un mélange H_2/CH_4 (90/10), entre 850 et 1000°C (Mo $K\alpha$). Les raies correspondant au support carboné sont repérées par * (ASTM n°26-1076), celles de W_2C par ● (ASTM n°35-0776) et celles de WC par ◇ (ASTM n°25-1047).

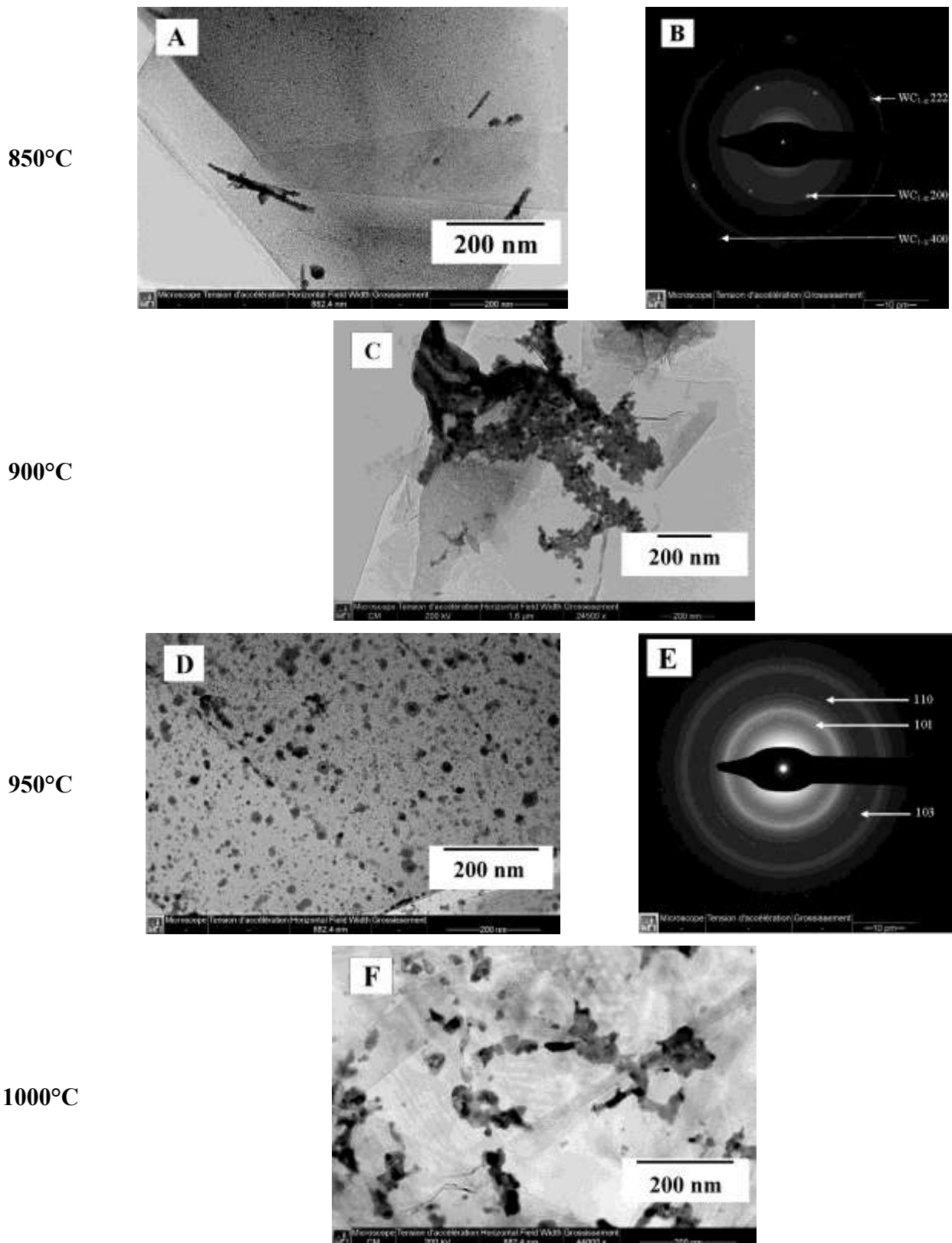


Figure III-9 : Images de microscopie électronique en transmission (champ clair) des échantillons carburés avec un mélange H_2/CH_4 (90/10) à : (A) 850°C et (B) le cliché de diffraction électronique correspondant (fiche ASTM n°20-1316) ; (C) 900°C ; (D) 950°C et (E) le cliché de diffraction électronique correspondant (hémi-carbure de tungstène, fiche ASTM n°35-0776) ; et (F) 1000°C

Les diffractogrammes des échantillons traités à 900, 950 et 1000°C peuvent être indexés sur la base d'un mélange d'hémi-carbure (fiche ASTM n° 35-0776) et de carbure de tungstène (fiche ASTM n° 25-1047). La taille moyenne des particules déterminée par le logiciel TOPAS pour les échantillons obtenus à 900 et 950°C est de l'ordre de 10 nm. Dans le cas d'un traitement à 1000°C, le phénomène de frittage est plus important puisque les particules ont une taille moyenne de 20 nm. La teneur en tungstène a été déterminée par analyse élémentaire et est comprise entre 11 et 21% (Tableau III-3). En plus du tungstène et du carbone, les échantillons contiennent environ 4% d'oxygène provenant de l'étape de passivation des carbures ou de fonctions oxygénées présentes sur le support, et du chlore résiduel (entre 100 et 400 ppm).

Les échantillons ont également été observés par microscopie électronique en transmission. A l'issue du traitement mené à 850°C, l'image en fond clair présente des nanoparticules, dont la taille moyenne est de 3 nm, uniformément dispersées sur la surface carbonée.

Pour une température de carburation de 900 ou 950°C, deux familles de particules sont observées : l'une dont la taille moyenne est proche de 3 nm et l'autre issue d'un phénomène de frittage conduisant à des particules de plus grande taille pouvant atteindre quelques dizaines de nanomètres. L'indexation d'un cliché de diffraction d'une de ces grosses particules confirme la présence d'hémi-carbure de tungstène. A 1000°C, les particules à base de tungstène forment des petites chainettes dont la taille est supérieure à 50 nm.

Tableau III-3 : Résultats obtenus pour des échantillons carburés avec le mélange H₂/ CH₄ (90/10)

Température de palier (°C)	850	900	950	1000
Analyse élémentaire	W : 11,2%	W : 20%	W : 17,7%	W : 21,3 %
Nature des phases cristallines	WC _{1-x}	WC, W ₂ C	WC, W ₂ C	WC, W ₂ C
Taille des particules déterminée par Topas (nm)		11	9	20
Microscopie électronique	Semis régulier 3 nm + agrégats	Petites particules 3 nm + agrégats	Petites particules 3 nm + agrégats	Agglomérats majoritaires

Les différents résultats issus du traitement réalisé avec un mélange gazeux contenant 10% de méthane dans l'hydrogène montrent qu'il est difficile d'obtenir une carburation complète des nanoparticules de tungstène à des températures inférieures à 1000°C.

1.2.2. Résultats obtenus avec le mélange H₂/CH₄ (85/15)

Afin de favoriser le phénomène de carburation, il a été envisagé de traiter le support imprégné par WCl₆ dans un mélange carburant contenant 15 % de méthane et 85 % d'hydrogène à 800°C et 900°C. La diffraction des rayons X ne permet pas de déterminer les phases formées à 800°C (Figure III-10). A l'issue du traitement à 900°C, un mélange de carbure et d'hémi-carbure de tungstène est formé. Il semblerait que l'augmentation du taux de méthane dans le mélange réactionnel ne modifie pas fondamentalement la nature des phases cristallines obtenues.

La Figure III-11 présente les résultats de microscopie électronique en transmission. Pour les deux températures étudiées, en bon accord avec la diffraction des rayons X, on observe majoritairement des particules de taille nanométrique (quelques nanomètres) à la surface du support carboné. L'analyse élémentaire montre à l'issue des traitements à 800 et 900°C une teneur en tungstène respectivement de 9,1 et 15,0 %. La carburation réalisée avec ce mélange engendre une diminution non négligeable de la teneur en tungstène.

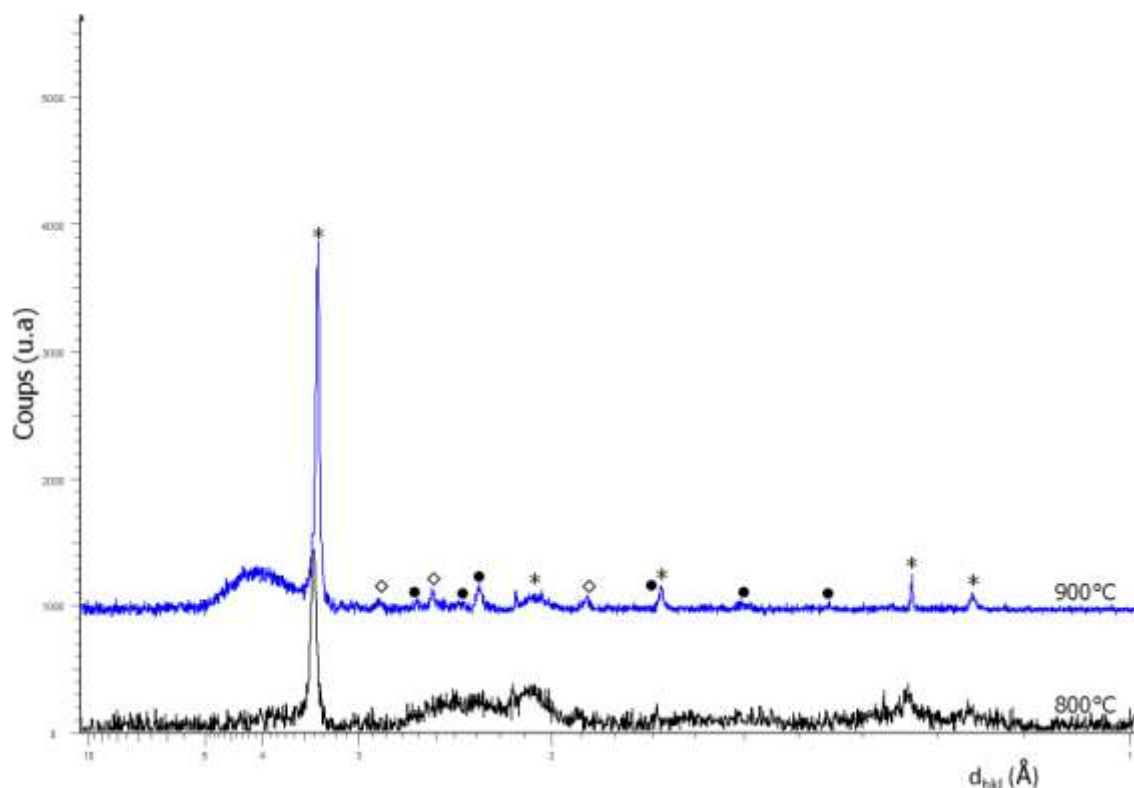
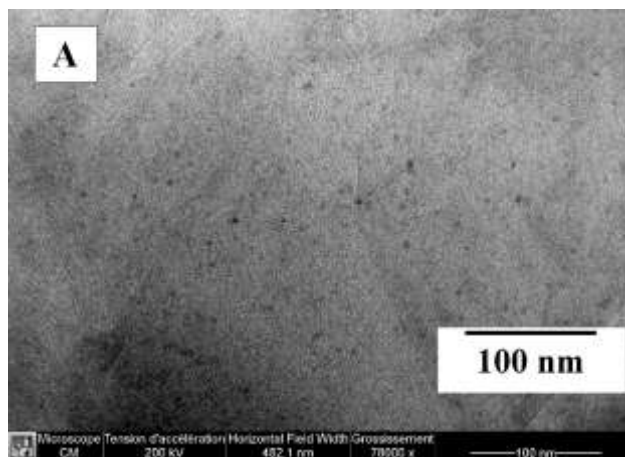


Figure III-10 : Diffractogramme des rayons X obtenus pour les échantillons carburés par un mélange H₂/CH₄ (85/15), à 800 (anticathode de Mo) et 900°C (anticathode de Cu). Les raies correspondant au support carboné sont repérées par * (fiche ASTM n°26-1076), celles de W₂C par • (fiche ASTM n°35-0776), et celles de WC par ◊ (fiche ASTM n°25-1047).

800°C



900°C

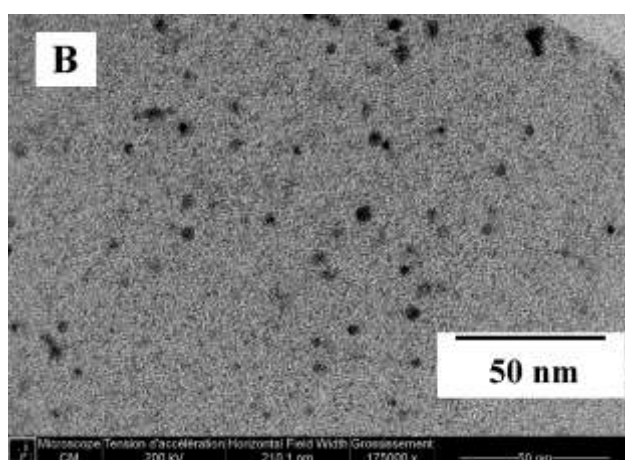


Figure III-11 : Images de microscopie électronique en transmission (champ clair) obtenues pour les échantillons carburés par un mélange H₂/CH₄ (85/15) à : (A) 800°C et (B) 900°C

1.2.3. Résultats obtenus avec le mélange H₂/CH₄ (80/20)

Avec des teneurs en méthane de 10 et 15 % dans l'hydrogène, il n'a pas été possible d'obtenir de nanoparticules de carbure de tungstène à la surface des grains du support carboné. Par ailleurs ces expériences ont montré que le phénomène de réduction-carburation est le plus souvent accompagné d'une dégradation du dépôt de WCl₆ engendrant une diminution parfois importante de la quantité de tungstène présente dans le produit final. Afin d'obtenir des nanoparticules de carbure de tungstène WC à la surface du support carboné, on a utilisé un mélange contenant 20 % de méthane dans l'hydrogène à 850°C et 950°C.

L'analyse par diffraction des rayons X (Figure III-12) n'a pas permis de déterminer de façon certaine la nature des phases en présence en raison du caractère nanométrique des particules. Ce caractère nanométrique est confirmé par les résultats de microscopie électronique en transmission présentés Figure III-13. En effet ces clichés en champ clair présentent une distribution homogène de

particules dont la taille est de 1 à 2 nm. Quelques agglomérats ont pu être repérés dans le cas de l'échantillon traité à 850°C et qui a permis d'identifier par microdiffraction électronique la nature de la phase en présence, WC_{1-x} (fiche ASTM n°20-1316). L'analyse élémentaire montre à l'issue des traitements à 850°C et 950°C, une teneur respective en tungstène de 19,0 et 12,7%.

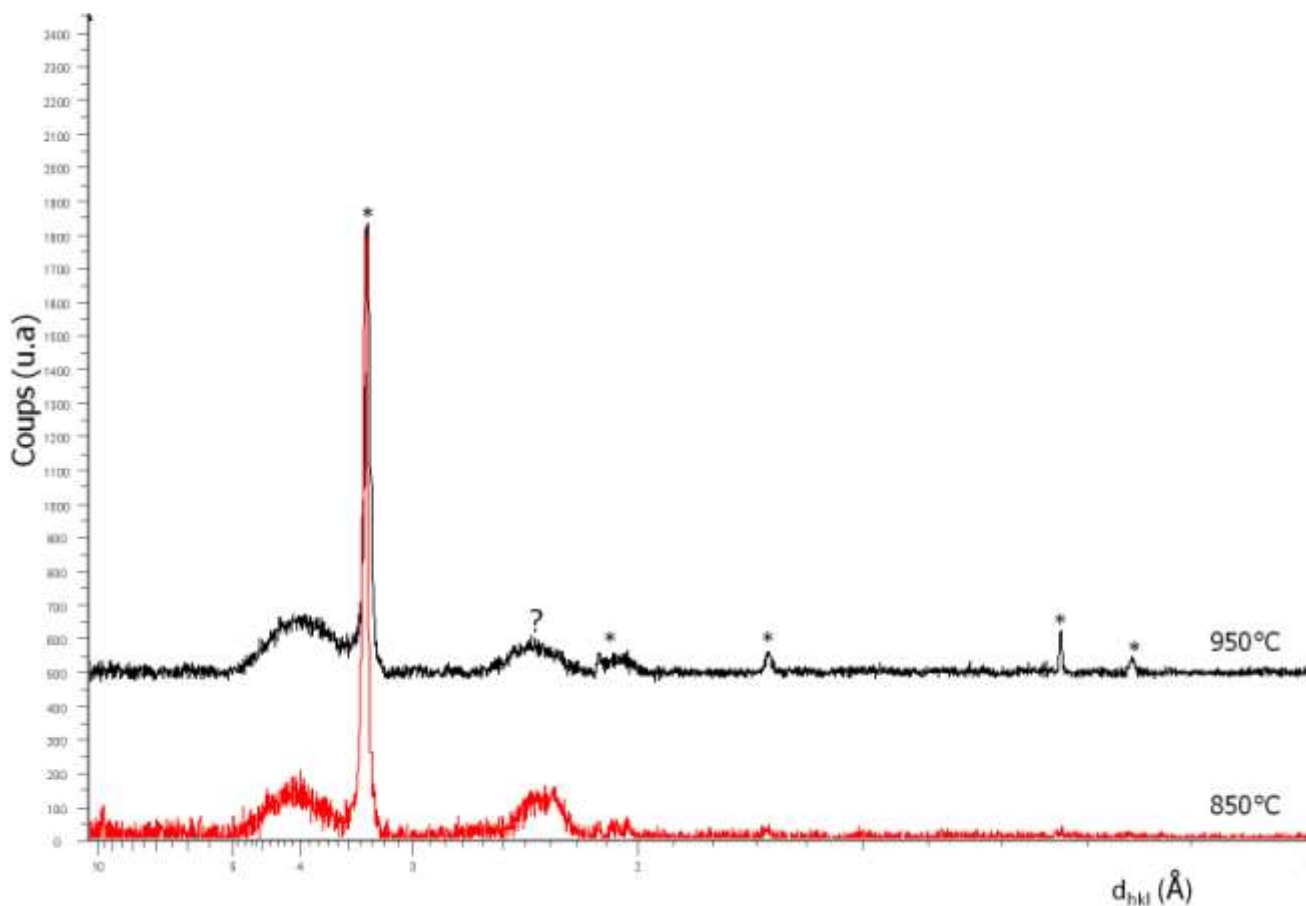


Figure III-12 : Diffractogrammes des rayons X obtenus pour des échantillons carburés par un mélange H_2/CH_4 (80/20) à 850 et 950°C (anticathode $Cu K\alpha$). Les raies correspondant au support carboné sont repérées par * (fiche ASTM n°26-1076), et celles de la phase W_2C par ● (fiche ASTM n°35-0776).

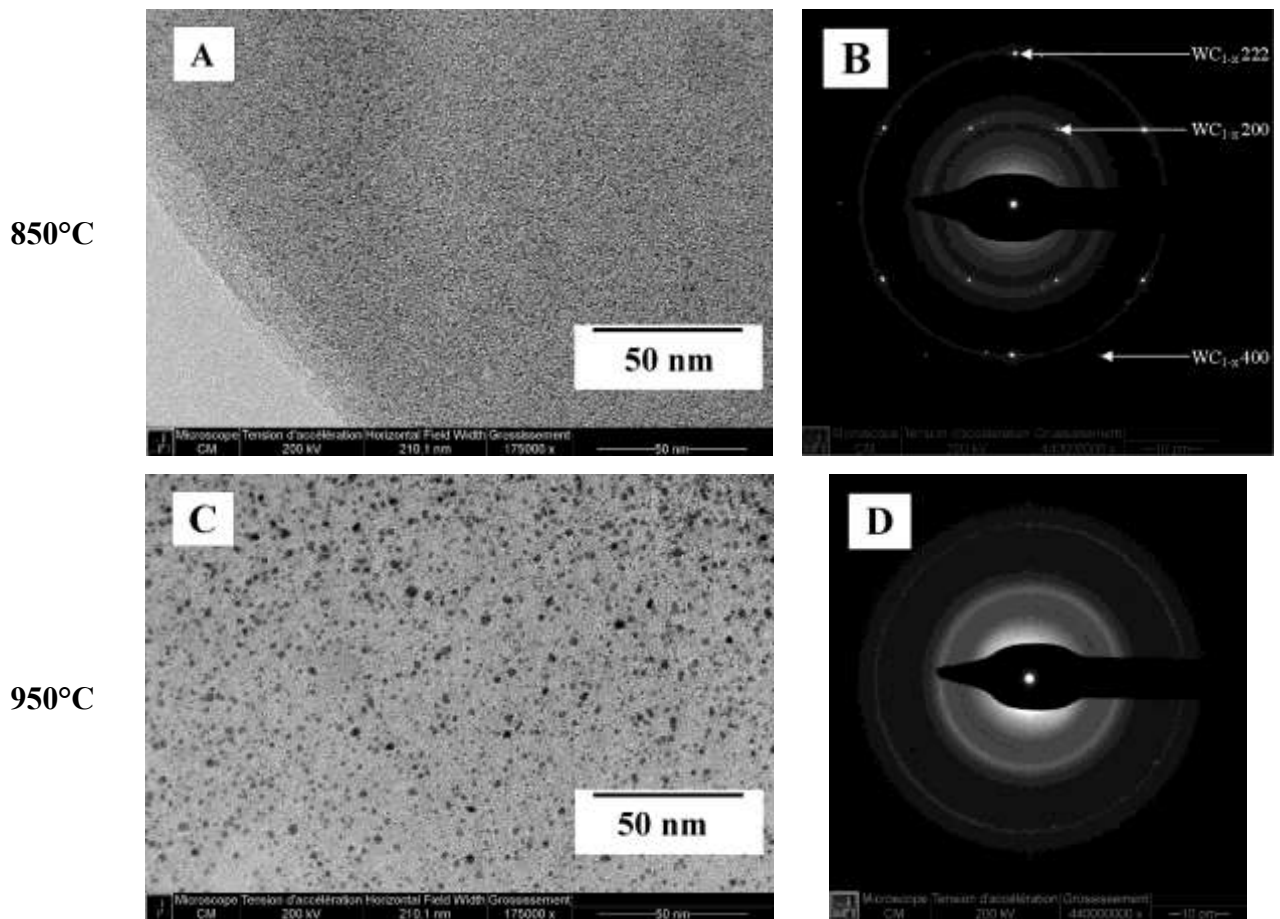


Figure III-13 : Images de microscopie électronique en transmission (champ clair) des échantillons carburés par un mélange gazeux H_2/CH_4 (80/20) à : (A) 850°C et (B) le cliché de diffraction électronique correspondant indexé comme étant WC_{1-x} (fiche ASTM n°35-0776), (C) 950°C et (D) le cliché de diffraction correspondant difficile à indexer

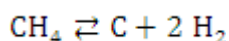
L'augmentation de la teneur en méthane dans le mélange carburant semble favoriser l'obtention de nanoparticules en limitant le phénomène de frittage.

Puisque seules les particules les plus grosses sont détectées par diffraction des rayons X, nous obtenons très peu de renseignements sur les nanoparticules. La formation d'agrégats de carbures semble être un phénomène plus ou moins aléatoire, favorisé cependant par une température élevée et une teneur en tungstène importante. Le Tableau III-4 résume l'intégralité de ces résultats.

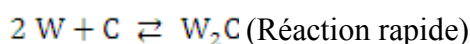
Tableau III-4 : Récapitulatif de l'étude de la carburation en fonction de la composition du mélange hydrogène/méthane et de la température de traitement

Mélange H ₂ /CH ₄	90/10				85/15		80/20	
Température (°C)	850	900	950	1000	800	900	850	950
Teneur en W (%)	11,2	20,0	17,7	21,3	9,1	15,0	19,0	12,7
Nature des phases cristallines	WC _{1-x}	W ₂ C+ WC	W ₂ C+ WC	W ₂ C+ WC		W ₂ C+ WC	WC _{1-x}	W ₂ C ?
Taille des particules déterminées par Topas (nm)		11	9	20				
Tailles observées par microscopie électronique	3 nm + agrégats	3 nm + agrégats	3 nm + agrégats	Agglomérats majoritaires	3 nm	3 nm	1 nm	2 nm

Le travail décrit par Leclercq *et al.* (4) donne une idée de la complexité des mécanismes réactionnels susceptibles d'apparaître lors de la formation du carbure de tungstène WC à partir de précurseurs type oxydes de tungstène en présence de mélanges hydrogène/méthane H₂/CH₄. Ces auteurs ont étudié l'influence de la composition du gaz carburant H₂/CH₄ sur les phénomènes de réduction-carburation d'oxydes de tungstène. La carburation ne démarre que lorsque la phase de tungstène métallique est présente en surface d'un oxyde sous-stœchiométrique en oxygène. Le méthane est adsorbé à la surface de la phase réduite, où il se dissocie en hydrogène et en atomes de carbone.

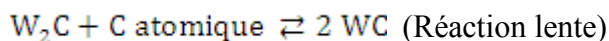


Le carbone diffuse dans le solide pour former l'hémicarbone W₂C. La cinétique de cette réaction est rapide.



La formation du carbure WC par la diffusion du carbone dans la matrice de l'hémicarbone W₂C est plus lente, et demeure incomplète quand la concentration en méthane dans le gaz carburant est trop élevée. En effet, pour des concentrations supérieures à 20% en méthane un carbone pyrolytique

est formé par craquage du méthane à la surface des particules, ce qui rend impossible l'apport de carbone atomique en surface de l'hémi-carbure.



Ce mécanisme pourrait expliquer pourquoi la présence du carbure de tungstène seul est si difficile à stabiliser sur le support.

Une méthode de dépôt de nanoparticules de tungstène et de carbures de tungstène a été mise au point. Des particules de tungstène métallique et d'hémicarbure de tungstène de taille nanométriques et bien dispersées ont ainsi pu être déposées sur le support carboné. Cependant, le carbure seul n'est jamais obtenu, il est en effet toujours accompagné d'une phase incomplètement carburée. Ces nanoparticules supportées présentent des tailles beaucoup plus faibles que celles obtenues par d'autres méthodes décrites dans la littérature, ce qui présente un avantage certain pour l'étude des propriétés électrochimiques de ces catalyseurs potentiels.

2. Elaboration de nanoparticules de nitrure de tungstène supportées

En raison de leur résistance à la corrosion dans les milieux acides, les nitrures de tungstène pourraient être des matériaux prometteurs pour des applications dans les électrodes de pile à combustible de type PEMFC. Néanmoins, l'élaboration de nanoparticules de nitrure de tungstène supportées est assez peu décrite dans la littérature. Afin d'obtenir de telles particules, nous proposons de soumettre le support carboné imprégné par l'hexachlorure de tungstène à des traitements thermiques en milieu ammoniacal gazeux. Comme cela a été décrit au paragraphe 2.3 du chapitre précédent, la nitruration du précurseur chloré s'effectue en deux étapes : l'hydrogène est introduit seul dans le réacteur chauffé jusqu'à 600°C, un flux d'ammoniac gazeux vient alors remplacer l'hydrogène et l'échantillon et chauffé à une température comprise entre 700 et 850°C. Intervient alors, ou non, un palier de température, suivi d'une phase de refroidissement.

2.1 Résultats obtenus avec palier de température

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons nitrurés entre 700 et 850°C sont présentés Figure III-14. Des nitrures de tungstène (WN (fiche ASTM n° 75-1012) ou W₂N (fiche ASTM n°25-1257)) sont présents dès le traitement mené à 700°C et sont difficiles à discriminer car les deux phases ont des structures cubiques extrêmement proches. Cependant, compte-tenu du rapport atomique N/W voisin de 1 dans le cas des échantillons traités à 700 et 750°C (Tableau III-5), on

peut supposer que la phase majoritaire est WN. A l'issue des traitements à 800 et 850°C, la phase W₂N est vraisemblablement présente. Néanmoins, un début de détérioration des nitrures a lieu à 850°C car la présence de tungstène métallique est décelée par diffraction des rayons X.

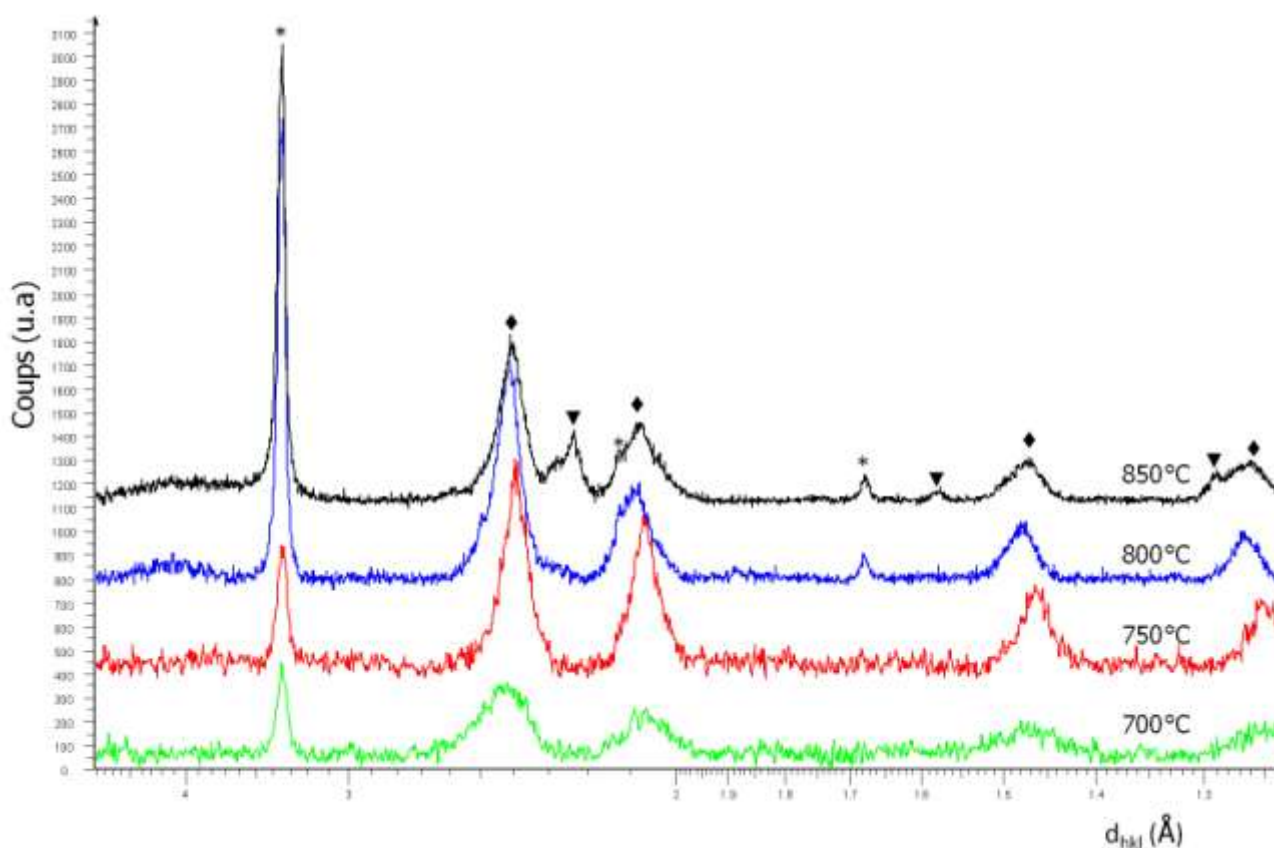
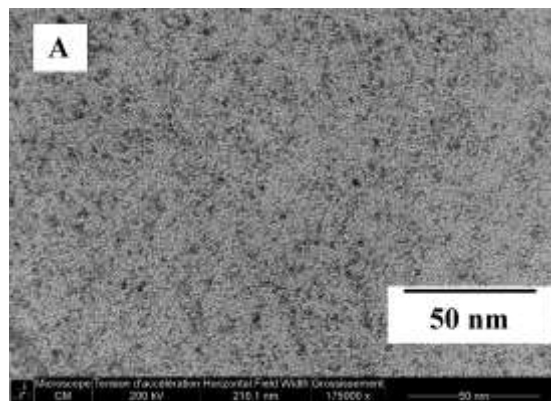


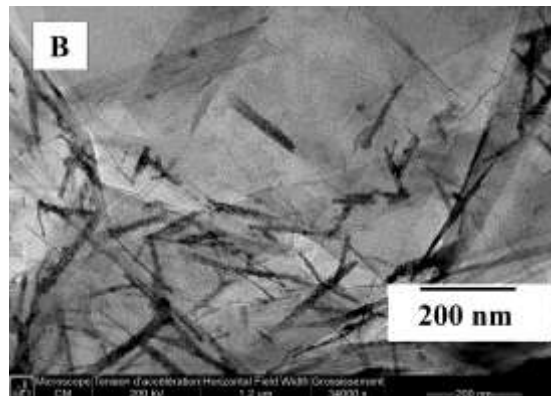
Figure III-14 : Diffractogrammes des rayons X obtenus pour des échantillons nitrurés entre 700 et 850°C (anticathode de Mo pour les échantillons nitrurés à 700 et 750°C, anticathode de Cu pour les échantillons nitrurés à 800 et 850°C). Les raies correspondant au support carboné sont repérées par * (fiche ASTM n°26-1076), celles de la phase W par ▼ (fiche ASTM n°04-0806) et celles de la phase nitrure par ◆ (WN : fiche ASTM n°75-1012 et W₂N : fiche ASTM n°25-1257).

Les images de microscopie électronique en transmission des échantillons sont présentées à la Figure III-15. Dans le cas du palier réalisé à 700°C, les particules dont la taille est de quelques nanomètres sont uniformément dispersées sur le support carboné. Néanmoins dès 750°C la présence d'agglomérats est décelée, confirmée par la diminution des largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction de WN. L'augmentation de la taille des particules et la formation de cristaux sont favorisées par l'élévation de la température. Le cliché de diffraction électronique réalisé sur un cristal montre la présence de nitrure (WN ou W₂N ?).

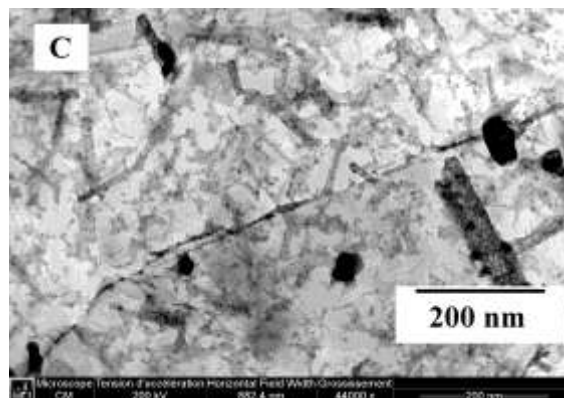
700°C



750°C



800°C



850°C

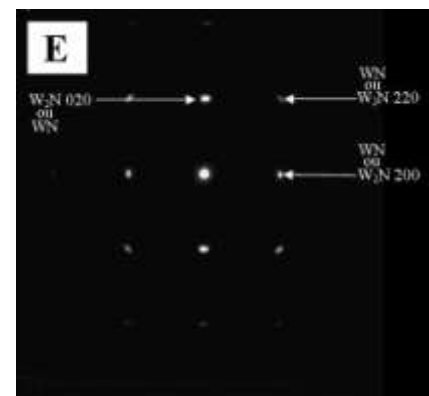
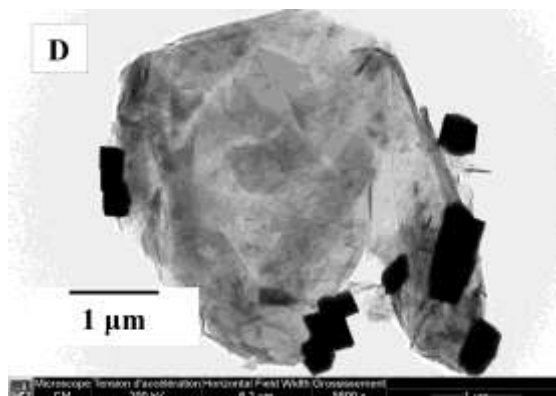


Figure III-15 : Images de microscopie électronique en transmission (champ clair) des échantillons nitrurés à : (A) 700°C ; (B) 750°C ; (C) 800°C et (D) 850°C et (E) le cliché de diffraction correspondant (indexé comme étant WN, fiche ASTM n°75-1012 ou W_2N , fiche ASTM n°25-1257)), avec palier de température de 2h

Tableau III-5 : Résultats obtenus pour les échantillons nitrurés en maintenant la température finale pendant 2h

Température de palier (°C)	700	750	800	850
Analyse élémentaire	W : 22,5% N : 1,5 %	W : 21,4% N : 1,6%	W : 21,7% N : 0,97%	W : 13% N : 0,68%
Rapport atomique N/W	0,85	0,97	0,58	0,70
Nature des phases cristallines	WN	WN	WN, W ₂ N	W, WN, W ₂ N
Taille des particules déterminées par Topas (nm)	5	5	7	9
Microscopie électronique	Dispersion homogène	Dispersion et agrégats	Agrégats et cristaux	Cristaux

2.2 Résultats obtenus sans palier de température

Afin de limiter le phénomène de frittage et de grossissement des particules, une deuxième série d'échantillons a été préparée en supprimant le palier de température de 2h. Les échantillons sont réduits de la même manière que précédemment, à 600°C par un courant d'hydrogène, puis nitrurés par NH₃ pendant la montée en température, de 600°C à la température finale (700 et 750°C). Le chauffage est arrêté dès que cette température est atteinte.

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons correspondants sont présentés Figure III-16. Une température de 700°C est trop faible pour parvenir à la nitruration complète du tungstène, puisque du tungstène est encore présent. A l'issue de la nitruration à 750°C, le produit obtenu est uniquement composé de nitrure de tungstène légèrement surstœchiométrique en azote (Tableau III-6). Par ailleurs, la microscopie électronique en transmission met en évidence la présence d'une part de particules nanométriques et d'autre part de quelques agglomérats qui justifient les raies de diffraction relatives au nitrure de tungstène sur le diffractogramme correspondant (Figure III-17) ainsi que la taille des particules déterminée par Topas.

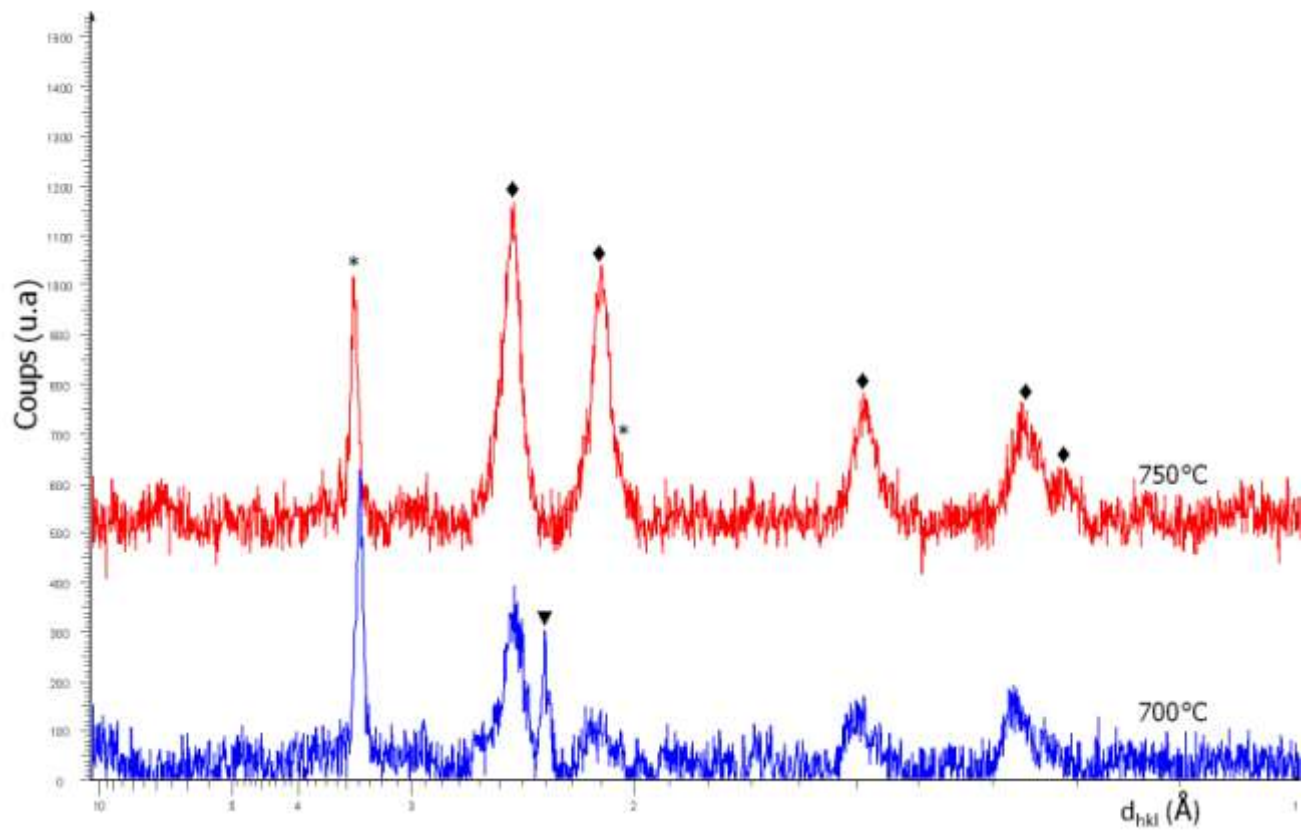
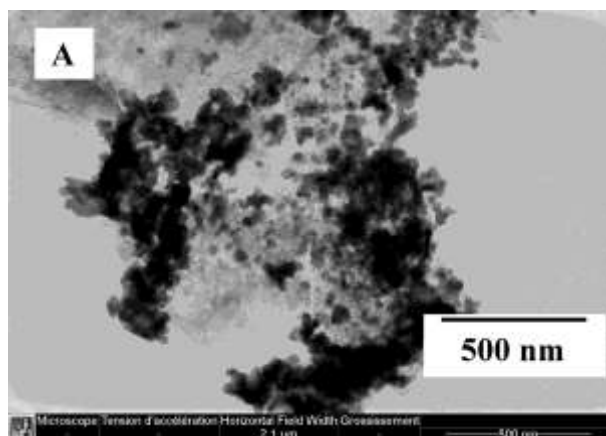


Figure III-16 : Diffractogrammes des rayons X (anticathode de Mo) obtenus pour les échantillons nitrurés à 700 et à 750°C, sans palier de température. Les raies correspondant au support carboné sont notées * (fiche ASTM n°26-1076), à la phase W par ▼ (fiche ASTM n°04-0806) et celles de la phase nitrides par ◆ (WN : fiche ASTM n°75-1012 et W₂N : fiche ASTM n°25-1257)

700°C



750°C

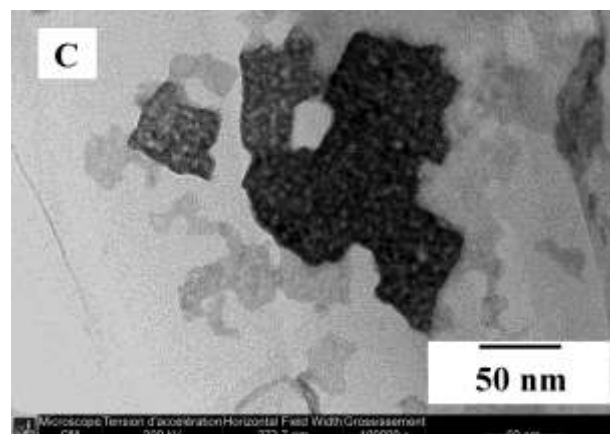
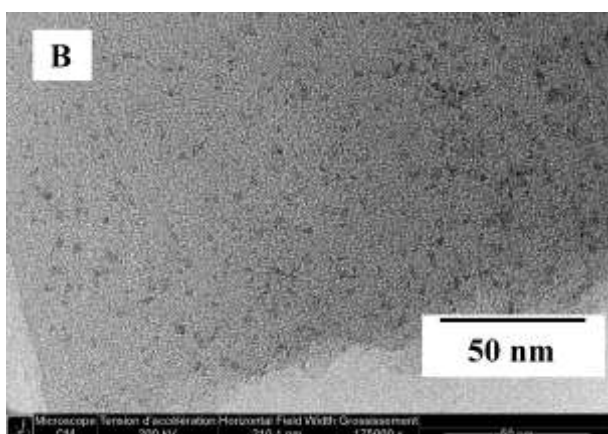


Figure III-17 : Images obtenues en microscopie électronique en transmission (champ clair) pour les échantillons nitrurés sans palier de température finale : (A) à 700°C, (B) et (C) à 750°C

Tableau III-6 : Résultats obtenus pour des échantillons nitrurés sans palier de température

Température de palier (°C)	700	750
Analyse élémentaire	W : 23,7% N : 1,2%	W : 22,9% N : 2,1%
Rapport atomique N/W	0,67	1,22
Nature des phases cristallines	W, W ₂ N	WN
Taille des particules déterminées par Topas (nm)	5	10
Microscopie électronique	Semis homogène et agrégats	Semis homogène et cristaux

Il est donc possible de déposer des nitrures de tungstène sur un support carboné. La méthode employée ne permet cependant pas d'obtenir uniquement des particules de petite taille. Il apparaît que la température de 750°C est la plus adaptée pour obtenir la nitruration complète du tungstène. Par ailleurs, la suppression du palier de température semble modérer les phénomènes d'agglomération.

3. Les mixtes platine-carbures de tungstène supportés : optimisation de la méthode des dépôts successifs

Parallèlement à l'élaboration de nanoparticules dérivées du tungstène, des catalyseurs mixtes platine-carbures de tungstène ont été préparés. L'objectif visé ici est de mettre en évidence un éventuel effet de synergie des propriétés électrocatalytiques. Nous avons montré dans le chapitre précédent que le dépôt simultané des précurseurs de platine et de tungstène était très difficile, l'halogénure de platine se décomposant en présence de celui du tungstène. Deux méthodes ont donc été testées pour remédier à ce problème. La première consiste à élaborer le carbure de tungstène supporté, avant d'ajouter le précurseur de platine et de le réduire à 350°C sous flux d'hydrogène. La seconde consiste à déposer en premier l'halogénure de platine, puis celui de tungstène, et enfin de procéder à la réduction-carburation simultanée des deux halogénures.

3.1 Dépôts successifs de WCl_6 , puis de $PtCl_4$, sur le support

La première étape de ce protocole consiste à déposer l'halogénure de tungstène (pour obtenir 20% massique de tungstène), qui est ensuite carburé à 900°C en présence d'un mélange H_2/CH_4 (85/15). Dans de telles conditions, on obtient des nanoparticules de 3 nm de diamètre. Le diffractogramme des rayons X montre la coexistence de carbure et d'hémi-carbure de tungstène (en accord avec ce qui a été observé au paragraphe 1.2.2).

La seconde étape du protocole consiste à déposer l'halogénure de platine à 450°C sous atmosphère de chlore puis à le réduire par un flux d'hydrogène à 350°C. Les échantillons ont été préparés dans des conditions telles que la quantité de $PtCl_4$ déposée sur le support devait conduire à la préparation d'un matériau contenant environ 10% de platine. Les résultats des analyses élémentaires montrent qu'environ la moitié du platine n'est pas retenue sur le support à l'issue de l'étape de réduction de $PtCl_4$ (Tableau III-7). Il est également intéressant de signaler que le taux de tungstène est peu modifié entre la première et la deuxième étape du protocole. La diffraction des rayons X ne permet pas de mettre en évidence la nature des phases présentes (raies de diffraction

mal définies), car les particules déposées sur le support sont nanométriques. Les observations en microscopie électronique (Figure III-18) confirment bien le caractère nanométrique des particules déposées dont la taille est comprise entre 1 et 2 nm. Néanmoins, ces techniques ne permettent pas de déterminer si les échantillons contiennent deux populations de nature distincte ou des particules bimétalliques.

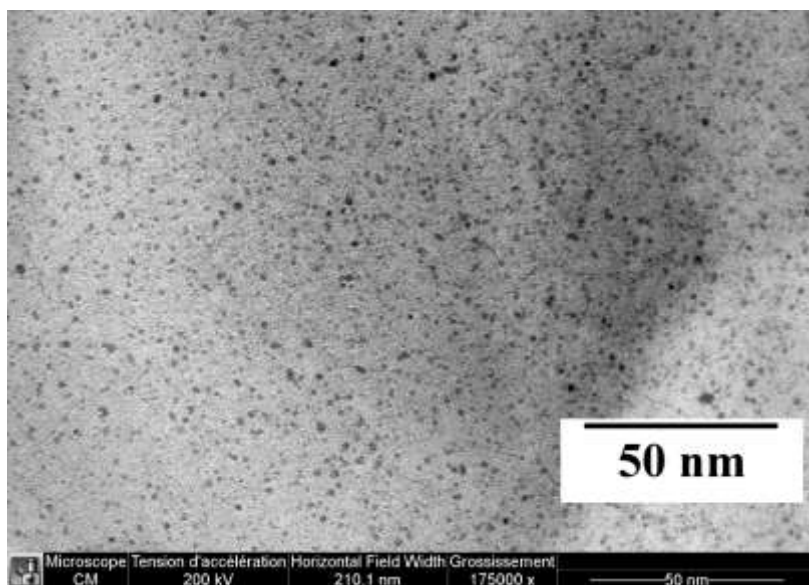


Figure III-18 : Image obtenue en microscopie électronique en transmission (champ clair) pour un échantillon où le carbure de tungstène a été déposé avant le platine.

3.2 Dépôts successifs de PtCl_4 , puis de WCl_6 , sur le support

Deux protocoles de synthèse ont été mis en œuvre. Ils se différencient par la température à laquelle l'halogénure de platine est déposé (450°C ou 500°C). A la suite de cette première étape, l'halogénure de tungstène est déposé à 400°C . Les quantités de chlorures introduites initialement sont telles que les produits finis devraient contenir 5% de platine et 20% de tungstène. Les halogénures sont alors traités thermiquement jusqu'à 900°C en présence d'un mélange H_2/CH_4 (85/15).

Les diffractogrammes des rayons X obtenus pour les deux types d'échantillons correspondants mettent en évidence la présence de W_2C et de platine (Figure III-19 A). Les clichés de microscopie électronique en transmission présentent une dispersion assez régulière de nanoparticules dont la taille n'excède pas 10 nm (Figure III-19 B et Figure III-19C). L'ensemble des résultats (analyse élémentaire, diffraction des rayons X) sont présentés dans le Tableau III-7.

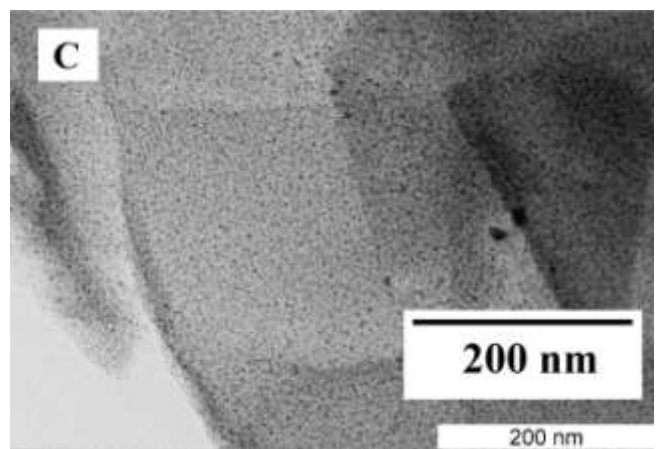
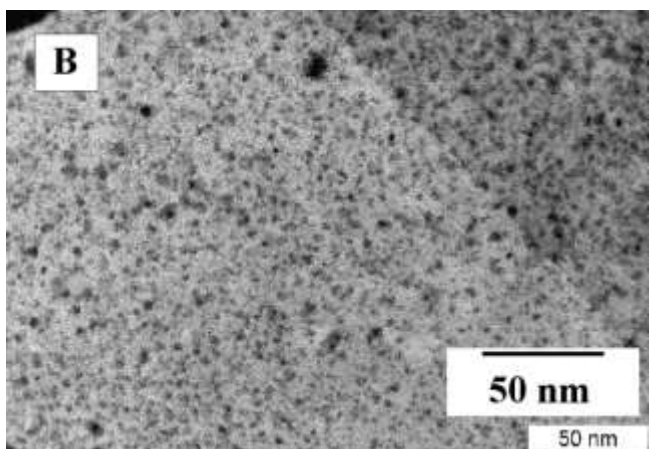
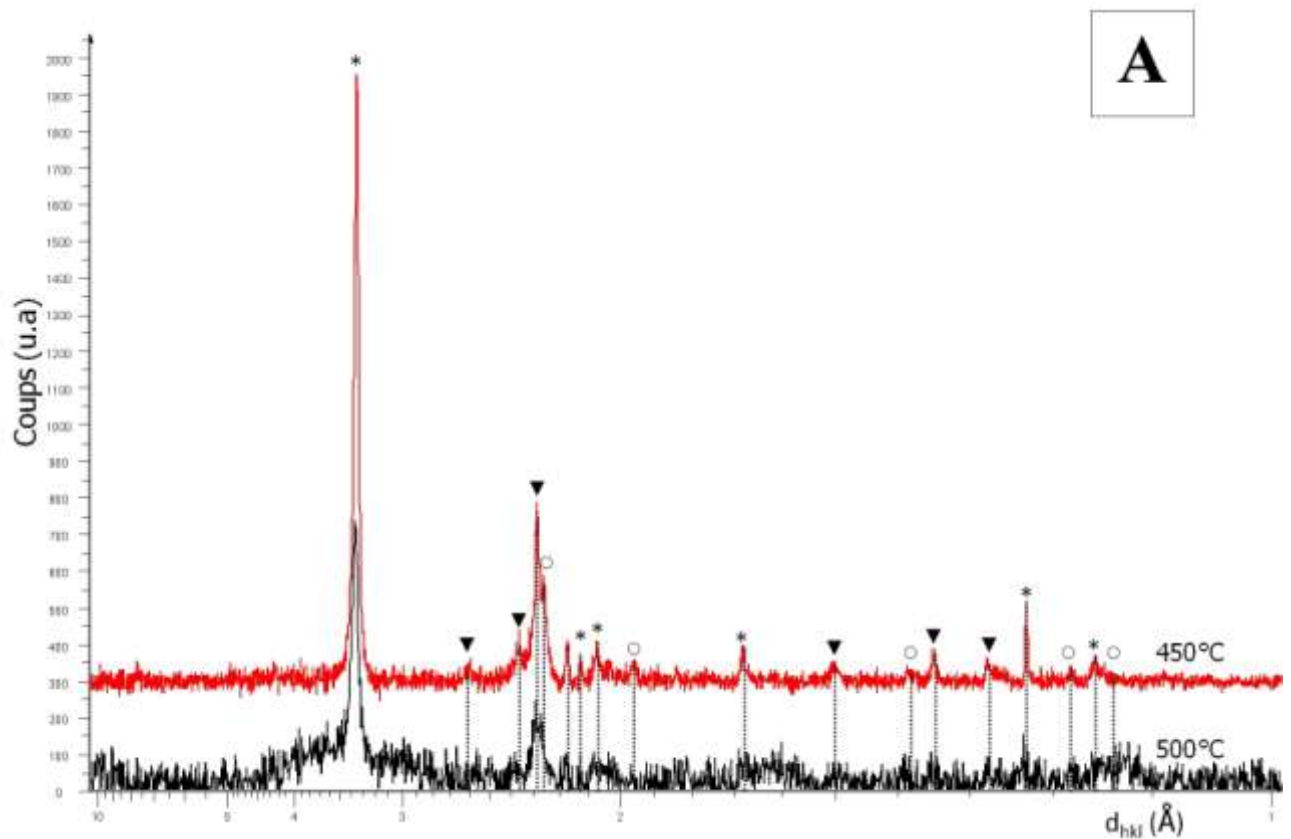


Figure III-19 : (A) Diffractogrammes des rayons X correspondant à l'échantillon pour lequel PtCl_4 est déposé à 450°C (anticathode de Cu) et l'échantillon pour lequel PtCl_4 est déposé à 500°C (anticathode de Mo). W_2C est représenté par \blacktriangledown (fiche ASTM n°35-0776), Pt par \circ (fiche ASTM n°04-0802) et C par $*$ (fiche ASTM n°26-1076). Images obtenues en microscopie électronique en transmission (champ clair) correspondant aux échantillons pour lesquels l'halogénure de platine a été déposé : (B) à 450°C et (C) à 500°C

Tableau III-7 : Résultats obtenus lors des dépôts de PtCl₄ et de WCl₆ sur le support carboné

Conditions expérimentales	Dépôt de W ₂ C, puis de PtCl ₄ , puis réduction à 350°C	PtCl ₄ déposé à 450°C, puis WCl ₆ déposé à 400°C	PtCl ₄ déposé à 500°C, puis WCl ₆ déposé à 400°C
Analyse élémentaire	Pt : 5,2% W : 13,6%	Pt : 1,4% W : 14,2%	Pt : 3,6% W : 16,9%
Nature des phases cristallines		W ₂ C, Pt	W ₂ C, Pt ?
Taille des particules déterminée par Topas (nm)		15	10
Microscopie électronique	Semis homogène	Semis homogène	Semis homogène

Les analyses chimiques élémentaires montrent une perte importante de platine dans le matériau final. La perte de tungstène est plus limitée. Le tétrachlorure de platine est en effet moins stable thermodynamiquement que l'hexachlorure de tungstène. Il se décompose dès sa température de fusion, à 370°C. L'ajout d'une pression partielle élevée de chlore (3 bar à la température de dépôt) limite pourtant cette décomposition en déplaçant l'équilibre.

Compte-tenu des résultats décrits par Tilquin *et al.*(5) concernant le phénomène d'intercalation de PtCl₄ dans du graphite granulaire artificiel (type Lonza KS6) et l'obtention de composés d'insertion de stade non défini, il est raisonnable de penser que le support carboné utilisé dans ce travail (constitué d'un squelette de graphite recouvert de façon plus ou moins homogène d'une fine couche de coke activé) est le siège de deux phénomènes réactionnels simultanés : l'adsorption sur le support poreux et l'intercalation dans la matrice de graphite, phénomènes dont on ne connaît ni l'importance relative ni les caractéristiques thermodynamiques.

En conclusion, la comparaison des résultats obtenus pour les deux méthodes de dépôt montre que la première méthode, qui consiste à déposer le chlorure de platine sur le carbure de tungstène supporté, est favorable au dépôt de platine.

4. Elaboration et caractérisation de matériaux de référence contenant du platine

Pour juger des performances électrochimiques de nos matériaux, il s'est avéré nécessaire d'élaborer des catalyseurs témoins à base de platine supporté sur divers matériaux carbonés. Le platine est déposé à l'aide d'une méthode de dépôt par voie humide (cf. paragraphe 2.4.1 du chapitre précédent) sur deux supports carbonés : un support commercial (le Vulcan[®] XC-72R), et le support dérivé du GEC.

Ces matériaux sont caractérisés par analyse élémentaire, diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission.

4.1 Platine supporté sur le Vulcan[®] XC-72R

Les résultats obtenus sur le support commercial montrent que le platine y est aisément déposé. L'analyse élémentaire révèle que la quantité de platine attendue sur le support (20%) est bien présente. L'échantillon contient majoritairement des particules nanométriques dont la taille moyenne est estimée à 4 nm, régulièrement réparties sur le support carboné, comme le montre la Figure III-20.

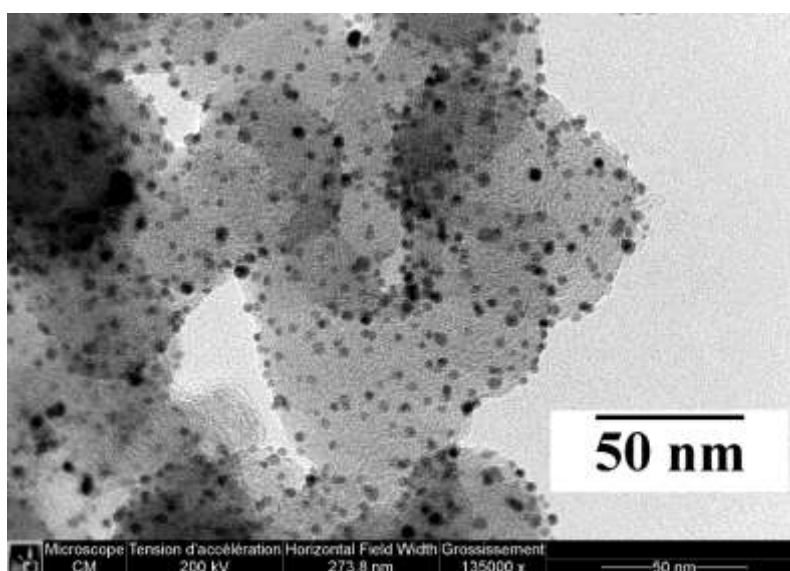


Figure III-20 : Image en champ clair obtenue en microscopie électronique en transmission du platine déposé par voie humide sur le Vulcan[®]XC-72R

4.2 Platine supporté sur le support dérivé du GEC

Comme dans le cas du support précédent, le platine est déposé sur le support dérivé du graphite expansé en milieu glycol. Le dépôt de platine se fait plus difficilement sur ce dernier. En effet, seulement 7% massique de platine (sur les 20% attendus) sont déposés sur le support.

Le diffractogramme des rayons X présenté sur la Figure III-21 A montre la présence de raies correspondant au platine. La taille des cristallites peut être estimée par le logiciel Topas à 2-3 nm. La microscopie électronique en transmission révèle que les particules de platine ont tendance à former des chaînes (Figure III-21 B).

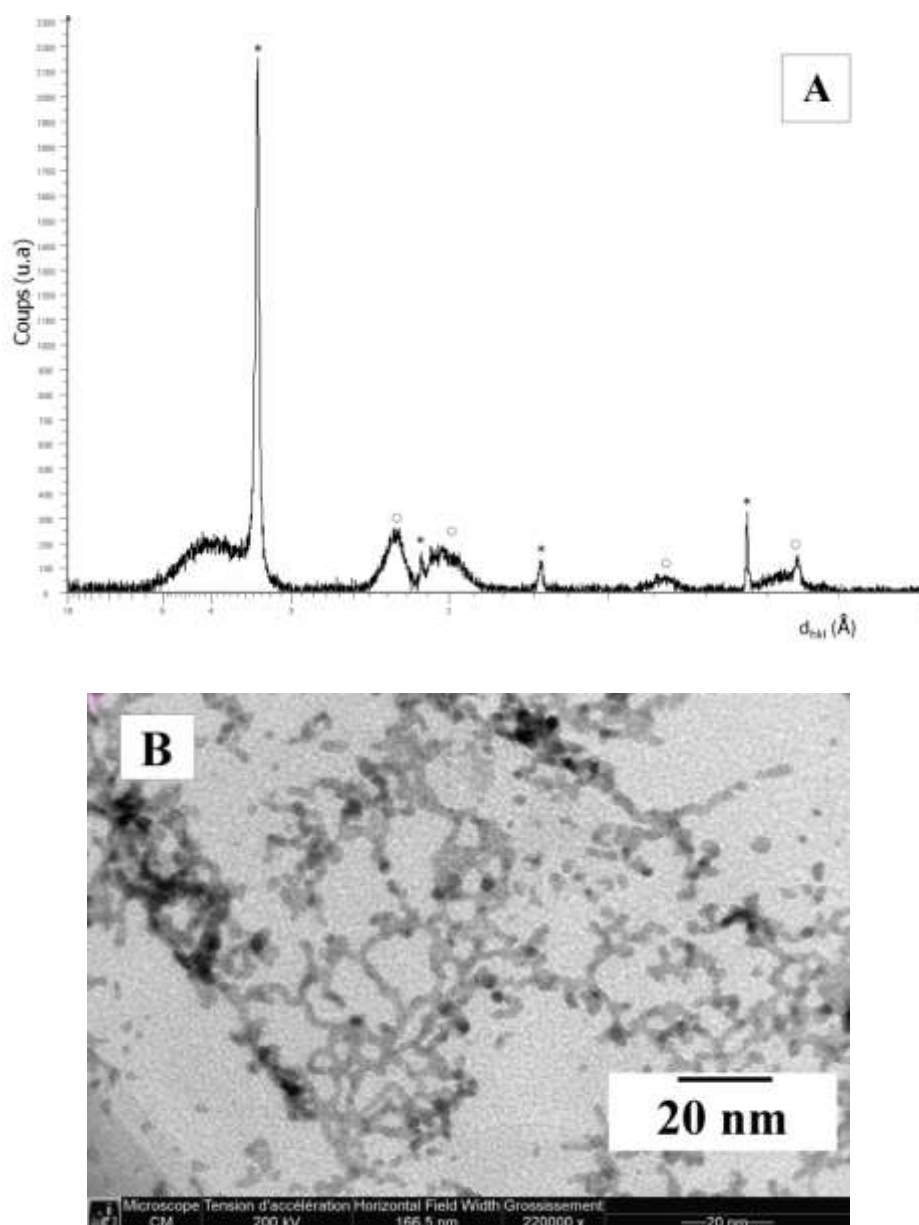


Figure III-21 : (A) Diffractogramme des rayons X (Mo K α) de l'échantillon de Pt déposé sur le support de laboratoire. Pt est représenté par \circ (fiche ASTM n°04-0802) et C par * (fiche ASTM n°26-1076). (B) Image obtenue en microscopie électronique en transmission correspondante

5. Conclusion

Des dérivés du tungstène ont été obtenus à partir d'un précurseur halogéné. Leur élaboration sous forme nanoparticulaire et la nature des phases dépendent des conditions de synthèse. L'étude du traitement de l'halogénure par l'hydrogène révèle qu'une température de 550°C est suffisante pour obtenir des nanoparticules de tungstène supportées. En revanche, un début de carburation apparaît lorsque la température atteint 800°C. Des nanoparticules d'hémicarbure de tungstène sont obtenues lorsque la carburation fait intervenir un gaz carburant (mélange H₂/CH₄). Cependant, la phase carbure WC n'est jamais obtenue seule mais est toujours accompagnée d'une phase incomplètement carburée. Des nitrures de tungstène ont pu être préparés à des températures comprises entre 700 et 850°C, avec des tailles de particules souvent supérieures à 10 nm.

Des catalyseurs mixtes de platine et d'hémicarbure de tungstène ont été obtenus en déposant successivement des halogénures précurseurs (PtCl₄ et WCl₆). Le dépôt du platine est favorisé lorsque l'hémicarbure de tungstène a été préalablement déposé sur le support carboné dérivé du GEC.

Ces différents catalyseurs sont testés en demi-pile, afin de déterminer leur activité électrocatalytique et leur comportement dans un milieu agressif.

6. Références Bibliographiques

1. **S. Puricelli.** *Elaboration, caractérisation et études des propriétés catalytiques de matériaux carbonés poreux et fonctionnalisés par du molybdène.* 2005. Thèse.
2. **S. Cahen, G. Furdin, J.F. Marêché, A. Albiniaik.** 2008, Carbon, Vol. 46, pp. 511-517.
3. **E. Stumpp.** 1977, Materials Science and Engineering, Vol 31, pp. 53-59.
4. **J.M. Giraudon, P. Devassine, J.F. Lamonier, L. Delannoy, L. Leclercq, G. Leclercq.** 2000, Journal of Solid State Chemistry, Vol. 154, pp. 412-426.
5. **J.Y. Tilquin, R. Côté, G. Veilleux, D. Guay, J.P. Dodelet, G. Denès.** 1994, Carbon, Vol. 33, pp. 1265-1278.

IV. Chapitre 4 : Etude des performances électrochimiques des catalyseurs

Lors des tests effectués en demi-pile, l'électrode est directement alimentée par les réactifs gazeux *via* la couche de diffusion ce qui permet de s'affranchir de la limitation due à l'apport de réactifs. Les protons sont directement apportés *via* la membrane de Nafion[®]. La limitation de la vitesse de réaction par l'apport de réactifs est donc faible. Il faut cependant s'assurer que l'électrolyte ne sature pas l'échantillon en s'introduisant entre le bouchon et la grille d'or ou en noyant l'échantillon (surhydratation).

1. Les catalyseurs à base de platine

Bien que ce travail soit principalement dédié aux dérivés du tungstène, il est apparu judicieux pour juger des performances électrochimiques de nos matériaux, de mener une étude comparative sur des catalyseurs à base de platine. Le catalyseur commercial (fournisseur Alfa Aesar, 20% de platine) peut être utilisé comme une référence. En complément une étude électrochimique a été réalisée sur des catalyseurs à base de platine dispersés sur différents supports carbonés, d'une part le Vulcan[®] XC72 communément utilisé dans cette application et d'autre part le support carboné élaboré à partir de graphite expansé comprimé. Ces matériaux ont été testés du côté anodique et du côté cathodique de la pile. Le pourcentage massique de platine et la taille des nanoparticules de platine constituant ces matériaux sont répertoriés dans le Tableau IV-1.

1.1 Réduction de l'oxygène

Les courbes de réduction de l'oxygène relatives aux trois types de catalyseurs sont présentées Figure IV-1, Figure IV-2 et Figure IV-3. Les caractéristiques électrochimiques de ces trois échantillons sont répertoriées Tableau IV-1. Les Figure IV-1 et Figure IV-2 présentent respectivement les courbes correspondant aux échantillons avant et après correction de l'effet capacitif et de la chute ohmique. Les courbes de la Figure IV-3 sont normalisées par rapport à la quantité de platine.

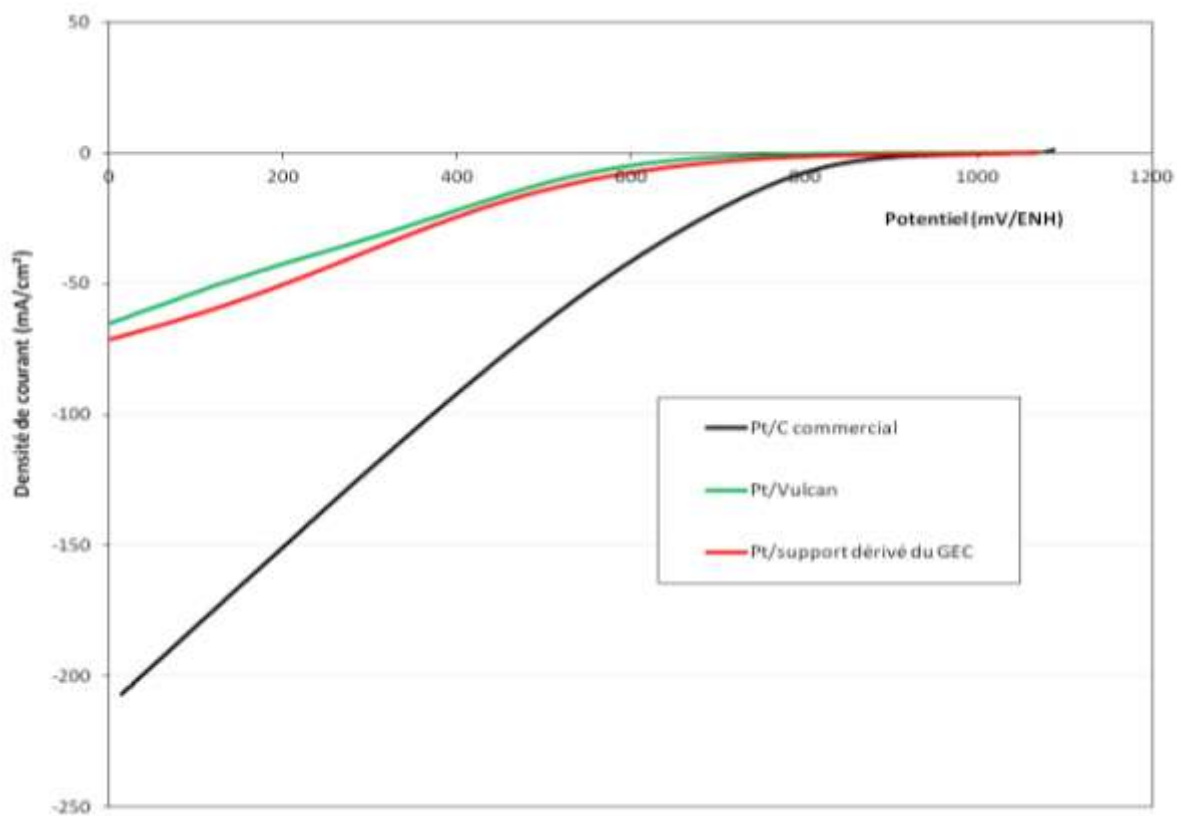


Figure IV-1 : Courants de réduction de l'oxygène sur le platine déposé sur divers supports carbonés, comparés au catalyseur commercial (électrolyte H₂SO₄ 0,5 M)

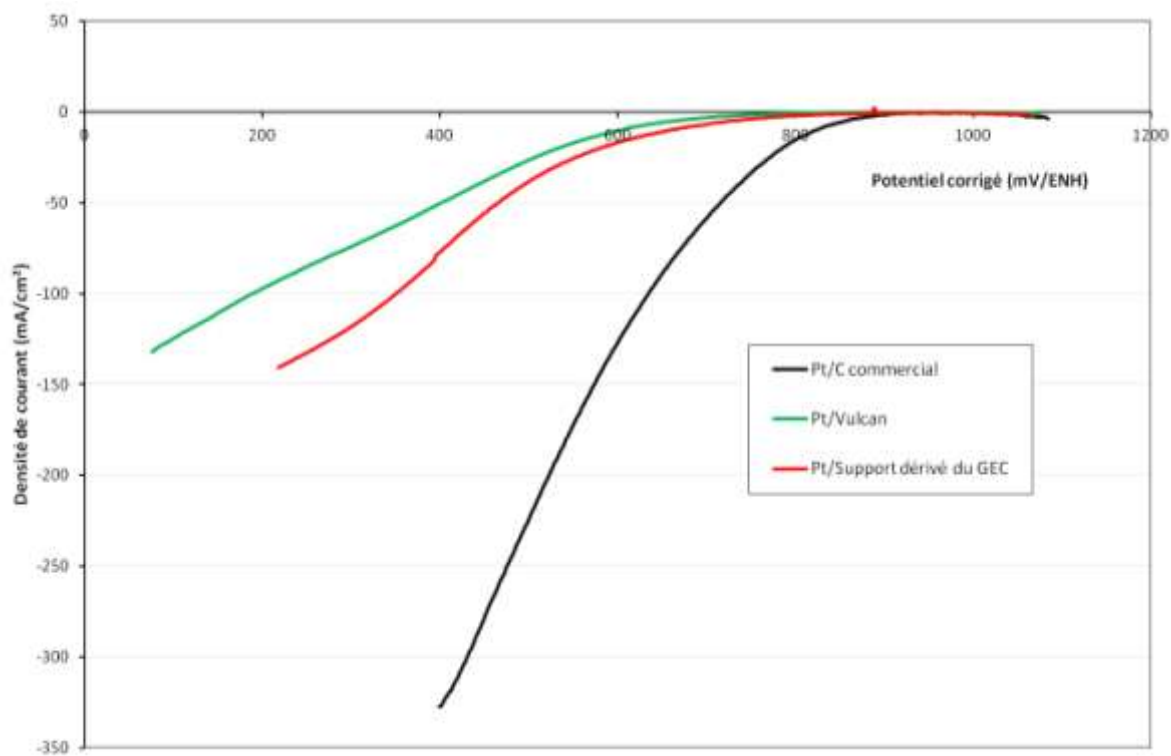


Figure IV-2 : Courants de réduction de l'oxygène sur platine déposé sur divers supports carbonés après correction de l'effet capacitif et de la chute ohmique (électrolyte H₂SO₄ 0,5 M)

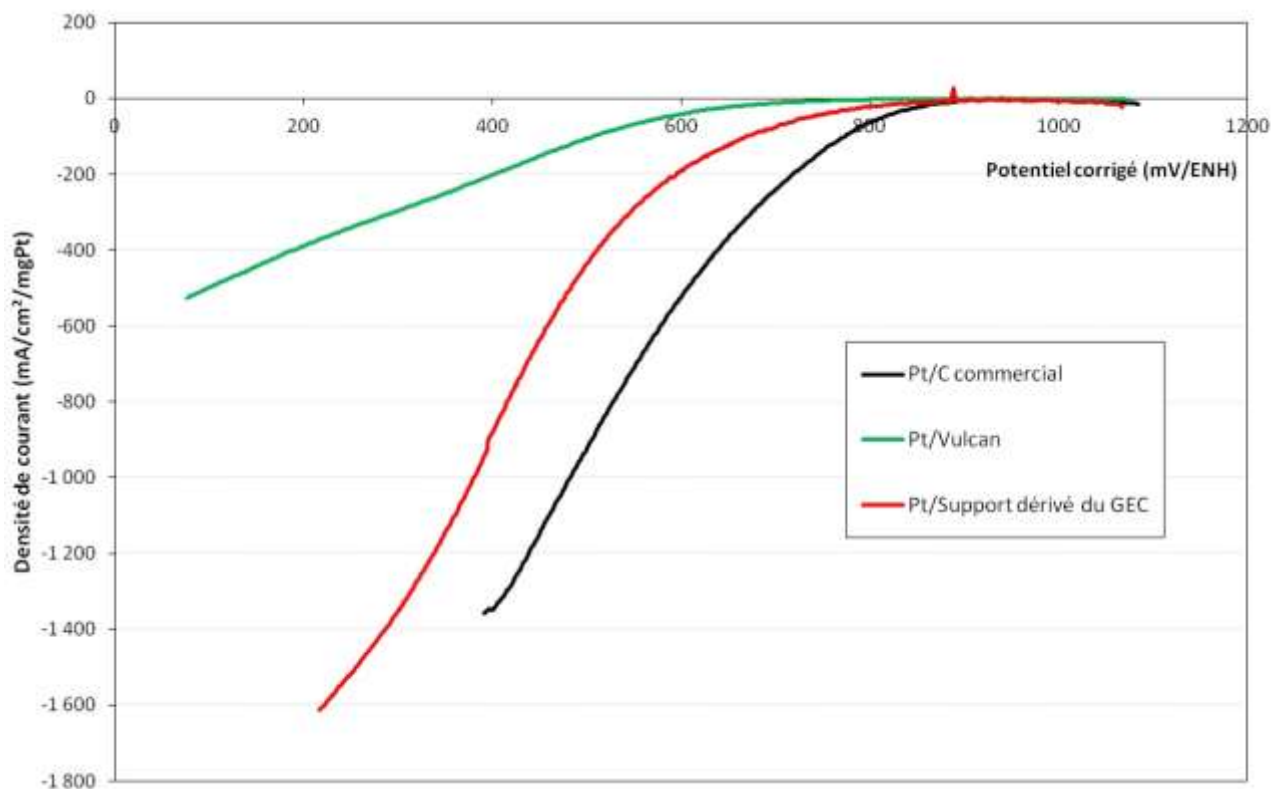


Figure IV-3 : Courants de réduction de l'oxygène sur platine déposé sur divers supports carbonés ramenés en milligramme de platine et corrigés de l'effet capacitif et de la chute ohmique (électrolyte H₂SO₄ 0,5 M)

Tableau IV-1 : Pourcentages massiques, taille des particules et performances électrochimiques en réduction de l'oxygène des catalyseurs de platine déposés sur divers supports

Echantillon	% massique Pt (rappel)	Taille des particules (nm)	Potentiel à circuit ouvert (mV/ENH)	Densité de courant à 0,9 V/ENH (mA.cm ⁻²)	Densité de courant à 0,9 V/ENH (mA.cm ⁻² .mg ⁻¹ Pt)	Résistance ohmique des assemblages (Ω)
Catalyseur commercial	19,4	3	1037	-1,6	-6,6	1,6
Pt/Vulcan [®]	20,0	4	975	-0,2	-0,9	1,2
Pt/support dérivé du GEC	7,0	5	990	-0,5	-4,8	3

Quel que soit le matériau testé, le potentiel à circuit ouvert se situe autour de 1 V/ENH, valeur correspondant au catalyseur de platine commercial contenant 20% de métal.

Cependant la densité de courant à 0,9 V/ENH et plus généralement les courants de réduction varient selon le support. Ces différences de performances ne peuvent pas être simplement attribuées à la quantité de platine et à la qualité de la dispersion du catalyseur sur le support (similaire dans les trois cas), mais à la nature de ce support. En effet, la Figure IV-2 montre que les performances électrochimiques du platine sur le support dérivé du GEC sont meilleures que celles du platine sur Vulcan® bien que la quantité de platine soit presque trois fois plus faible. Cette amélioration pourrait être liée à une plus grande pureté chimique dans le support dérivé du GEC, à sa conductivité électrique plus élevée, et à sa texture poreuse plus accessible.

La représentation semi-logarithmique de ces résultats permet de déterminer une pente de Tafel de - 120 mV/décade pour les deux catalyseurs de platine préparés au laboratoire (Figure IV-4 et Figure IV-5). Ceci montre que l'étape limitante est :

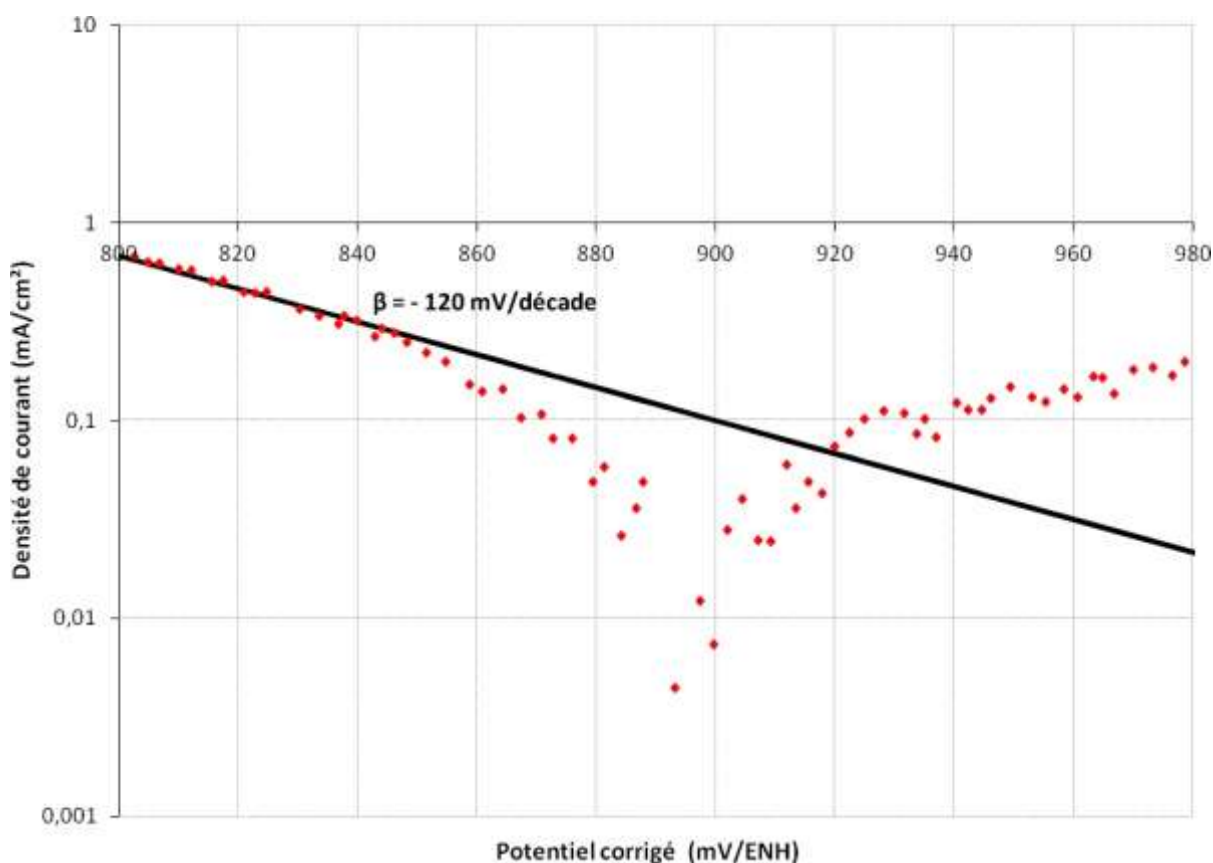
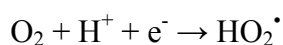


Figure IV-4: Représentation semi-logarithmique des résultats obtenus en voltampérométrie cyclique pour le platine déposé sur le Vulcan® et droite de Tafel correspondante à la partie cathodique

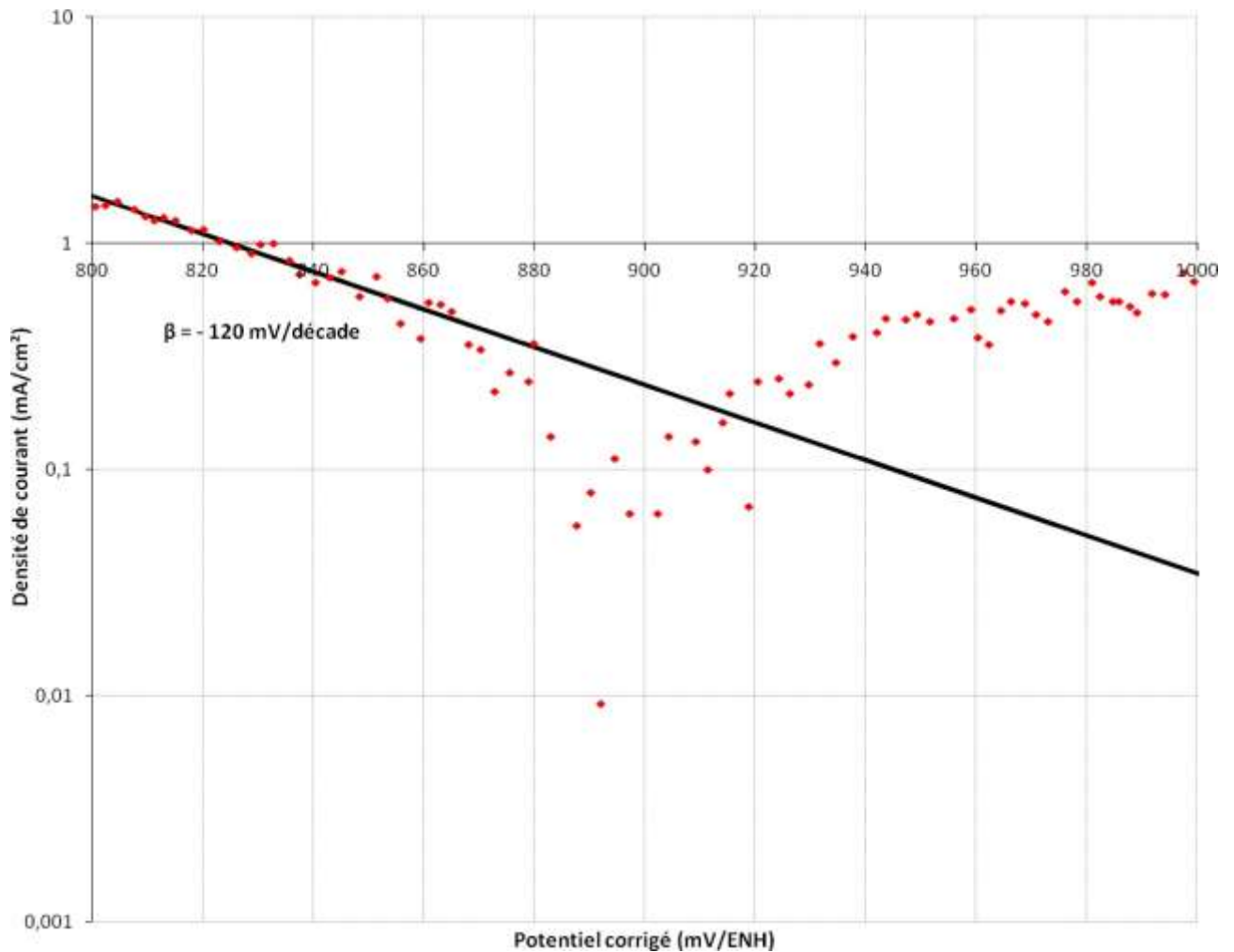


Figure IV-5 : Représentation semi-logarithmique des résultats obtenus en voltampérométrie cyclique pour le platine déposé sur le dérivé du GEC et droite de Tafel correspondante à la partie cathodique

1.2 Oxydation de l'hydrogène.

Les voltampérogrammes obtenus lors de l'oxydation de l'hydrogène sur le platine déposé sur les trois supports sont présentés Figure IV-6, Figure IV-7 et Figure IV-8. La réaction électrochimique n'entraînant pas d'effet capacitif, les voltampérogrammes des Figure IV-7 et Figure IV-8 sont uniquement corrigés de la chute ohmique.

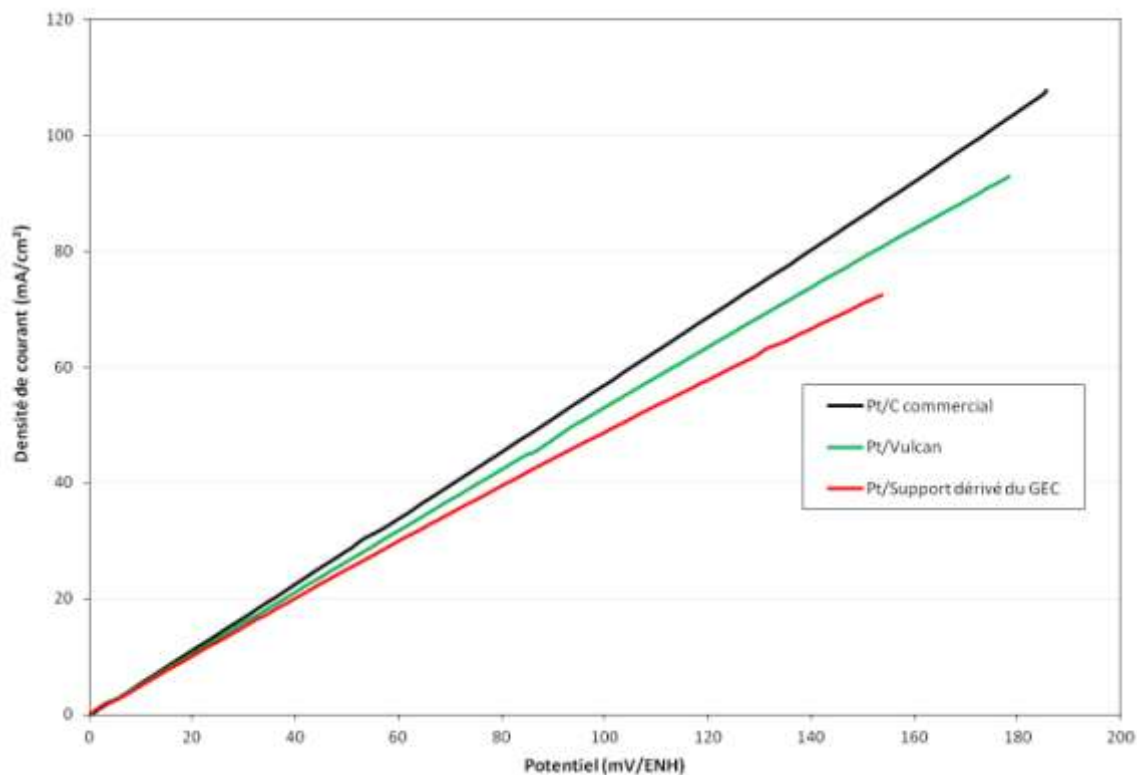


Figure IV-6 : Courants d'oxydation de l'hydrogène sur platine déposé sur le Vulcan® et le support dérivé du GEC ; comparaison avec un catalyseur commercial (électrolyte H₂SO₄ 0,5 M).

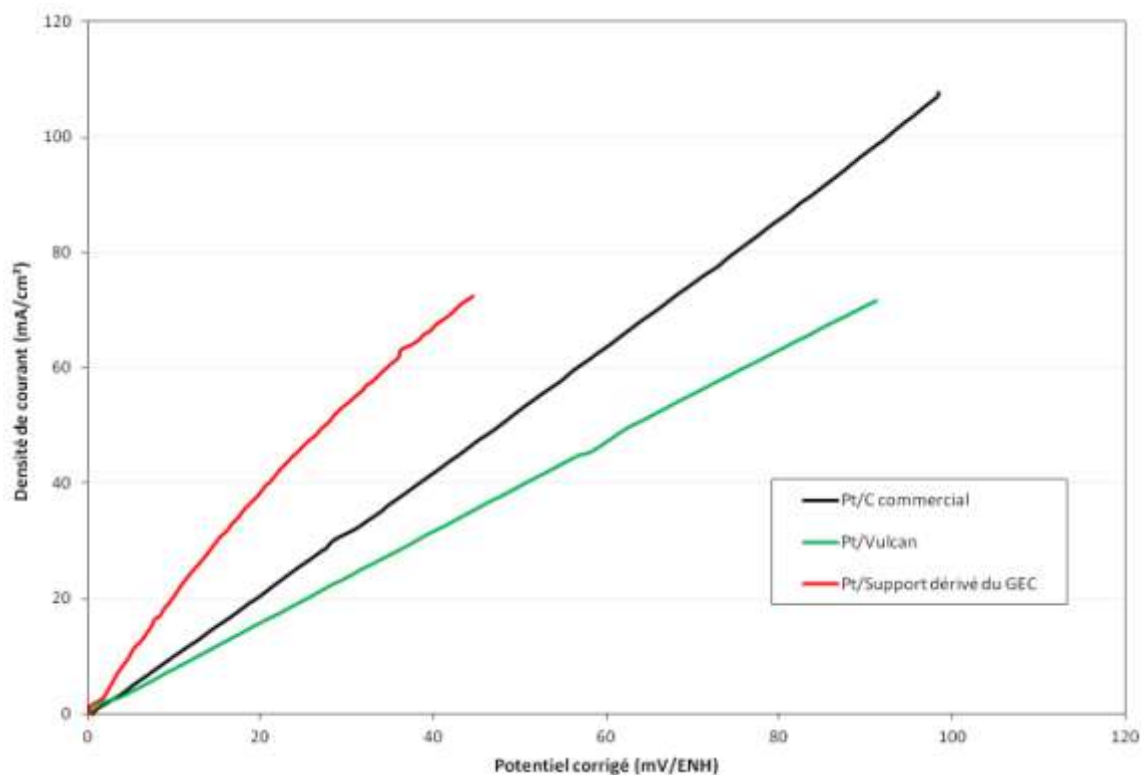


Figure IV-7 : Courants d'oxydation de l'hydrogène sur platine déposé sur le Vulcan® et le support dérivé du GEC ; comparaison avec un catalyseur commercial (électrolyte H₂SO₄ 0,5 M). Les valeurs des potentiels sont corrigées de la chute ohmique.

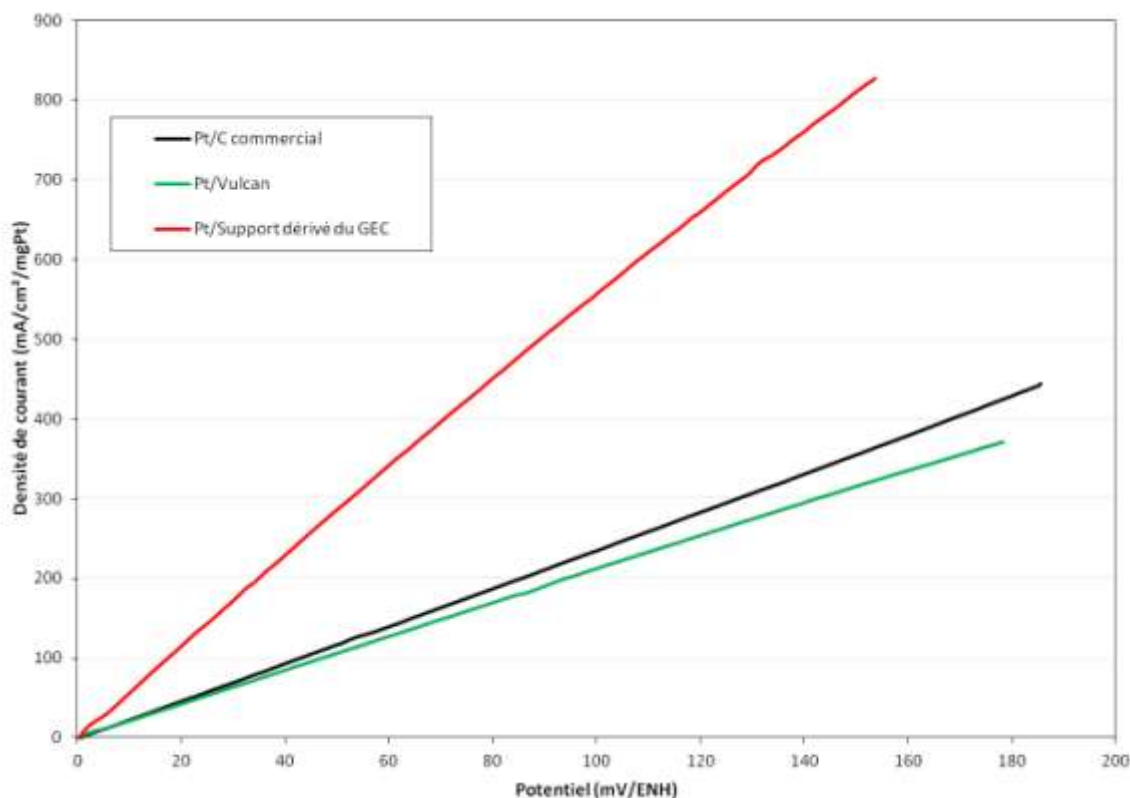


Figure IV-8 : Courants d'oxydation de l'hydrogène sur platine déposé sur le Vulcan® et le support dérivé du graphite expansé ; comparaison avec un catalyseur commercial (électrolyte H₂SO₄ 0,5 M). Valeurs ramenées au milligramme de platine.

Si les données brutes concernant les courants d'oxydation de l'hydrogène obtenus sur ces trois catalyseurs sont comparables, ils se distinguent dès que les courants d'oxydation sont mesurés en fonction de la quantité de platine. Ces courbes montrent que l'intensité du courant qui traverse le circuit est deux fois plus importante dans le cas du support dérivé du GEC, mettant ainsi en évidence l'intérêt du support.

2. Les catalyseurs à base de tungstène

Compte-tenu des résultats présentés dans le chapitre 3 paragraphe 1.1, nous considérons deux familles de matériaux obtenus par réduction de WCl₆ en présence d'hydrogène :

- ceux réduits à des températures inférieures à 550°C, dont l'analyse élémentaire révèle la présence de chlore en quantité non négligeable ;
- ceux réduits à une température supérieure ou égale à 550°C.

2.1 Réduction de l'oxygène.

La Figure IV-9 présente les courbes de réduction de l'oxygène obtenues pour les deux familles de matériaux.

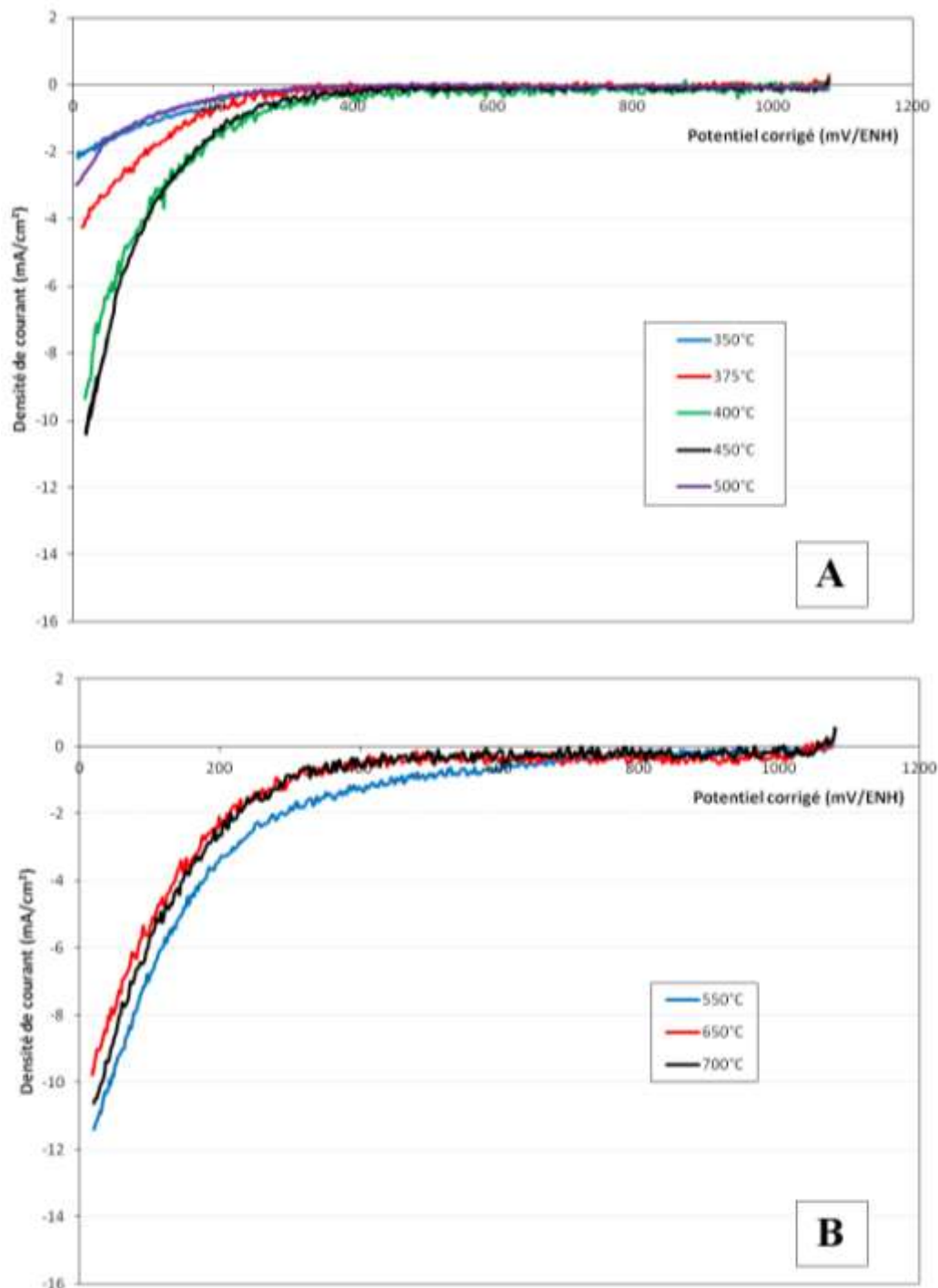


Figure IV-9 : courants de réduction de l'oxygène sur les échantillons traités : (A) entre 350 et 500°C et (B) entre 550 et 700°C après correction de l'effet capacitif et de la chute ohmique (électrolyte H₂SO₄ 0,5M)

Les voltampérogrammes obtenus sur le même échantillon à plusieurs jours d'intervalle se superposent : les assemblages sont donc stables.

Les valeurs de potentiel à circuit ouvert des assemblages correspondant à la première famille de catalyseurs à base de tungstène (chlorures incomplètement réduits) sont rassemblées dans le Tableau IV-2. Le Tableau IV-3 correspond aux données relatives aux catalyseurs préparés à plus haute température. Notons que pour l'ensemble des échantillons, la résistance ohmique de l'assemblage est de 3,0 ohms. Les pentes de Tafel ont également été estimées.

Tableau IV-2 : Potentiels à circuit ouvert et pentes de Tafel pour les matériaux traités sous H₂ entre 350 et 500°C (incomplètement réduits)

Température de traitement (°C)	Potentiel à circuit ouvert (mV/ENH)	Pente de Tafel (cathodique) (mV/décade)
350	521	- 230
375	468	- 200
400	514	- 200
450	534	- 200
500	509	- 220

Tableau IV-3 : Caractéristiques des matériaux réduits traités sous H₂ entre 550 et 700°C

Température de traitement (°C)	Pourcentage massique de tungstène	Phases identifiées	Taille des particules (nm)	Potentiel à circuit ouvert (mV/ENH)	Pente de Tafel cathodique (mV/décade)
550	14,4	W cubique et cubique centré	16	534	- 300
650	28,6	W cubique et cubique centré	10	514	- 200
700	12,3	W cubique centré	20	482	- 200

Comme on pouvait s'y attendre, les performances électrochimiques des matériaux imparfaitement réduits sont mauvaises. Dans le cas des matériaux complètement réduits, le potentiel à circuit ouvert reste faible de même que la densité de courant. Ces résultats montrent que le tungstène possède des propriétés catalytiques pour la réduction de l'oxygène très limitées.

Les pentes de Tafel sont très différentes de celles usuellement reportées pour le catalyseur de platine (Figure IV-10). Ces résultats expérimentaux sont difficiles à interpréter, mais ils peuvent être dus à des phénomènes ayant lieu en surface du catalyseur. Aucune donnée n'est précisée dans la littérature pour expliquer ces valeurs de pentes. Rappelons que les nanoparticules de tungstène sont passivées avant d'être testées en électrocatalyse. Cette étape conduit probablement à la formation d'oxydes de surface. Or les phases oxydes de tungstène sont caractérisées par une stœchiométrie extrêmement complexe qui ne peut pas être contrôlée. Cette raison pourrait à elle seule expliquer pourquoi cette série de matériaux conduit à des propriétés aussi différentes.

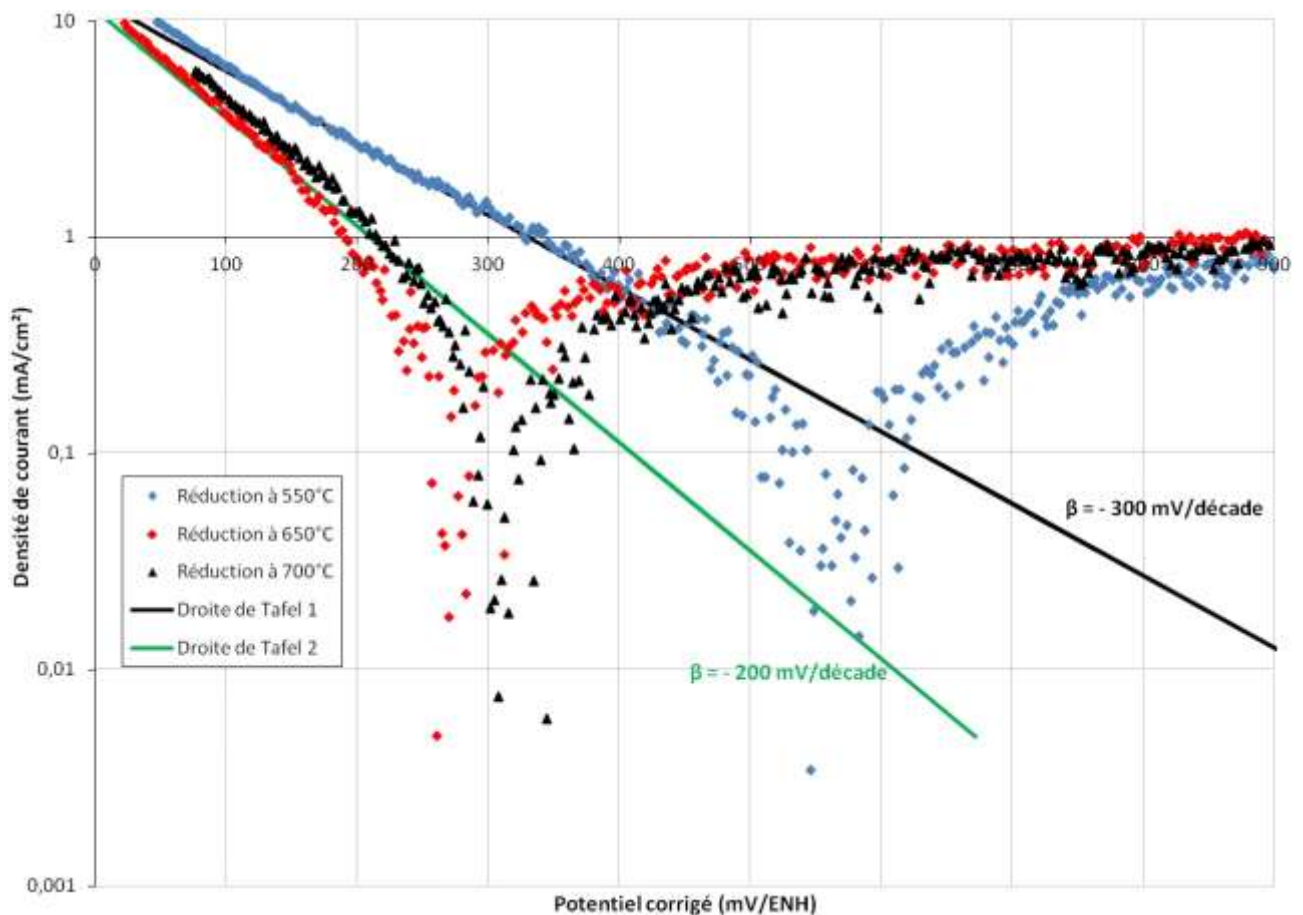


Figure IV-10 : Représentation semi-logarithmique des résultats obtenus en voltampérométrie cyclique pour les échantillons réduits à 550, 650 et 700°C et droites de Tafel correspondant à la partie cathodique

2.2 Oxydation de l'hydrogène.

L'étude de la réaction d'oxydation de l'hydrogène sur de tels matériaux a montré qu'aucun de ceux-ci ne présente une activité catalytique intéressante pour ce type de réaction. La Figure IV-11 présente à titre d'exemple la courbe obtenue avec le matériau complètement réduit à 650°C.

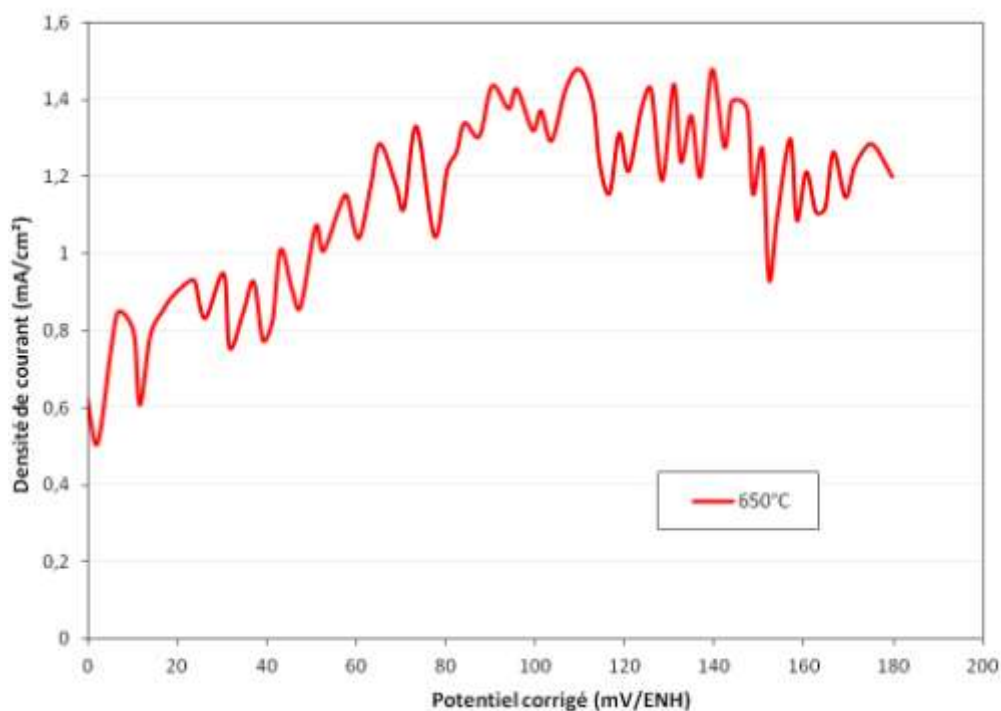


Figure IV-11 : Courants d'oxydation de l'hydrogène pour des traitements sous flux d'hydrogène à 350°C et 650°C après correction de la chute ohmique.

Les courants d'oxydation ne dépassent pas 1,5 mA et sont donc très inférieurs aux courants mesurés sur le platine, qui sont compris entre 70 mA et 130 mA selon le type de support.

3. Les catalyseurs à base de carbures de tungstène

3.1 Réduction de l'oxygène

Les résultats présentés dans le chapitre précédent ont montré que quelle que soit la teneur en méthane du mélange gazeux carburant H₂/CH₄ les matériaux obtenus contiennent à la fois du carbure de tungstène et de l'hémi-carbure de tungstène. Il a cependant été montré que pour une composition donnée, la taille des particules augmente avec la température de traitement. De plus pour une température donnée, la taille des particules diminue quand la teneur en méthane augmente. Les performances électrochimiques de ces matériaux sont présentées Figure IV-12, Figure IV-13 et Figure IV-14. Le Tableau IV-4 regroupe l'ensemble des données relatives à ces matériaux.

La Figure IV-12 présente une évolution logique des performances électrochimiques des matériaux obtenus par action d'un mélange H₂/CH₄ 90/10 à une température de traitement comprise entre 850 et 1000°C. En effet la densité de courant diminue lorsque la température de traitement augmente, c'est-à-dire lorsque la taille des particules augmente, la surface active devenant plus faible.

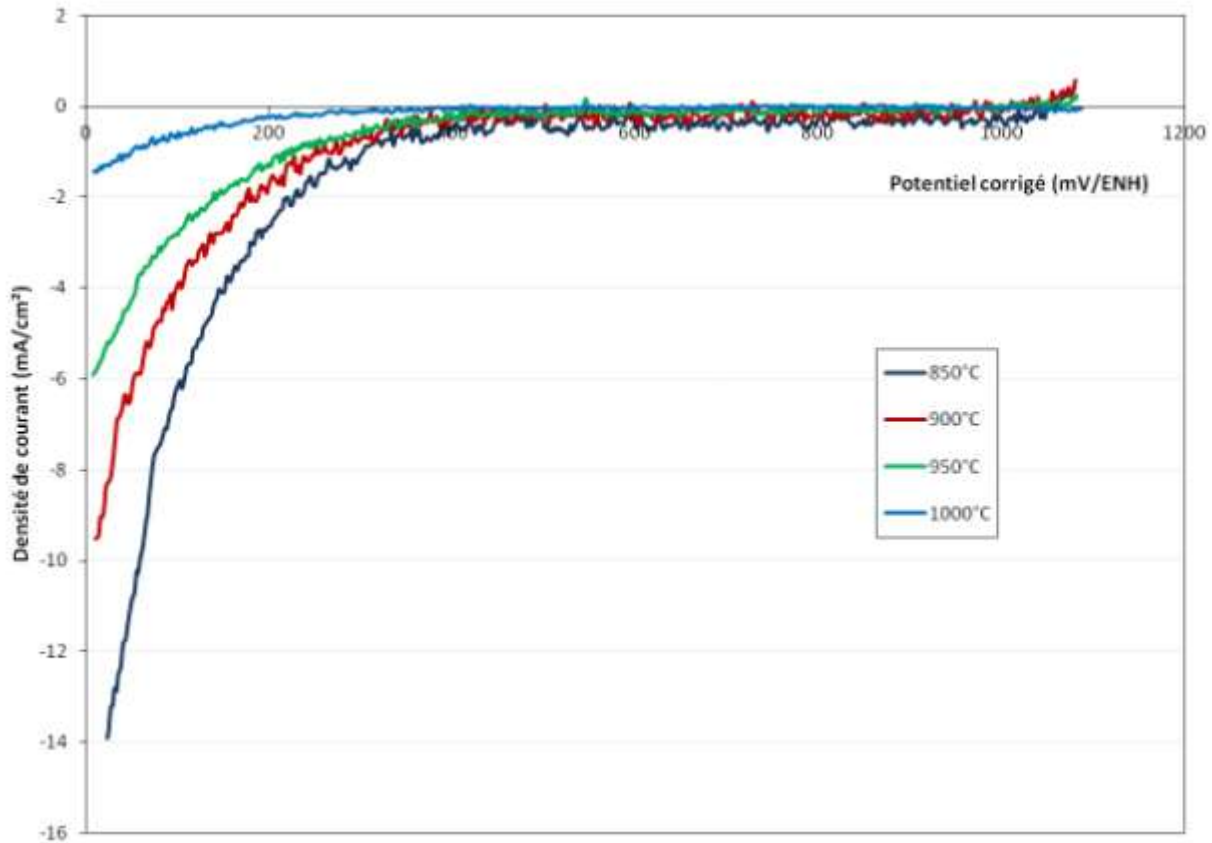


Figure IV-12 : Courants de réduction de l'oxygène sur les échantillons préparés à 850, 900, 950, et 1000°C avec une composition en gaz carburant H₂/CH₄ 90/10 après correction de l'effet capacitif (électrolyte H₂SO₄ 0,5 M)

L'influence de la température de traitement sur les performances électrochimiques des matériaux obtenus par action des mélanges plus riches en méthane (mélange carburant H₂/CH₄ 85/15 et 80/20) est moins importante.

En effet, pour un mélange gazeux donné, il y a très peu d'influence de la température de traitement sur la valeur de potentiel à circuit ouvert (OCV). Cette caractéristique est toutefois sensiblement améliorée lorsque le mélange carburant est plus riche en méthane. Les pentes de Tafel sont estimées entre - 180 et - 230 mV/décade. Ces résultats montrent que le phénomène limitant n'est pas fondamentalement différent de celui observé pour le tungstène métallique.

Les propriétés électrochimiques de ces catalyseurs restent inférieures à celle du platine mais sont bien meilleures que celles du tungstène.

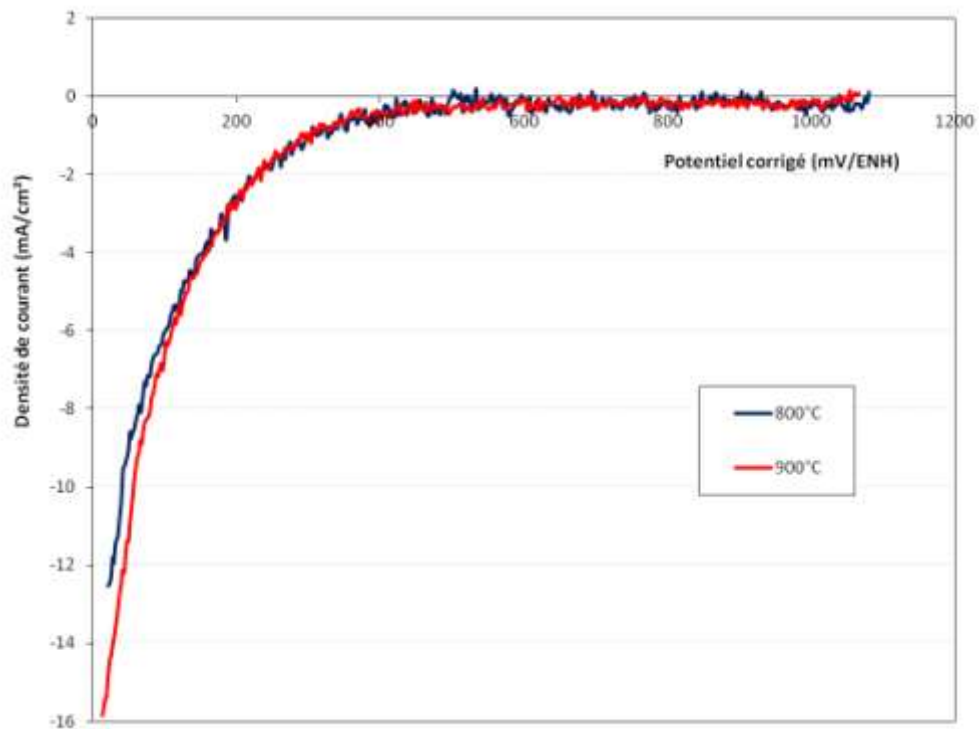


Figure IV-13 : Courants de réduction de l'oxygène sur les échantillons préparés à 800 et 900°C avec une composition en gaz carburant H₂/CH₄ 85/15 après correction de l'effet capacitif (électrolyte H₂SO₄ 0,5 M)

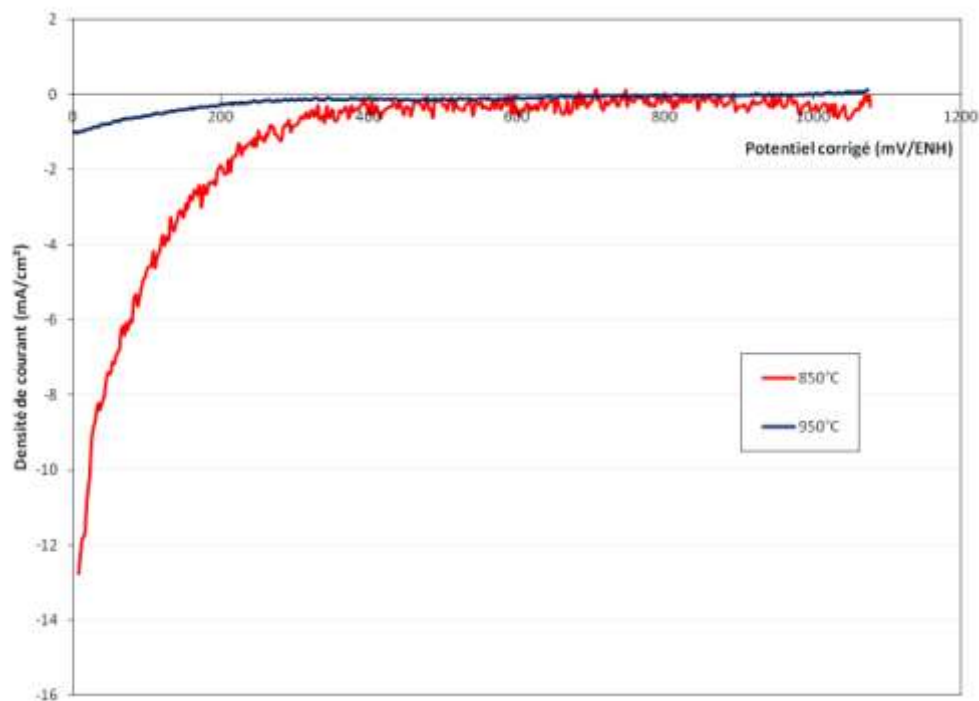


Figure IV-14 : Courants de réduction de l'oxygène sur les échantillons préparés à 850 et 950°C avec une composition en gaz carburant H₂/CH₄ 80/20 après correction de l'effet capacitif (électrolyte H₂SO₄ 0,5 M)

Tableau IV-4 : Récapitulatif des caractéristiques des matériaux selon la composition hydrogène/méthane et la température de traitement utilisées

Mélange H ₂ /CH ₄	90/10				85/15		80/20	
Température de traitement (°C)	850	900	950	1000	800	900	850	950
Taille des particules (nm)	2	4	6	> 20	3	3	1	2
Potentiel à circuit ouvert (mV/ENH)	620	526	653	560	502	528	857	825
Pente de Tafel (mV/décade)	- 200	- 200	- 200	- 180	- 180	- 230	- 200	- 230

3.2 Oxydation de l'hydrogène

La Figure IV-15 présente les courbes électrochimiques relatives à l'oxydation de l'hydrogène pour des matériaux préparés par action d'un mélange carburant H₂/CH₄ 80/20 à 850 et 950°C.

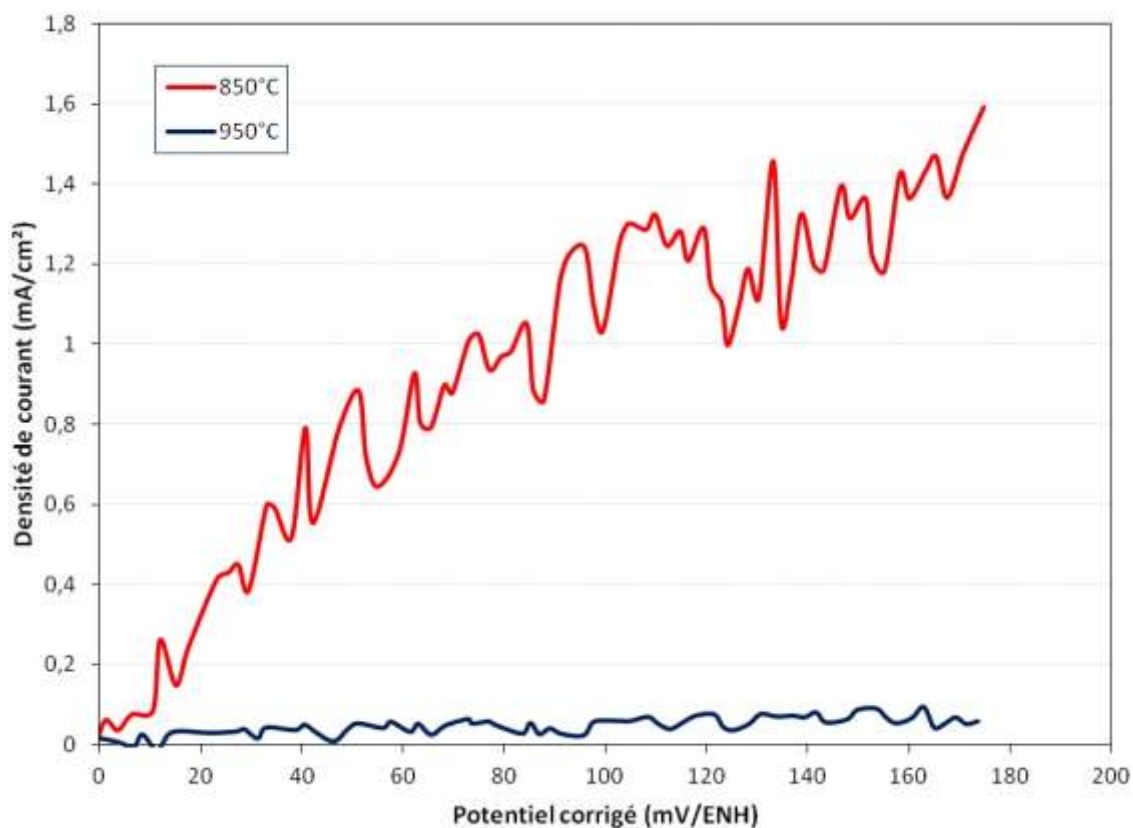


Figure IV-15 : Courants d'oxydation de l'hydrogène sur les échantillons préparés à 850 et 950°C avec une composition en gaz carburant H₂/CH₄ 80/20 après correction de la chute ohmique (électrolyte H₂SO₄ 0,5 M)

Les courants d'oxydation de l'hydrogène sont faibles. Les meilleures performances des matériaux préparés à 850°C pourraient s'expliquer d'une part par une quantité de tungstène plus élevée que dans leurs homologues préparés à 950°C (19% contre 12,7%) et d'autre part par la nature du carbure. En effet le carbure préparé à 850°C est WC_{1-x} tandis que la phase obtenue à 950°C est W_2C .

Ces résultats sont à comparer avec ceux de la littérature. Izhar *et al.* (1) ont ainsi montré que bien que le nombre de sites actifs du carbure et de l'hémicarbure de tungstène soit important, leur activité pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène reste faible.

Nos résultats sont en bon accord avec ceux de Kim *et al.* (2), qui ayant déposé WC_{1-x} sur des nanotubes de carbone multiparois, montrent que le matériau est peu actif pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène (ce qui n'est pas le cas si on ajoute du platine).

Les performances électrochimiques obtenues restent limitées, ce qui pourrait s'expliquer par l'obtention non pas de WC pur (qui possède de bonnes propriétés catalytiques pour l'oxydation de l'hydrogène (3) mais d'un mélange WC_{1-x} et W_2C . Par ailleurs les conditions de synthèse de ces matériaux ne permettent pas d'exclure ni la formation d'oxydes de tungstène surfaciques ni le dépôt de carbone pyrolytique.

4. Les nitrures de tungstène

Après avoir étudié les performances catalytiques du tungstène et des carbures de tungstène déposés sur le support carboné de laboratoire, abordons celles des nitrures de tungstène en réduction de l'oxygène.

4.1 Cas des nitrures obtenus en appliquant un palier de température

Les courbes voltampérométriques correspondant à la réduction de l'oxygène sur les nitrures obtenus entre 700 et 850°C sont reportées à la Figure IV-16. Les valeurs d'OCV mesurées ainsi que les valeurs des pentes de Tafel sont reportées dans le Tableau IV-5.

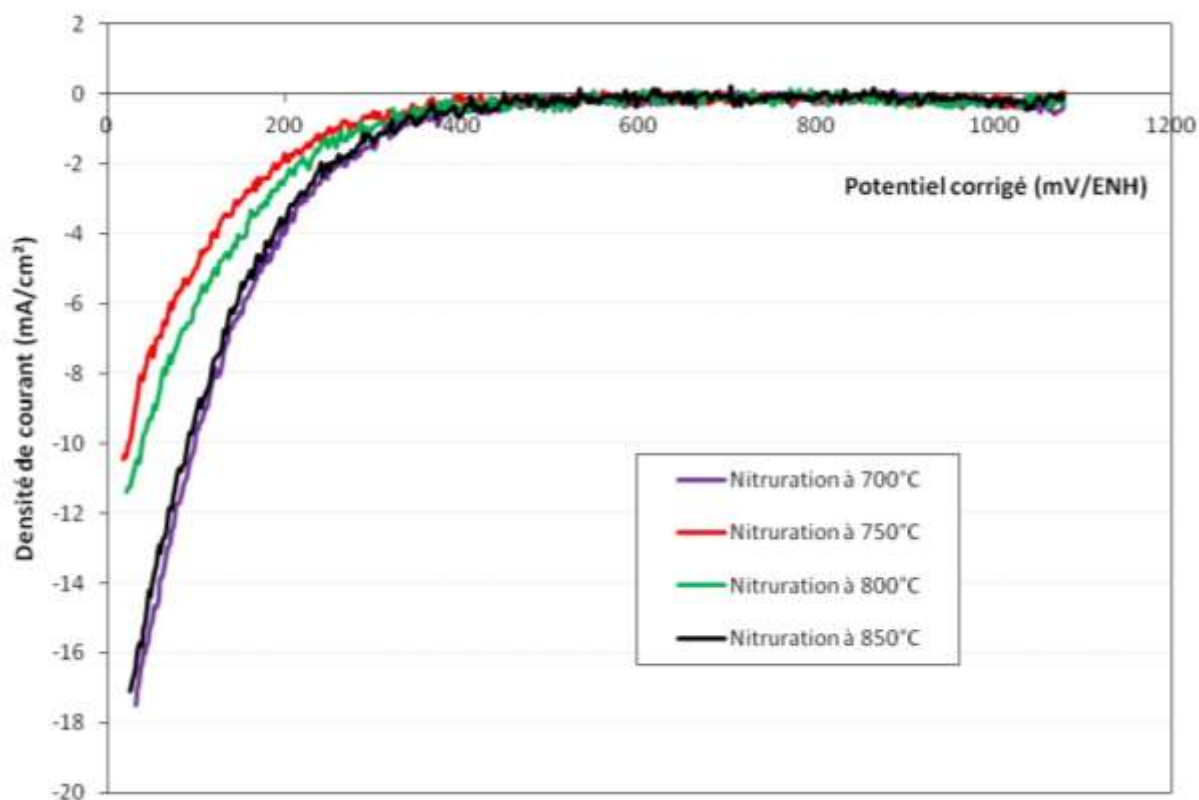


Figure IV-16 : Courants de réduction de l'oxygène sur les nitrures de tungstène obtenus entre 700 et 850°C en appliquant un palier de température de 2h après correction de l'effet capacitif (électrolyte H₂SO₄ : 0,5 M)

Tableau IV-5 : Caractéristiques des nitrures de tungstène obtenus avec un palier de température de deux heures

Température de nitruration (°C)	Potentiel à circuit ouvert (mV/ENH)	Pente de Tafel (mV/décade)	Phases cristallines
700	592	- 200	WN, W ₂ N
750	514	- 200	WN, W ₂ N
800	528	- 200	WN, W ₂ N
850	580	- 200	W, WN, W ₂ N

Les voltampérogrammes obtenus pour chaque nitrure ainsi que les potentiels à circuit ouvert sont similaires quelle que soit la température de traitement. Toutefois le plus performant par rapport à cette caractéristique est celui élaboré à 700°C, ce matériau est celui qui présente la meilleure dispersion des nanoparticules.

Comme pour les séries de matériaux précédents, une surtension existe jusqu'à 400 mV/ENH, la réaction de réduction de l'oxygène ne démarrant qu'à partir de ce potentiel. Les pentes de Tafel sont à nouveau estimées à - 200 mV/décade. Les propriétés catalytiques de ces nitrures restent donc trop faibles pour utiliser ces matériaux comme catalyseurs à la cathode de PEMFC.

4.2 Cas des nitrures obtenus sans palier de température

Les courants de réduction de l'oxygène mesurés sur les nitrures de tungstène obtenus par traitement à 700 et 750°C (avec arrêt du chauffage lorsque la température maximale est atteinte) sont présentés à la Figure IV-17. Les valeurs de potentiel à circuit ouvert mesurées pour chaque échantillon sont présentées dans le Tableau IV-6.

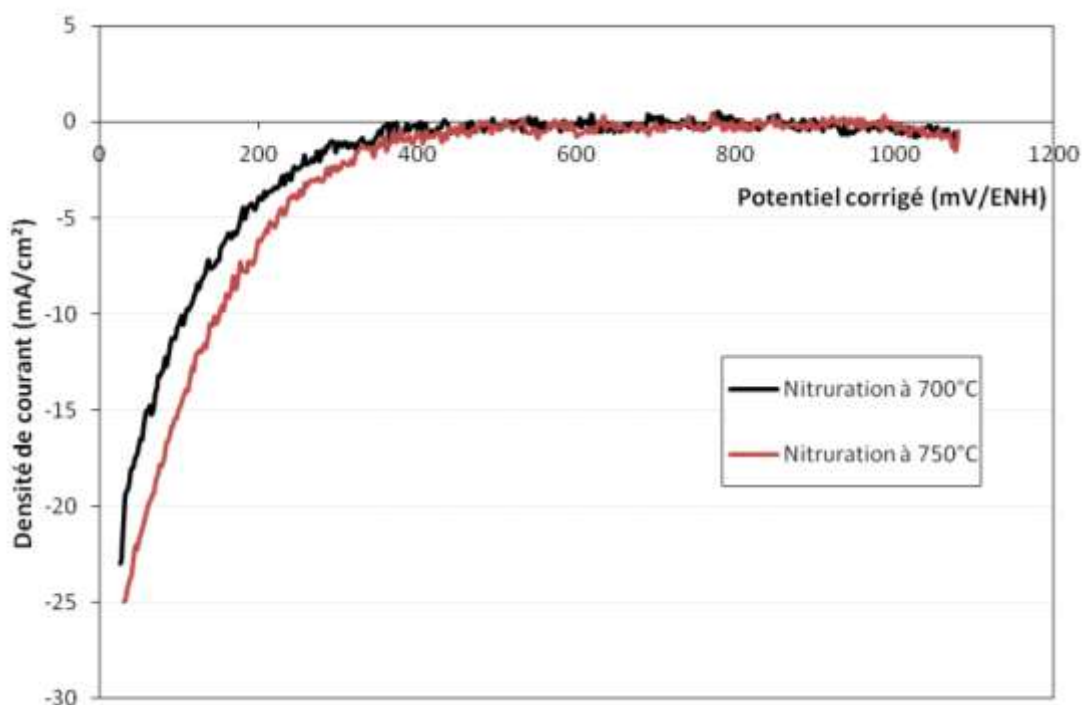


Figure IV-17 : Courants de réduction de l'oxygène sur les nitrures de tungstène obtenus à 700 et 750°C sans palier de température après correction de l'effet capacitif (électrolyte H₂SO₄ : 0,5 M)

Tableau IV-6 : Caractéristiques des nitrures de tungstène obtenus sans palier de température

Température de nitration (°C)	Potentiel à circuit ouvert (mV/ENH)	Pente de Tafel (mV/décade)	Phases cristallines
700	657	- 150	W, WN
750	609	- 200	WN

Les valeurs d'OCV sont plus importantes que dans le cas précédent, ce qui indique que ces nitrures possèdent des propriétés électrocatalytiques meilleures. Par ailleurs, les densités de courant sont également légèrement plus élevées. Ces résultats peuvent s'expliquer par la nature des nitrures formés. En effet dans le cas d'un traitement sans palier, seul WN est obtenu alors que pour un traitement avec palier, un mélange WN/W₂N est observé. Enfin, les valeurs obtenues pour la pente de Tafel suggèrent que le processus limitant est semblable à celui des matériaux contenant du tungstène ou des carbures de tungstène.

Zhong *et al.* (4), dans leurs travaux concernant le nitrure de tungstène déposé sur le Vulcan[®] XC-72R, ont conclu que la réaction démarrait vers 600 mV/ENH (valeur obtenue en comparant les voltampérogrammes sous oxygène et sous azote). Nos résultats sont donc cohérents avec ceux de la littérature.

5. Les mixtes platine-carbure de tungstène

Après avoir testé les dérivés du tungstène, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés des catalyseurs mixtes platine-carbure de tungstène. Rappelons que les deux méthodes utilisées pour élaborer ces mixtes sont décrites dans le paragraphe 2.4 du chapitre 2.

5.1 Réduction de l'oxygène.

Les courbes électrochimiques relatives à ces matériaux sont présentées Figure IV-18.

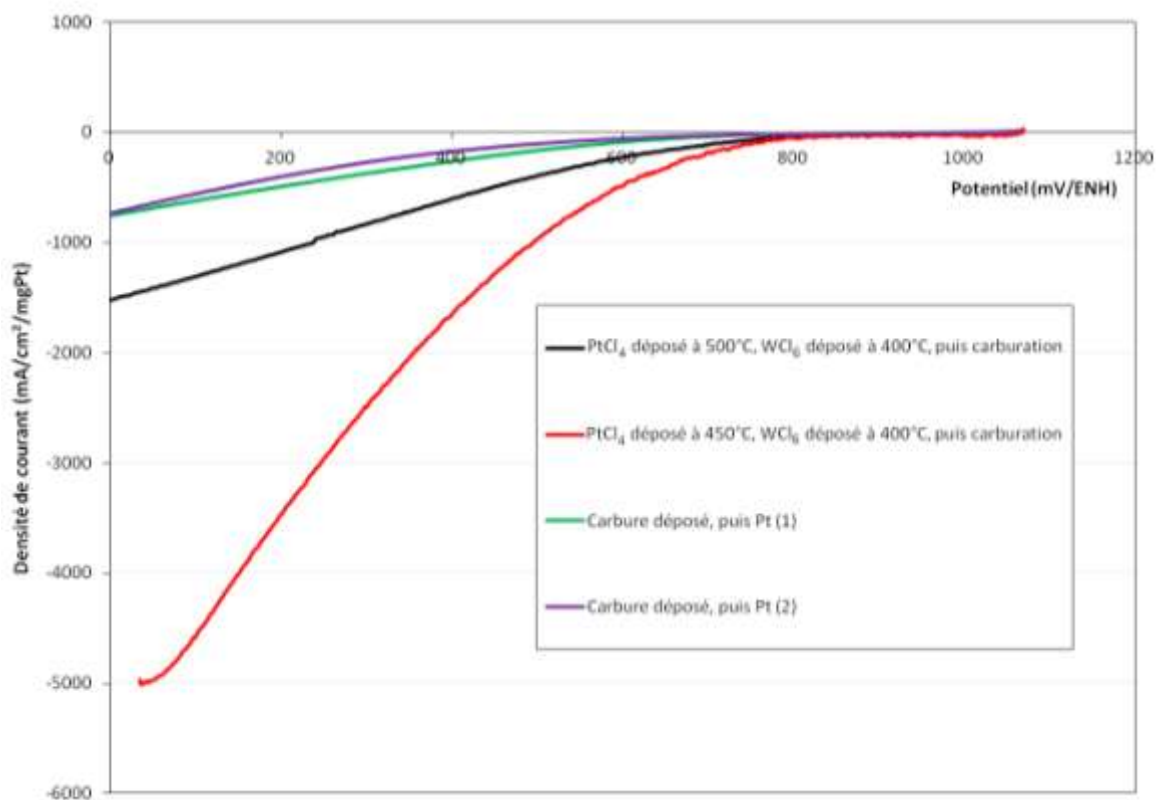


Figure IV-18 : Courants de réduction de l'oxygène sur divers mixtes Pt-carbure déposés sur support carboné rapportés en milligramme de platine après correction de l'effet capacitif (électrolyte H₂SO₄ 0,5 M)

Les représentations semi-logarithmiques des données concernant ces matériaux sont présentées à la Figure IV-19.

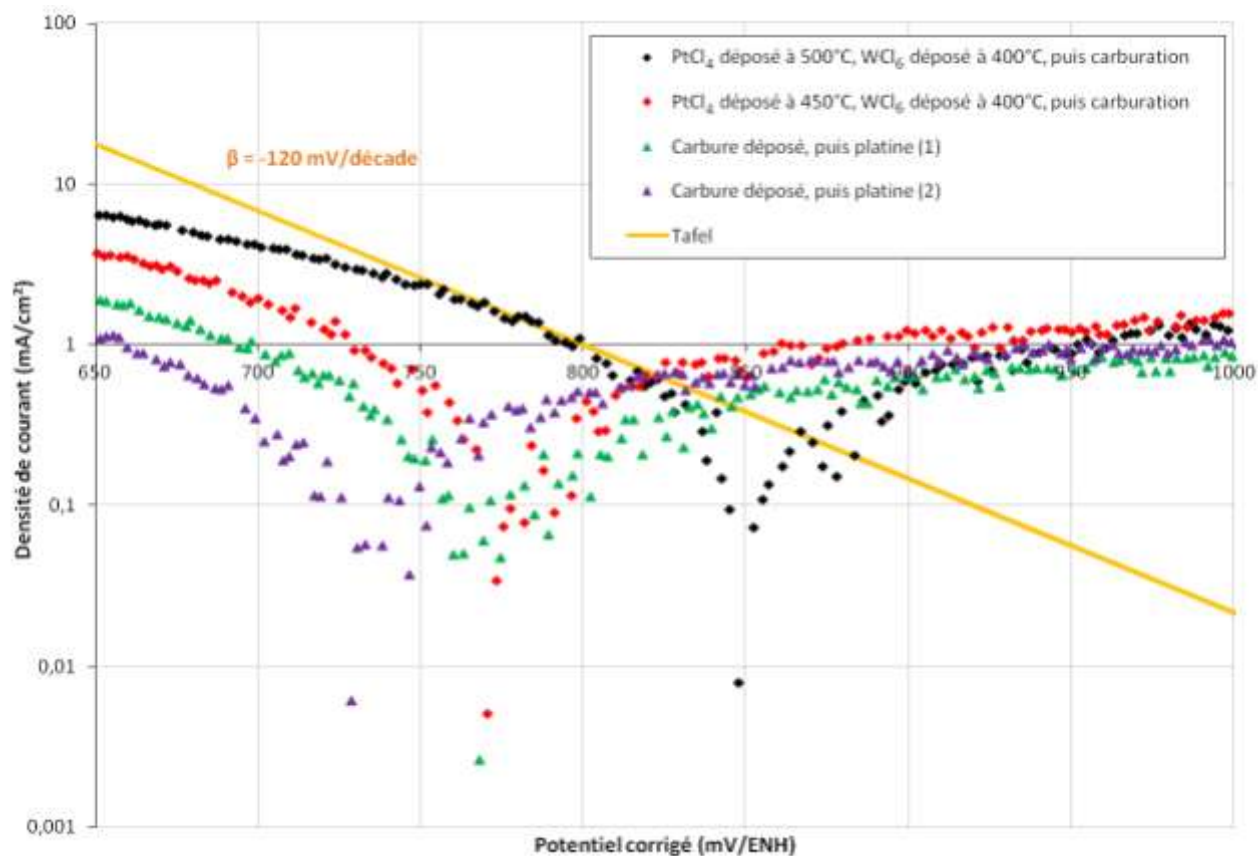


Figure IV-19 : Représentation semi-logarithmique des résultats obtenus en voltampérométrie cyclique pour les catalyseurs mixtes et droite de Tafel correspondante à la partie cathodique

Les pourcentages massiques en platine et en tungstène ainsi que les performances électrochimiques de chaque échantillon sont résumés dans le Tableau IV-7.

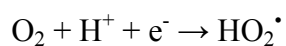
Tableau IV-7 : Pourcentages massiques et performances électrochimiques des catalyseurs mixtes

Echantillon	Pourcentages massiques	Potentiel à circuit ouvert (mV/ENH)	Pente de Tafel (mV/décade)	Densité de courant à 0,9 V/ENH (mA.cm ⁻² .mg ⁻¹ Pt)
PtCl ₄ déposé à 500°C WCl ₆ déposé à 400°C	Pt : 3,6% W : 16,9%	964	- 120	- 20
PtCl ₄ déposé à 450°C WCl ₆ déposé à 400°C	Pt : 1,4% W : 14,2%	925	- 120	- 30
Dépôt du carbure puis imprégnation PtCl ₄ à 450°C, réduction à 350°C (1)	Pt : 4,7% W : 10 %	878	- 120	- 6,4
Dépôt du carbure puis imprégnation PtCl ₄ à 450°C, réduction à 350°C (2)	Pt : 5,2 % W : 13,6 %	823	- 120	- 6,4

Les valeurs de potentiel à circuit ouvert obtenues sont plus importantes que celles mesurées sur le carbure déposé seul sur le support carboné ; elles sont même proches des valeurs mesurées sur le platine. De même, la réponse en courant est beaucoup plus élevée que pour le carbure seul, ce qui s'explique par la présence de platine dans le milieu. Si, en règle générale, la réponse en courant de ces mixtes est plus faible que celles des catalyseurs de platine pur déposés sur divers supports, elle est tout-à-fait comparable à celle du platine déposé sur le Vulcan[®] ou sur le support dérivé du graphite expansé. Or, il n'y a que 1% à 5% de platine dans ces mélanges, contre 20% de platine pur déposé sur le Vulcan[®] ou sur le support dérivé du graphite expansé (Figure IV-20). Ce constat est

également vrai lorsqu'on étudie les densités de courant à 0,9 V/ENH : elles sont similaires à celles mesurées pour le platine déposé sur le support dérivé du GEC lorsque le platine est déposé le premier. En revanche, lorsque le carbure est déposé avant le platine, les densités de courant à 0,9 V/ENH sont plus faibles.

Les pentes de Tafel sont identiques à celles obtenues pour les catalyseurs de platine : l'étape limitante du mécanisme de réduction correspond à la réaction :



La quantité de platine de ces catalyseurs diffère d'une méthode à une autre : elle est moins importante lorsque le platine est déposé avant le tungstène. Les catalyseurs sont donc bien plus actifs lorsque le platine est déposé avant le carbure.

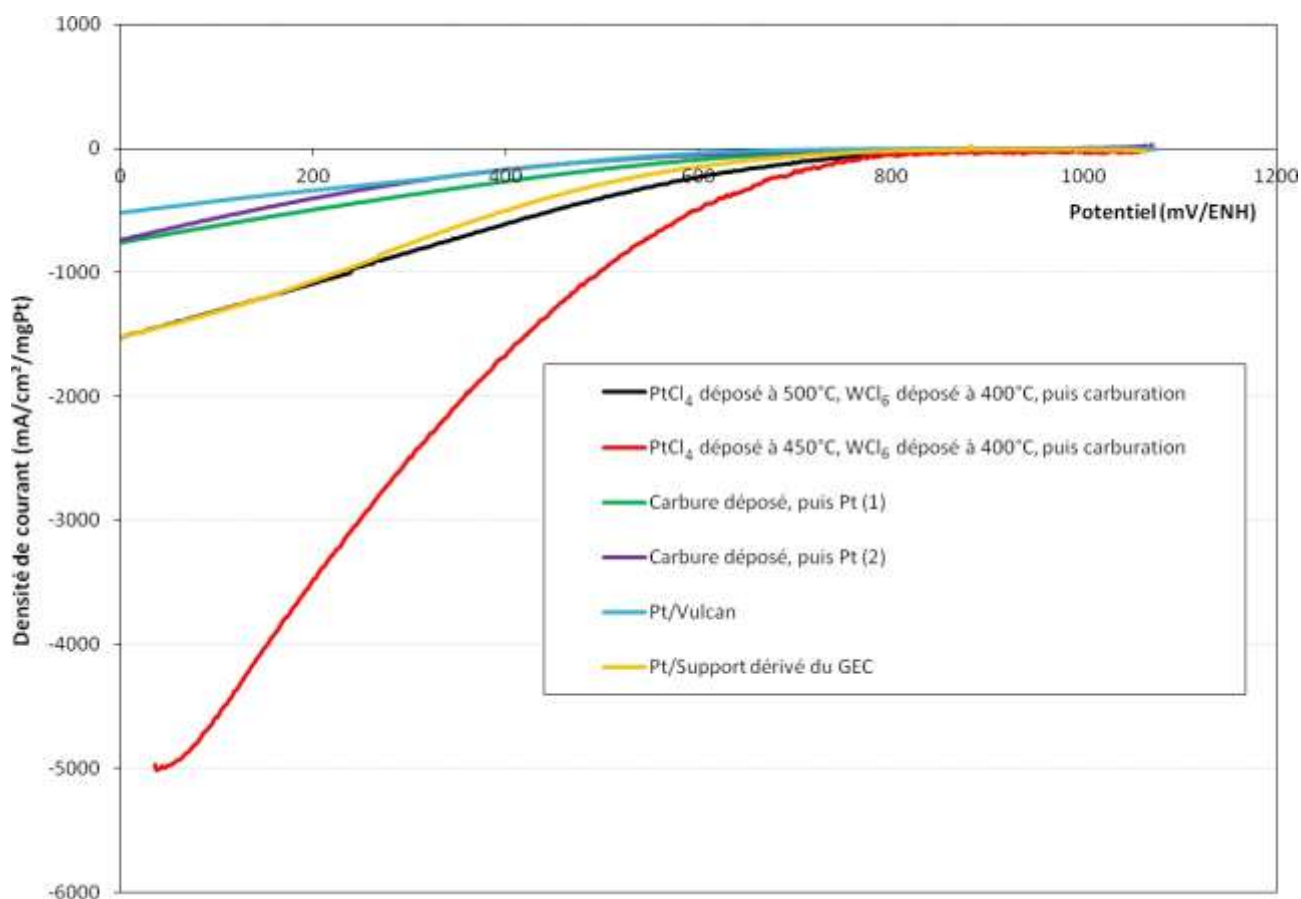


Figure IV-20 : Courants de réduction de l'oxygène sur divers mixtes Pt-carbure déposés sur support carboné et sur le platine déposé sur le Vulcan®, rapportés en milligramme de platine après correction de l'effet capacitif (H₂SO₄ 0,5 M)

Un effet de synergie entre le platine et le carbure de tungstène est donc mis en évidence, puisque pour des quantités de platine dix fois plus faibles que les catalyseurs de platine pur, les courbes de réduction de l'oxygène et les potentiels d'abandon sont similaires.

5.2 Oxydation de l'hydrogène.

Les voltampérogrammes relatifs à l'oxydation de l'hydrogène sont présentés Figure IV-21.

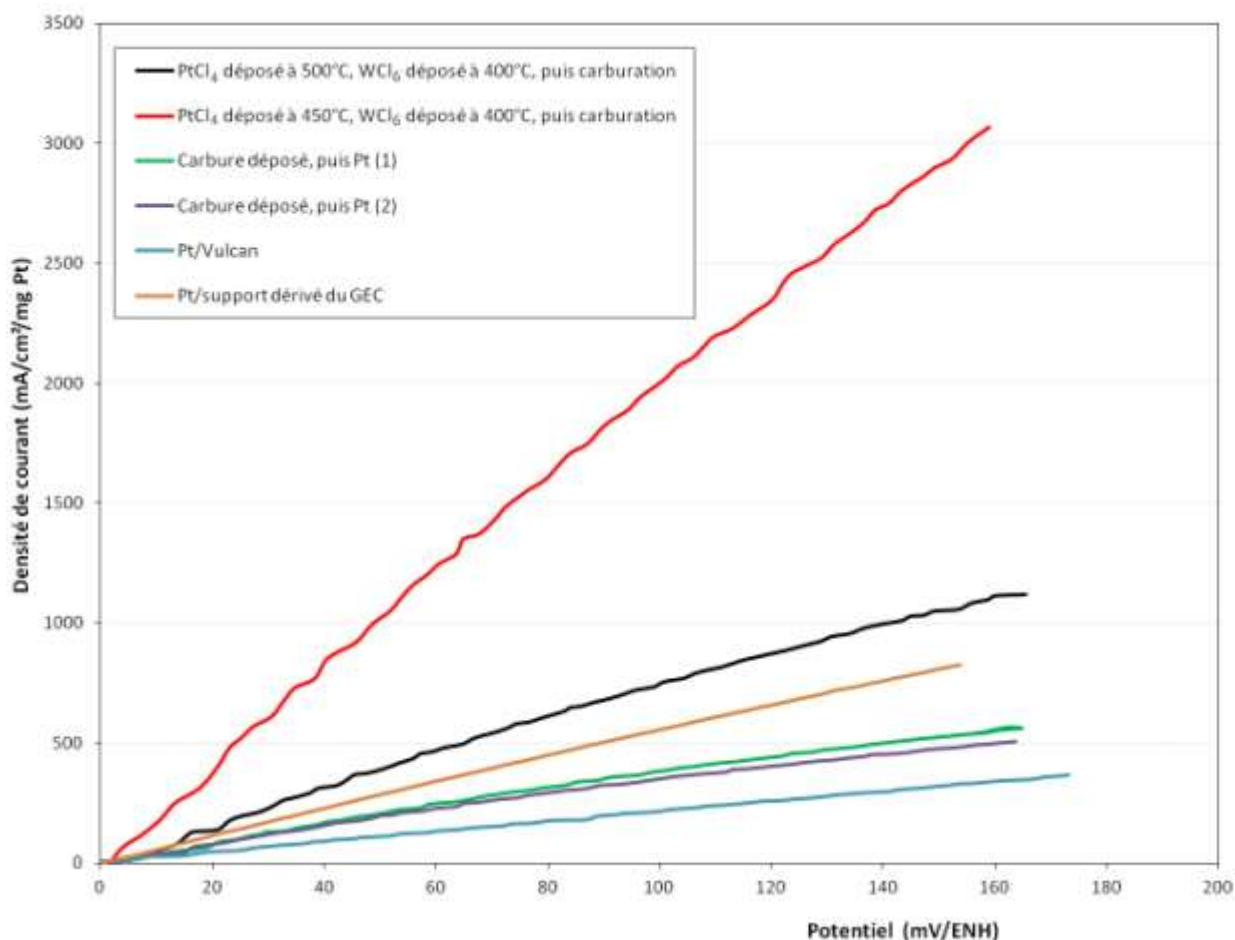


Figure IV-21 : Courants d'oxydation de l'hydrogène sur mixtes Pt-carbure de tungstène (rapportés en milligramme de platine) et comparés aux courants d'oxydation de l'hydrogène sur le platine déposé sur le Vulcan® et le support carboné dérivé du GEC

La réaction d'oxydation de l'hydrogène sur ces mixtes est plus rapide que dans le cas du « carbure de tungstène » seul. Lorsqu'on ramène la densité de courant à la quantité de platine, les performances des mixtes déposés sur le support sont supérieures à celles du platine déposé sur le Vulcan® ou sur le support dérivé du GEC. Ce résultat est lié à une bonne dispersion du platine associée à la présence de carbure de tungstène, ceci illustrant un effet de synergie entre ces deux catalyseurs.

6. Conclusion

Les résultats de cette étude visant à déterminer les propriétés électrocatalytiques des matériaux caractérisés dans le chapitre précédent permettent de classer ceux-ci en deux grandes familles en fonction de leurs performances en demi-pile : d'une part les matériaux constitués de nanoparticules de dérivés du tungstène (tungstène métal, carbures et nitrures de tungstène) dont les performances sont assez médiocres, d'autre part les catalyseurs mixtes constitués de platine associé à la phase carbure.

Concernant la première série de matériaux, il est important de rappeler que les conditions d'élaboration ne permettent pas de s'affranchir totalement de réactions parasites telles que :

- 1) La formation d'une couche d'oxyde ou d'oxycarbure à la surface des particules, apparaissant au moment de l'étape de passivation ;
- 2) La formation d'une couche de carbone pyrolytique liée au craquage du méthane ;
- 3) L'apparition d'un phénomène de frittage dès que la température de réaction est trop élevée.

Ces modifications chimiques difficiles à maîtriser pourraient expliquer que tous ces catalyseurs soient caractérisés par un potentiel à circuit ouvert faible, une densité de courant peu élevée et une surtension comprise entre 400 et 1000 mV/ENH lors de la réaction de réduction de l'oxygène.

Pour apporter un complément d'information susceptible de valider l'une ou l'autre des hypothèses évoquées, il serait sans doute intéressant de caractériser l'état de surface des particules de catalyseurs par XPS.

En revanche les résultats relatifs à la seconde série de catalyseurs sont beaucoup plus encourageants. Le Tableau IV-8 rassemble les performances des matériaux contenant du platine.

Tableau IV-8 : Comparatif des performances électrochimiques des matériaux mixtes, des catalyseurs de platine déposés sur les trois supports et d'un catalyseur de carbure de tungstène obtenu à 850°C avec un mélange carburant H₂/CH₄ 80/20. On rappelle également le pourcentage massique de platine de ces matériaux.

Echantillons	Pourcentage massique de platine	Potentiel à circuit ouvert (mV/ENH)	Pente de Tafel (mV/décade)	Densité de courant à 0,9 V/ENH (mA.cm ² .mg ⁻¹ Pt)
Pt/C commercial	19,4	1037	- 120	- 6,6
Pt/Vulcan®	20,0	975	- 120	- 0,9
Pt/Support dérivé du GEC	7,0	990	- 120	- 4,8
PtCl ₄ déposé à 500°C WCl ₆ déposé à 400°C	3,6	964	- 120	- 20
PtCl ₄ déposé à 450°C WCl ₆ déposé à 400°C	1,4	925	- 120	- 30
Dépôt du carbure puis imprégnation PtCl ₄ à 450°C, réduction à 350°C (1)	4,7	878	- 120	- 6,4
Dépôt du carbure puis imprégnation PtCl ₄ à 450°C, réduction à 350°C (2)	5,2	823	- 120	- 6,4

Ce tableau met en évidence le phénomène de synergie apparaissant avec l'échantillon ne contenant que 1,4% de platine associé à 14% de tungstène sous forme d'hémicarbure de tungstène. Cette synergie entre le platine et la phase hémicarbure de tungstène est sans doute en partie liée aux conditions de synthèse mise en œuvre afin d'élaborer ce type de matériaux (dépôt successif de deux

précurseurs halogénures sur le support suivi d'une étape de réduction-carburation par un mélange hydrogène-méthane).

7. Références Bibliographiques

1. **S. Izhar, M. Yoshida, M. Nagai.** 2009, *Electrochimica Acta*, Vol. 54, pp. 1255-1262.
2. **J. Kim, J-H Jang, Y-H Lee, Y-U Kwon.** 2009, *Journal of Power Sources*, Vol. 193, pp. 441-446.
3. **V. Sh. Palanker, D.V. Sokolsky, E.A. Mazulevsky, E.N. Baybatyrov.** 1977, *Journal of Power Sources*, Vol. 1, pp. 169-176.
4. **H. Zhong, H. Zhang, Y. Liang, J. Zhang, M. Wang, X. Wang.** 2007, *Journal of Power Sources*, Vol. 164, pp. 572-577.

V.Chapitre 5 : Etude de la fonctionnalisation du support carboné

La fonctionnalisation du support carboné peut modifier les propriétés électrochimiques d'un catalyseur déposé sur ce support.

Nous avons vu dans le premier chapitre que les réactions mises en jeu dans une pile à combustible à membrane (PEMFC) faisaient intervenir l'ion H^+ formé par réduction de l'hydrogène à la surface d'un site catalytique accolé à une fine couche d'ionomère de Nafion[®], prolongement de la membrane électrolyte. Les électrodes des PEMFC sont ainsi préparées par formulation entre le support carboné, les particules de catalyseur (platine) et l'ionomère.

L'ensemble des travaux présentés dans ce chapitre sont les résultats préliminaires du projet interfédération FOCUS (FOnctionnalisation du Carbone pour une UtiliSation plus efficace des électrodes dans les piles à combustible) financé par l'Institut Carnot Energie et Environnement de Lorraine (ICEEL). L'étude de la bibliographie (chapitre 1) a montré qu'il était judicieux de fonctionnaliser le support carboné de type Vulcan[®] par des groupements sulfonate.

1. Fonctionnalisation du support carboné par des groupements sulfonate

L'étude a pour but de mettre au point une alternative permettant de réduire la quantité d'ionomère présente dans l'électrode tout en augmentant les performances des clusters de platine et en améliorant la gestion de l'eau sur les sites catalytiques. Les performances de particules de platine déposées à la surface d'un matériau carboné fonctionnalisé par greffage de groupements sulfonate (conférant au support un caractère hydrophile et des propriétés échangeur d'ions identiques à celles de l'ionomère) seront évaluées en demi-pile.

Deux procédés de fonctionnalisation sont envisagés, mettant en jeu le greffage de fonctions sulfonate avec un espaceur plus ou moins grand. Ces fonctions sont greffées sur le noir de carbone commercial Vulcan[®] XC-72R sur lequel sont prédéposés 20 % massique de platine par voie glycol.

1.1 Fonctionnalisation par un sel de diazonium

La première méthode est une fonctionnalisation par un sel de diazonium *in situ* (Figure V-1). Elle ne permet pas de taux de fonctionnalisation élevés. La technique est adaptée du protocole mis au point par Weissmann *et al.* (1). Les conditions expérimentales doivent être soigneusement contrôlées, car les réactions peuvent être très exothermiques et engendrer une détérioration du support carboné et des particules de platine.

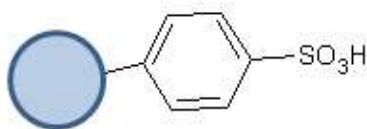


Figure V-1 : Support fonctionnalisé par la méthode diazonium

Une suspension contenant 35 mg d'acide sulfanilique (Figure V-2) (ou 70 mg), 50 mL d'acide chlorhydrique 0,5 M et 300 mg de Vulcan[®] sur lequel le platine a été préalablement déposé est agitée pendant une demi-heure. Puis, 28 mg (ou 56 mg) de NaNO₂ sont dissous dans 15 mL d'eau distillée et ajoutés goutte-à-goutte dans la suspension. Ce mélange est agité pendant 24 h puis filtré et abondamment rincé à l'eau distillée. Le résidu lavé est alors placé dans l'étuve à 100°C pendant 48 h. Les quantités de fonctions sulfonate greffées sont estimées à 2 mmol par gramme de carbone pour 35 mg d'acide sulfanilique initialement introduits et à 4 mmol.g⁻¹ pour 70 mg.

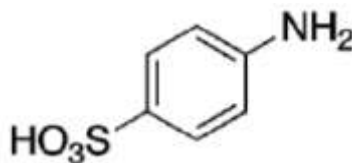


Figure V-2 : Acide sulfanilique

1.2 Fonctionnalisation par des polymères

La deuxième méthode consiste à greffer des chaînes de polystyrène sulfoné par polymérisation radicalaire du 4-styrènesulfonate de sodium sur le carbone en présence d'un amorceur (Figure V-3). Le matériau est ensuite traité à l'acide sulfurique dilué afin d'échanger le sodium par un proton. Le protocole employé est inspiré de celui de Du *et al.* (2)

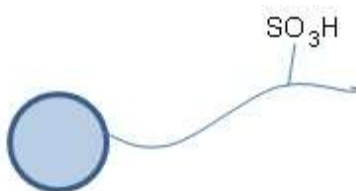


Figure V-3 : Support fonctionnalisé par polymérisation radicalaire

Divers taux de chargement ont été considérés.

Cette seconde fonctionnalisation *in situ* comporte plusieurs étapes. 5, 10 et 20% en masse de 4-styrènesulfonate de sodium sont additionnés à du Vulcan[®] supportant du platine dispersé dans de l'eau distillée. La suspension est agitée pendant 10 h afin de l'homogénéiser. Puis, une pointe de

spatule de peroxydisulfate de potassium, oxydant puissant responsable de l'amorçage de la réaction de polymérisation radicalaire, est ajoutée à la suspension qui est alors chauffée sous agitation à 65°C pendant 48 h. La suspension est alors légèrement diluée puis dispersée aux ultrasons pendant 1 h. Le résidu est récupéré par filtration sur Büchner, lavé à l'eau distillée et introduit dans une solution de H₂SO₄ 4 M afin de permettre l'échange entre le sodium et le proton et agité pendant 24 h avant d'être récupéré, rincé à l'eau distillée puis séché à l'étuve à 100°C pendant 48 h. On estime avoir introduit 0,25 mmol.g⁻¹, 0,5 mmol.g⁻¹ et 1 mmol.g⁻¹ de fonctions sulfonate dans les échantillons fonctionnalisés par respectivement 5, 10 et 20 % massique de l'acide dérivé du sulfonate de polystyrène (PSSA).

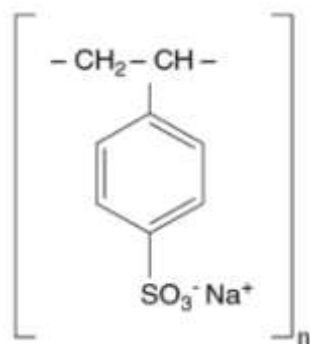


Figure V-4 : Polystyrène sulfonate de sodium

2. Caractérisation des matériaux fonctionnalisés

Afin de faciliter les notations, nous appelons Diazo35 et Diazo70 les échantillons fonctionnalisés respectivement par 35 mg et 70 mg d'acide sulfanilique. Les échantillons fonctionnalisés par 5, 10 et 20% massique de sulfonate de polystyrène sont notés respectivement PSSA 5, PSSA 10 et PSSA 20 (3).

2.1 Microscopie électronique en transmission

L'ensemble des échantillons a été caractérisé par microscopie électronique en transmission afin d'estimer la qualité du dépôt de particules de platine en termes de taille des particules et de répartition sur les grains de Vulcan[®].

Quel que soit le type de fonctionnalisation, la taille des particules de platine déposé sur Vulcan[®] fonctionnalisé est du même ordre de grandeur et comparable à celle des particules de platine déposé sur le même support non fonctionnalisé (Pt/Vulcan[®]).

Toutefois l'observation par microscopie électronique en transmission permet de mettre en évidence une agglomération des particules dans le cas du Vulcan[®] fonctionnalisé par les sels de

diazonium (Figure V-5b -c)). NaNO_2 est susceptible de réagir avec les groupements oxygénés du support carboné. La destruction des fonctions de surface diminuerait les lieux d'ancrage du catalyseur, qui n'aurait pas d'autre choix que de s'agglomérer. Il est donc probable que ce type de fonctionnalisation soit à l'origine d'un réarrangement des particules de catalyseurs, qui s'agglomèrent pour former des particules plus grosses, diminuant ainsi le nombre de sites actifs.

En revanche, sur le Vulcan[®] fonctionnalisé par le PSSA, le dépôt de platine reste relativement homogène à la surface sur support (Figure V-5 (d)), quel que soit le taux de fonctionnalisation.

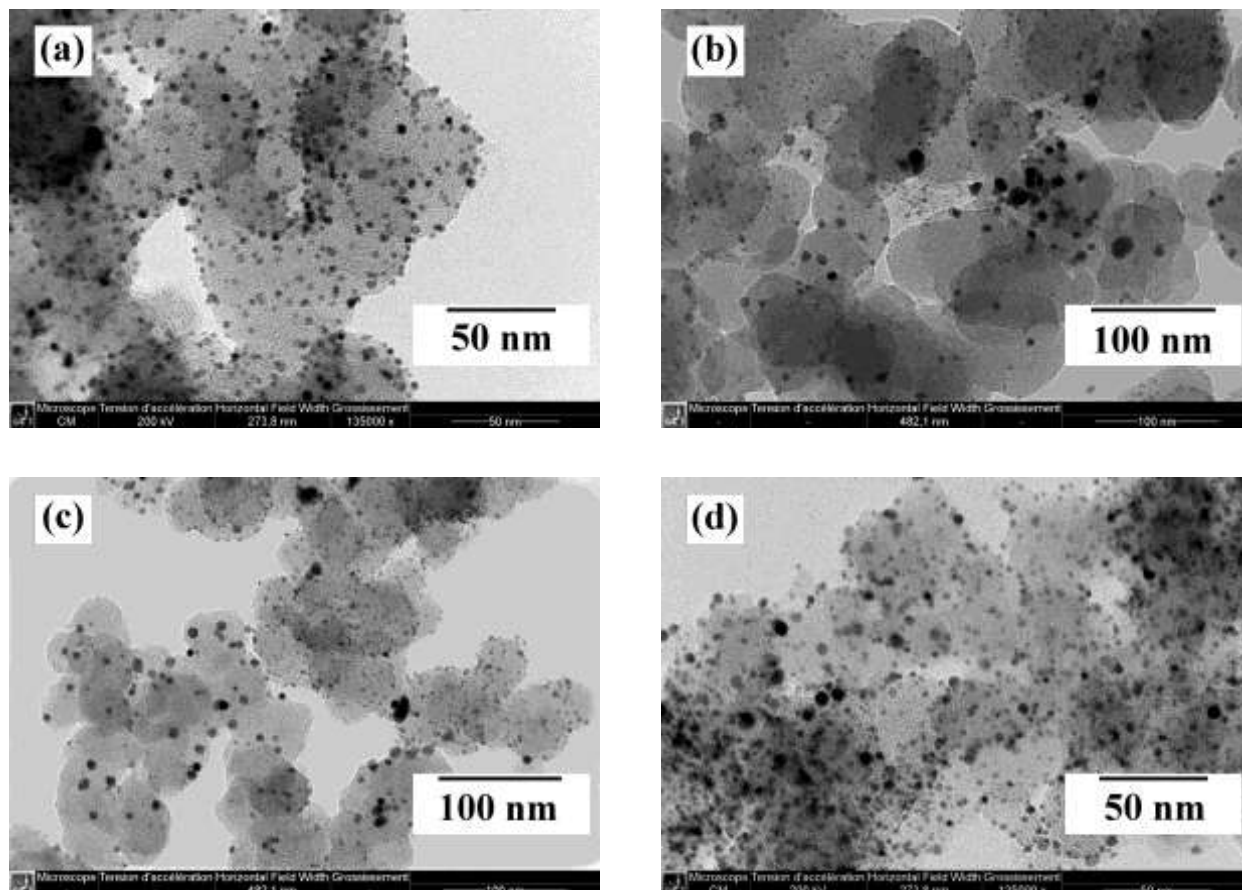


Figure V-5 : Images obtenues en microscopie électronique en transmission de (a) Pt/Vulcan[®] non fonctionnalisé, de (b) Diazo35, de (c) Diazo70, de (d) PSSA 10

2.2 Performances électrochimiques des matériaux fonctionnalisés

Les performances des catalyseurs ont été évaluées en demi-pile et comparées à celles de platine déposé sur du Vulcan[®] non fonctionnalisé. Pour l'ensemble des échantillons testés dans ce chapitre, la formulation de l'encre a été légèrement modifiée par rapport aux échantillons précédemment étudiés. En effet, la fonctionnalisation du support modifie les propriétés du matériau, qui devient plus hydrophile. C'est la raison pour laquelle l'encre de dépôt nécessite d'être modifiée afin d'éviter

la diffusion du catalyseur dans le feutre et par conséquent de perdre de la matière active. De même, pour chaque échantillon, on fait varier la quantité d'ionomère de Nafion[®] contenue dans l'encre déposée sur le feutre de carbone. Ainsi, pour chaque échantillon élaboré pour cette étude, une encre contenant une quantité de Nafion[®] identique à celle utilisée précédemment (chapitre 4) et que nous appellerons par la suite quantité « normale » de Nafion[®] et une autre contenant 50% de cette quantité ont été utilisées. La modification de la quantité de Nafion[®] permet d'évaluer la quantité d'ionomère maximale nécessaire dans la demi-pile et donc de déterminer si la fonctionnalisation du support carboné améliore la conduction des espèces protoniques.

La formulation de la nouvelle encre comprend donc :

- 16 mg de catalyseur (Vulcan[®] fonctionnalisé ou non et platine)
- 80 μL d'une solution de Nafion[®] 5 % (40 μL pour un test avec 50% de Nafion[®])
- 50 μL d'eau distillée
- 280 μL d'isopropanol puis 280 μL de glycérol.

Cette encre est ensuite dispersée par les ultrasons. Puis, 70 μL de la dispersion sont déposés sur le feutre carboné qui est alors placé à l'étuve à 100°C en raison de la présence de glycérol pendant 4 h. L'étape de thermocollage de la membrane est identique à celle pratiquée pour les catalyseurs précédemment étudiés.

Pour chaque échantillon, le courant de réduction de l'oxygène est mesuré en appliquant une vitesse de balayage de 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et une série de cycles voltampérométriques est effectuée sous N_2 afin de faire abstraction de l'effet capacitif. De même, les courants d'oxydation de l'hydrogène sont mesurés avec une vitesse de balayage de 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

2.2.1 Catalyseurs fonctionnalisés par le sel de diazonium

Afin de faciliter la compréhension du lecteur, on utilisera des notations prenant en compte la quantité d'acide sulfanilique utilisée lors de la fonctionnalisation et la quantité d'ionomère de Nafion[®] utilisée dans l'encre. Ainsi Diazo35 100% Nafion est la notation associée à l'échantillon fonctionnalisé par la méthode Diazo, pour lequel 35 mg d'acide sulfanilique a été initialement introduit dans le réacteur. « 100% Nafion » indique que l'encre utilisée pour tester cet échantillon contient la quantité normale (100%) de Nafion[®]. Diazo35 50% Nafion représente alors le même échantillon fonctionnalisé par la méthode Diazo, avec la même quantité d'acide sulfanilique initialement introduite, « 50% Nafion » indiquant alors que la moitié de la quantité normale de Nafion[®] a été utilisée pour l'encre de dépôt.

Cas des matériaux de type Diazo35

Les résultats obtenus sur le Diazo35 en utilisant les trois formulations d'encre sont comparés à ceux du platine déposé sur du Vulcan[®] non fonctionnalisé.

Réduction de l'oxygène

Les mesures effectuées sur le Vulcan[®] fonctionnalisé par le sel de diazonium permettent de mettre en évidence une réelle amélioration des performances par rapport au platine déposé sur du Vulcan[®] non fonctionnalisé. Les courbes de réduction (Figure V-6) de l'oxygène mesurées sur les échantillons montrent que les courants sont plus importants sur le Diazo35. On remarque également que la diminution de la quantité de Nafion[®] dans l'encre améliore les performances : les courants de réduction sont plus faibles pour le Diazo35 100% Nafion que pour le Diazo35 50% Nafion. On peut supposer que la fonctionnalisation du support rend le platine plus accessible aux réactifs.

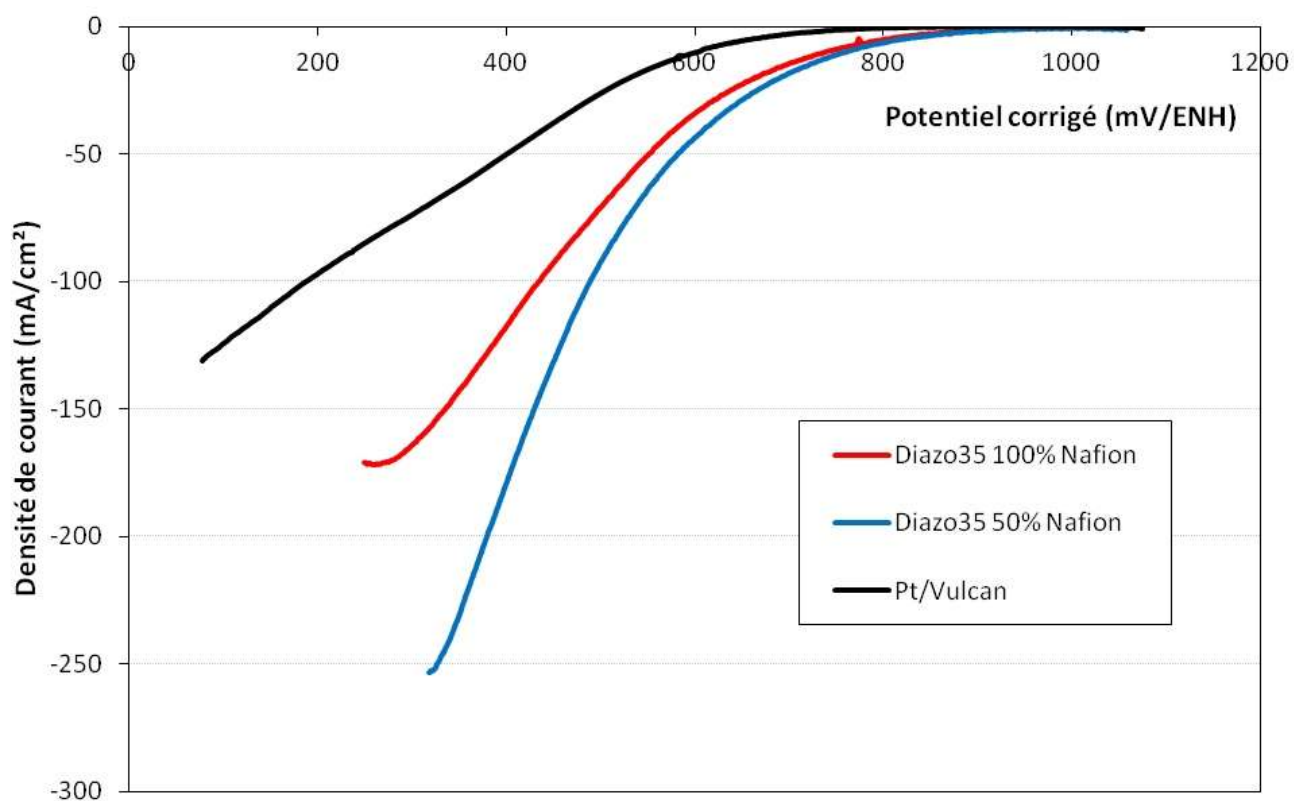


Figure V-6 : Courbes de réduction de l'oxygène sur les matériaux de type Diazo35 (encres contenant 100% de Nafion[®] et 50% de Nafion[®]) et platine déposé sur le Vulcan[®] après correction de l'effet capacitif et de la chute ohmique (électrolyte H₂SO₄ 0,5 M)

La représentation semi-logarithmique présentée à la Figure V-7 permet de déterminer la pente de Tafel de chaque type d'encre. Ces résultats montrent que la fonctionnalisation ne modifie pas le processus limitant de la réaction de réduction de l'oxygène.

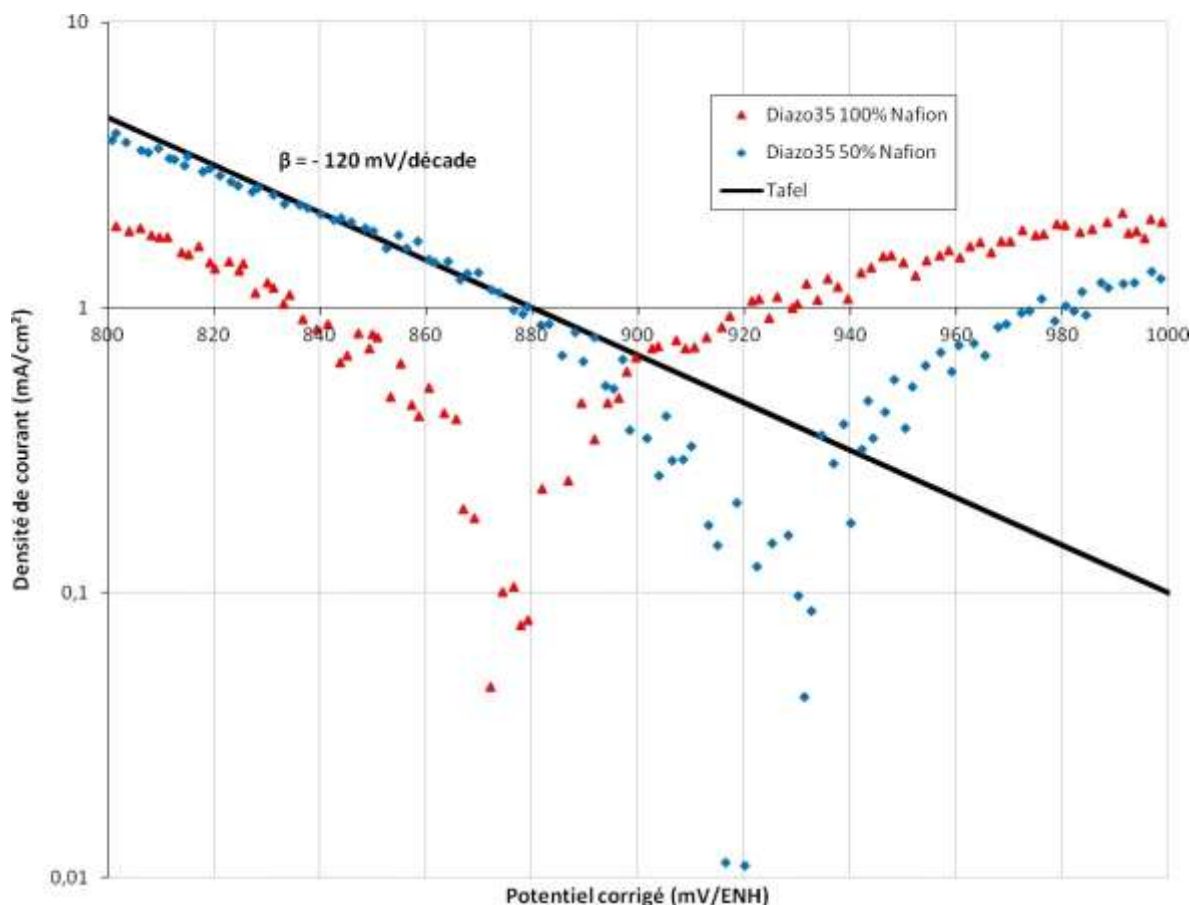


Figure V-7 : Représentation semi-logarithmique des résultats obtenus en voltampérométrie cyclique pour les matériaux de type Diazo35 et droite de Tafel correspondante à la partie cathodique

Les potentiels à circuit ouvert et les pentes de Tafel des différents échantillons sont donnés dans le Tableau V-1. Ces valeurs sont toutes globalement du même ordre de grandeur pour les trois matériaux. En revanche les densités de courant déterminées à 0,8 V mettent en évidence le fait que le matériau de type Diazo35 est plus actif que son homologue non fonctionnalisé. Ces résultats montrent que la quantité d'ionomère de Nafion[®] peut être diminuée lorsque le support a été modérément fonctionnalisé.

Tableau V-1 : Performances en demi-pile sous oxygène des matériaux de type Diazo35 comparées à celles du Pt/Vulcan®

Nom de l'échantillon	Potentiel à circuit ouvert (mV/ENH)	Pente de Tafel (mV/décade)	Densité de courant à 0,8 V/ENH (mA.cm ⁻²)
Diazo35 100% Nafion	980	- 120	- 5,3
Diazo35 50% Nafion	988	- 120	- 5,8
Pt/Vulcan®	975	- 120	- 0,7

Oxydation de l'hydrogène

La comparaison des voltampérogrammes d'oxydation de l'hydrogène confirme le fait que la fonctionnalisation permet une nette augmentation des courants de réaction d'oxydation de l'hydrogène (Figure V-8), preuve de l'amélioration des propriétés de transport des espèces vers les sites actifs du platine. Cette évolution est similaire à celle qui vient d'être observée pour le phénomène de réduction de l'oxygène.

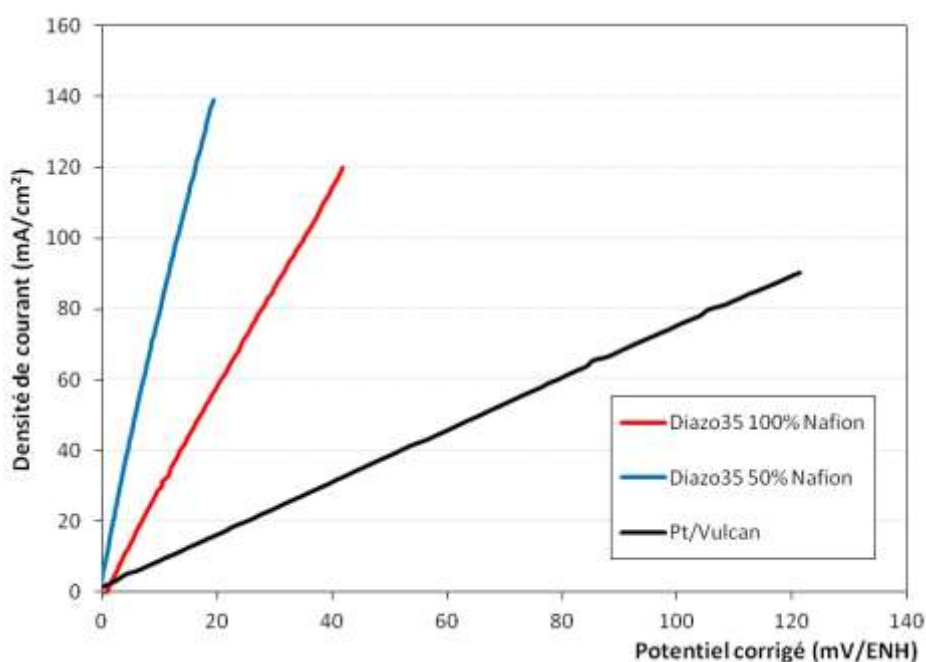


Figure V-8 : Voltampérogrammes d'oxydation de l'hydrogène sur le platine déposé sur le Vulcan® fonctionnalisé (de type Diazo35) et non fonctionnalisé (électrolyte H₂SO₄ 0,5 M). Les potentiels sont corrigés de la chute ohmique.

Cas des matériaux de type Diazo70

Réduction de l'oxygène

Comme précédemment, les résultats obtenus sur les échantillons de type Diazo70 sont comparés entre eux selon la quantité de Nafion[®] introduite dans l'encre ainsi qu'à ceux mesurés le support non fonctionnalisé (Figure V-9).

La fonctionnalisation du support permet d'améliorer dans ce cas également les performances électrocatalytiques des nanoparticules de platine. Cependant la formulation de l'encre, notamment la teneur en Nafion[®], ne semble pas avoir d'effet significatif sur les caractéristiques de la demi-pile.

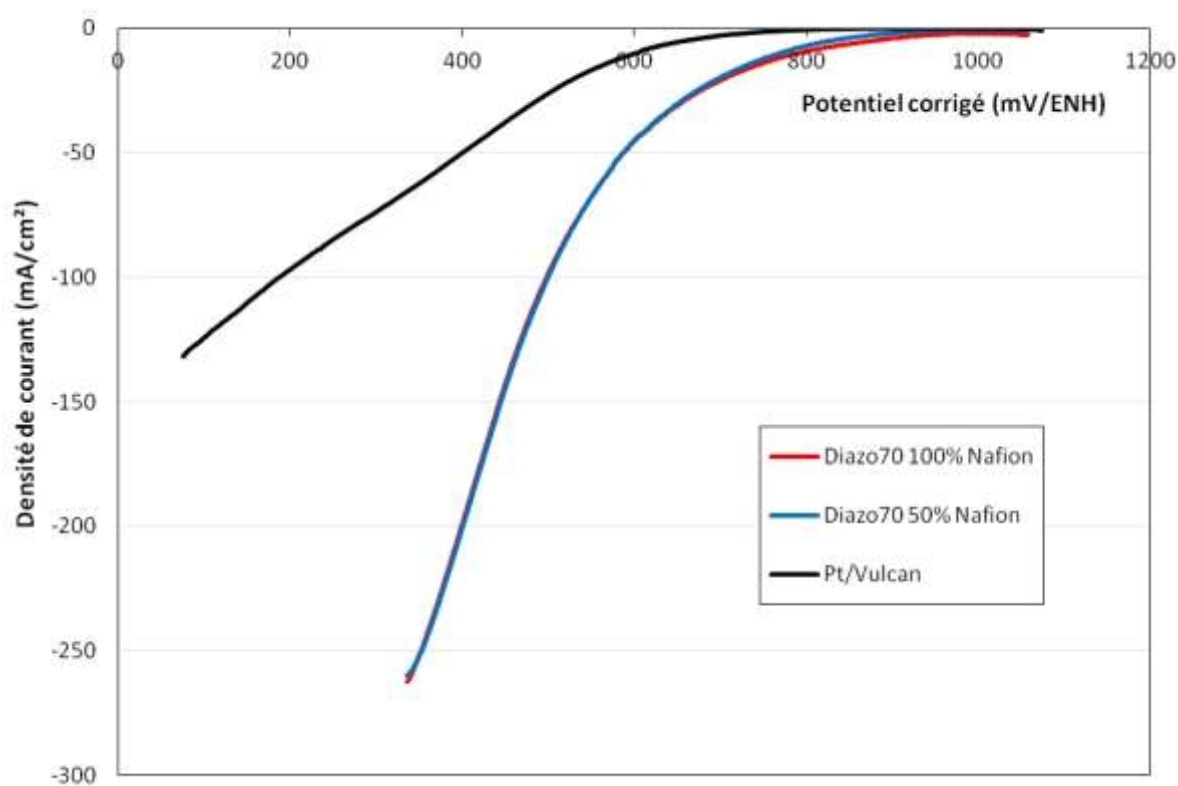


Figure V-9 : Courbes de réduction de l'oxygène sur les matériaux de type Diazo70 (encres contenant 100% de Nafion[®] et 50% de Nafion[®] par rapport à la quantité normale) et platine déposé sur le Vulcan[®] après correction de l'effet capacitif et de la chute ohmique (électrolyte H₂SO₄ 0,5 M)

Les représentations semi-logarithmiques correspondant aux courbes de réduction sur les matériaux de type Diazo70 sont présentées à la Figure V-10.

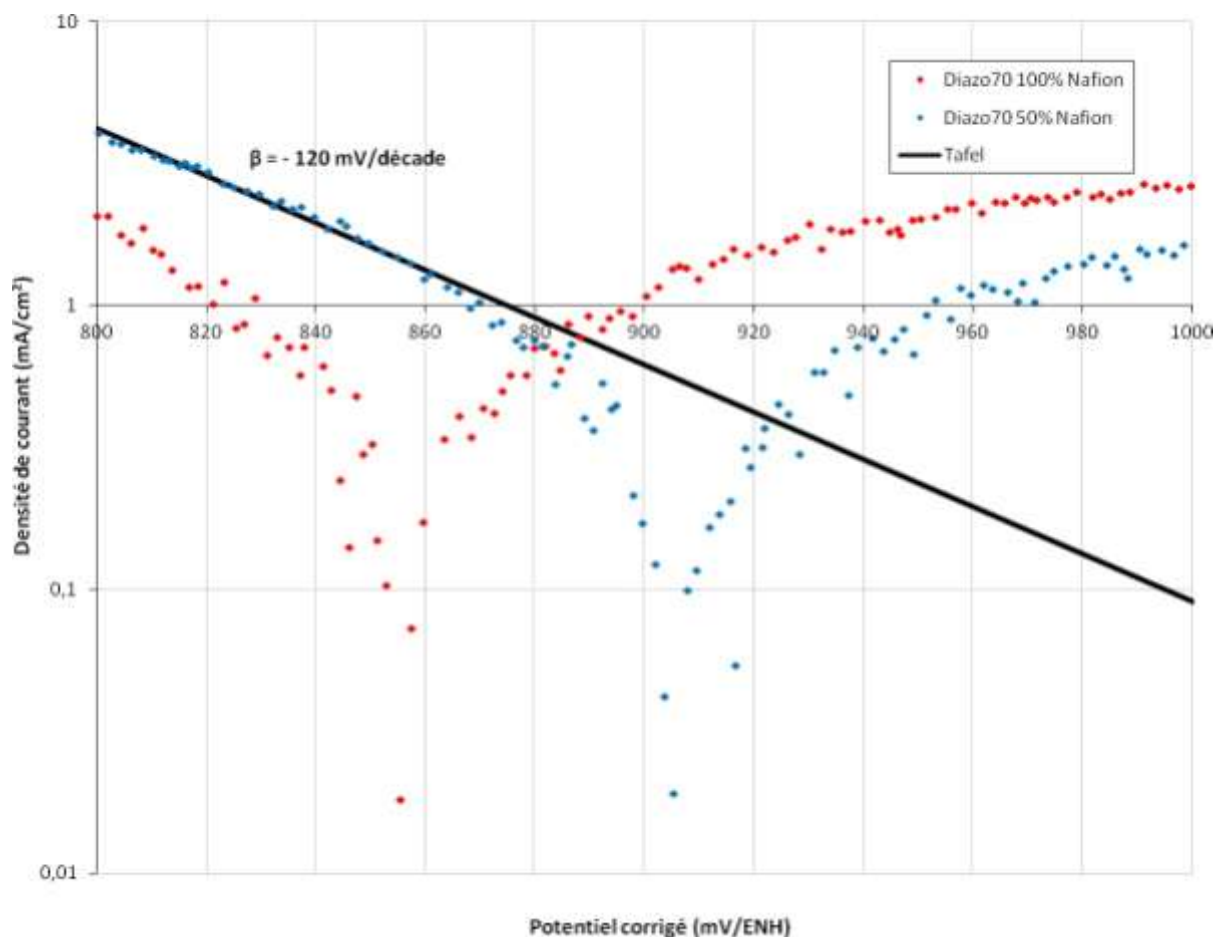


Figure V-10 : Représentation semi-logarithmique des résultats obtenus en voltampérométrie cyclique pour les matériaux de type Diazo70 et droite de Tafel correspondante à la partie cathodique

Les potentiels d'abandon, les pentes de Tafel ainsi que les densités de courants surfaciques obtenus à 0,8 V/ENH sont donnés dans le Tableau V-2. Ils confirment que les réactions de réduction de l'oxygène sont plus rapides sur les échantillons fonctionnalisés. Les performances électrochimiques sont meilleures que celles des matériaux de type Diazo35 pour les deux valeurs du taux d'ionomère présent dans l'encre.

Tableau V-2 : Performances en demi-pile sous oxygène des matériaux de type Diazo70 comparées à celles du Pt/Vulcan® non fonctionnalisé

Nom de l'échantillon	Potentiel à circuit ouvert (mV/ENH)	Pente de Tafel (mV/décade)	Densité de courant à 0,8 V/ENH (mA.cm ⁻²)
Diazo 70 100% Nafion	890	- 120	- 8,5
Diazo 70 50% Nafion	966	- 120	- 6,5
Pt/Vulcan®	975	- 120	- 0,7

Oxydation de l'hydrogène

Les courants d'oxydation de l'hydrogène ont également été comparés selon la quantité d'ionomère introduite dans l'encre (Figure V-11). Comme précédemment, on observe une amélioration des courants d'oxydation pour les matériaux fonctionnalisés.

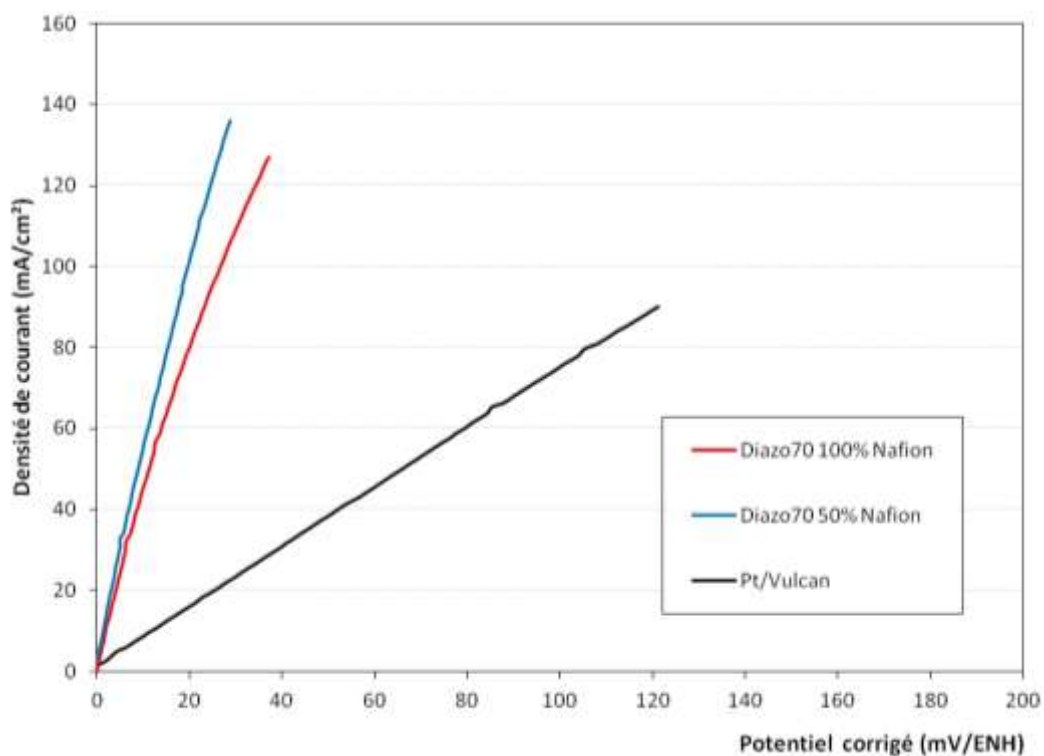


Figure V-11 : Voltampérogrammes d'oxydation de l'hydrogène sur le platine déposé sur le Vulcan® fonctionnalisé (de type Diazo70) et non fonctionnalisé (électrolyte H₂SO₄ 0,5 M). Les potentiels sont corrigés de la chute ohmique.

2.2.2 Catalyseurs fonctionnalisés par des polymères

L'étude porte cette fois sur le Vulcan[®] fonctionnalisé par 5, 10 et 20 % massique de 4-styrènesulfonate de sodium. Comme précédemment, on étudie l'influence de la quantité d'ionomère de Nafion[®] présente dans l'encre de dépôt sur les performances du catalyseur. La quantité de Nafion[®] utilisée est indiquée en pourcentage par rapport à la quantité normale.

Cas des matériaux de type PSSA 5

Le Vulcan[®] a d'abord été fonctionnalisé par 5% en masse de polymères sulfonates.

Réduction de l'oxygène

Les performances du Vulcan[®] fonctionnalisé sont meilleures que celles du Vulcan[®] sans traitement (Figure V-12). De plus la densité de courant est très fortement améliorée lorsque la quantité de Nafion[®] utilisée diminue.

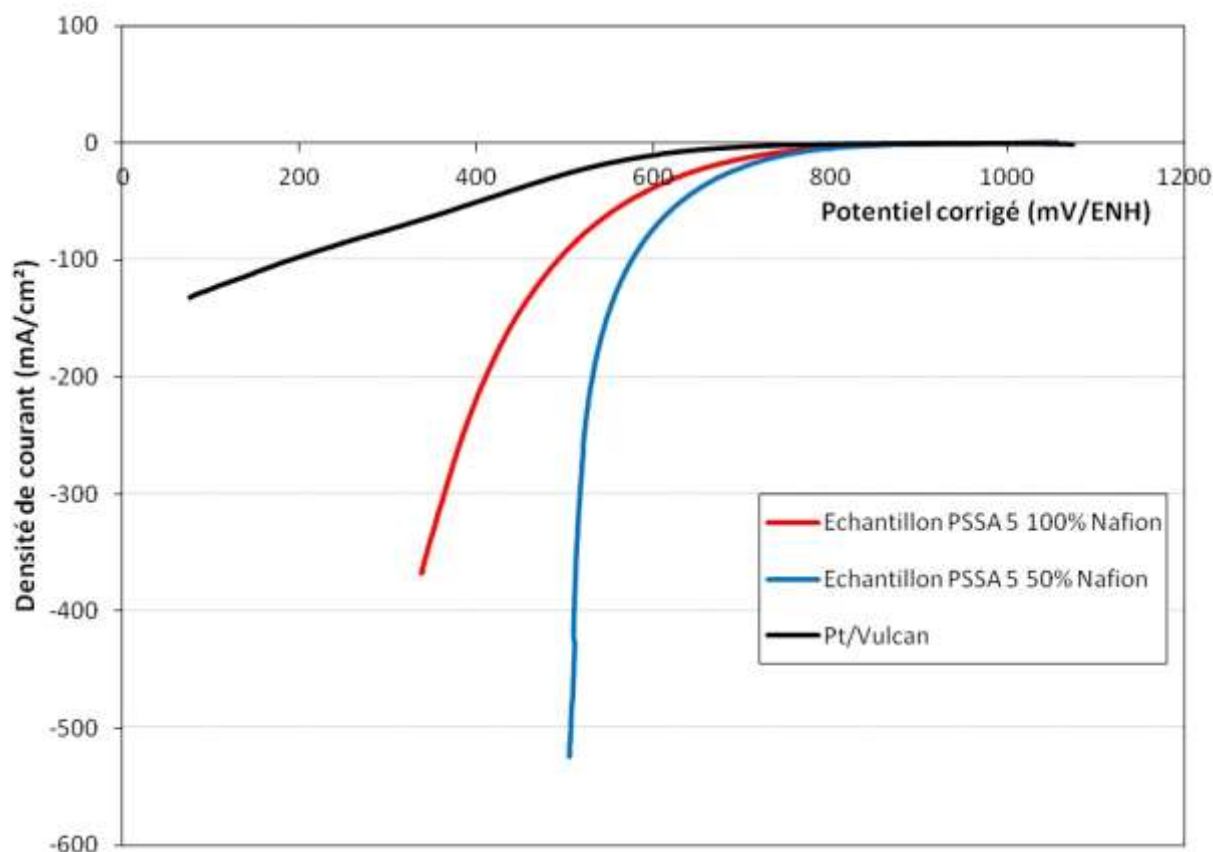


Figure V-12 : Courbes de réduction de l'oxygène sur le PSSA 5 (encres contenant 100% de Nafion[®] et 50% de Nafion[®] par rapport à la quantité normale) et platine déposé sur le Vulcan[®] après correction de l'effet capacitif et de la chute ohmique (électrolyte H₂SO₄ 0,5 M)

Les représentations semi-logarithmiques correspondant aux courbes de réduction sur les matériaux de type PSSA5 sont présentées à la Figure V-13.

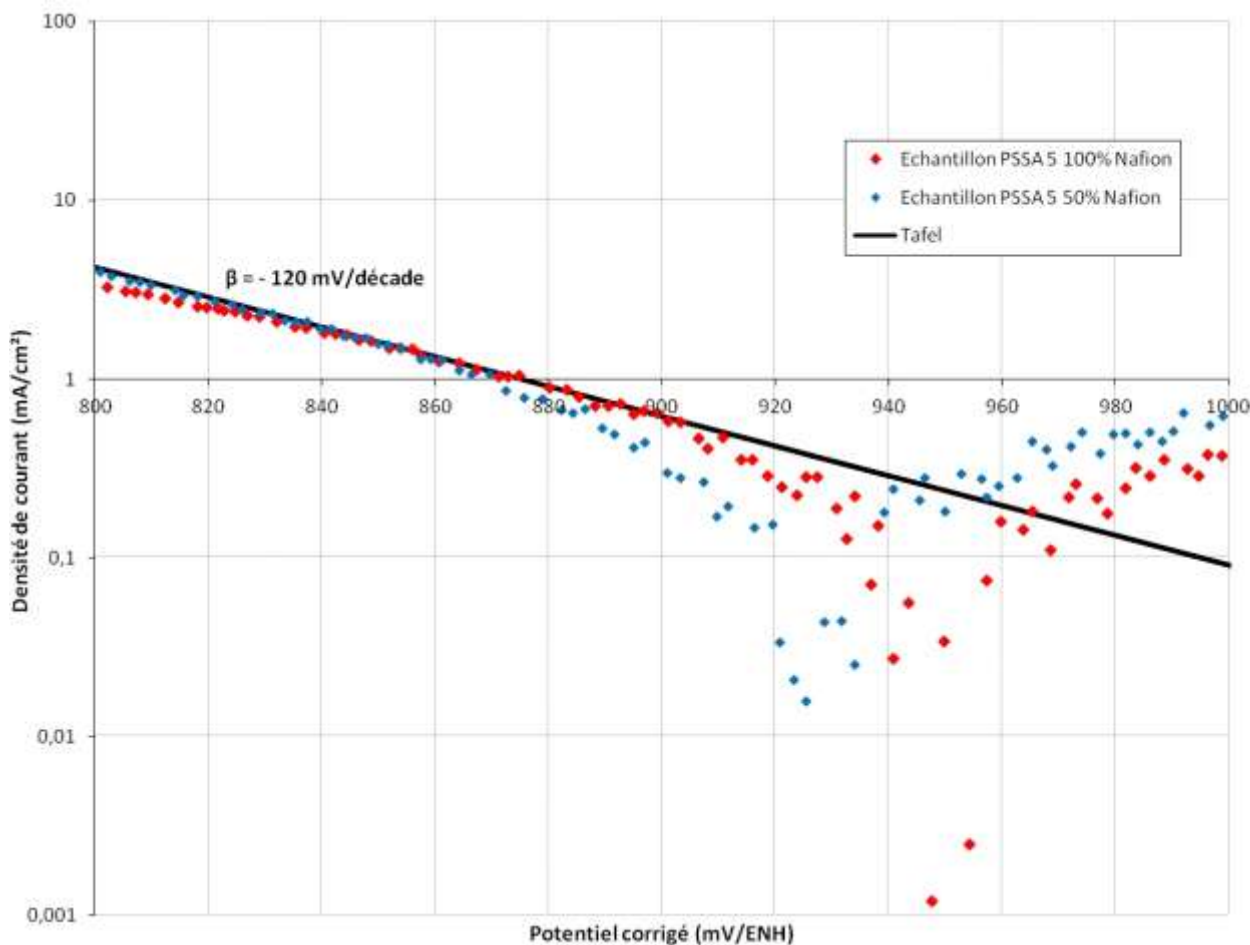


Figure V-13 : Représentation semi-logarithmique des résultats obtenus en voltampérométrie cyclique pour les matériaux de type PSSA5 et droite de Tafel correspondant à la partie cathodique

Les performances de ces échantillons sont rassemblées dans le Tableau V-3. Elles mettent en évidence l'activation à haut potentiel de la réaction de réduction de l'oxygène : les densités de courant à 0,8 V sont plus élevées pour les échantillons PSSA 5. Le potentiel d'abandon est également plus élevé que sur le Vulcan[®] non fonctionnalisé. Les pentes de Tafel sont identiques à celles du Vulcan[®] non fonctionnalisé. Le processus limitant reste donc le même.

Tableau V-3 : Performances en demi-pile sous oxygène des matériaux de type PSSA 5 et du Vulcan[®] non fonctionnalisé

Nom de l'échantillon	Potentiel à circuit ouvert (mV/ENH)	Pente de Tafel (mV/décade)	Densité de courant à 0,8 V/ENH (mA.cm ⁻²)
PSSA 5 100% Nafion [®]	1031	- 120	- 5,3
PSSA 5 50% Nafion [®]	990	- 120	- 4,0
Pt/Vulcan [®]	975	- 120	- 0,7

Oxydation de l'hydrogène

Les courbes obtenues pour l'oxydation de l'hydrogène sont présentées à la Figure V-14. De même que dans le cas du Vulcan[®] fonctionnalisé par la méthode Diazo, les courants ont fortement augmenté suite à la fonctionnalisation. On remarque également que l'oxydation est d'autant plus rapide que la quantité de Nafion[®] utilisée dans la formulation de l'encre est faible.

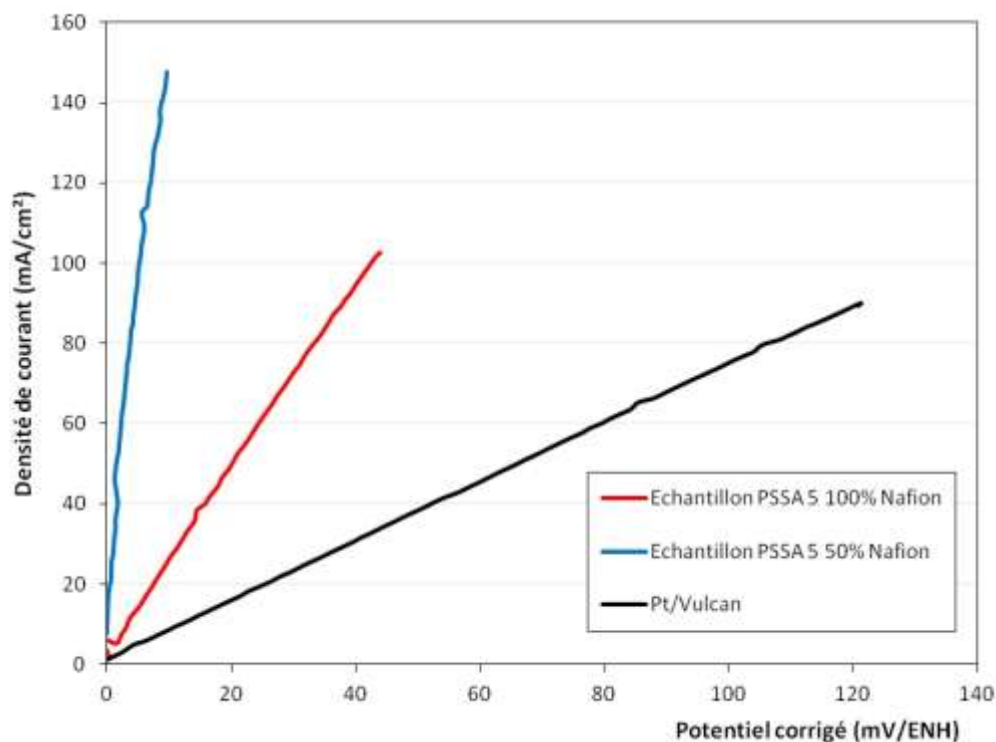


Figure V-14 : Courbes d'oxydation de l'hydrogène sur le platine déposé sur le Vulcan[®] fonctionnalisé (matériau de type PSSA5) et non fonctionnalisé (électrolyte H₂SO₄ 0,5 M). Les potentiels sont corrigés de la chute ohmique.

Cas des matériaux de type PSSA 10

Les résultats électrochimiques présentés ci-après concernent les échantillons fonctionnalisés par 10% de PSSA.

Réduction de l'oxygène

Les courbes de réduction de l'oxygène mettent en évidence, ici encore, une amélioration des performances du matériau lorsqu'il est fonctionnalisé (Figure V-15). L'influence de la quantité d'ionomère de Nafion[®] dans l'encre de dépôt semble ici plus discutable. En effet, les courants de réduction sont du même ordre de grandeur quelle que soit la quantité d'ionomère introduite.

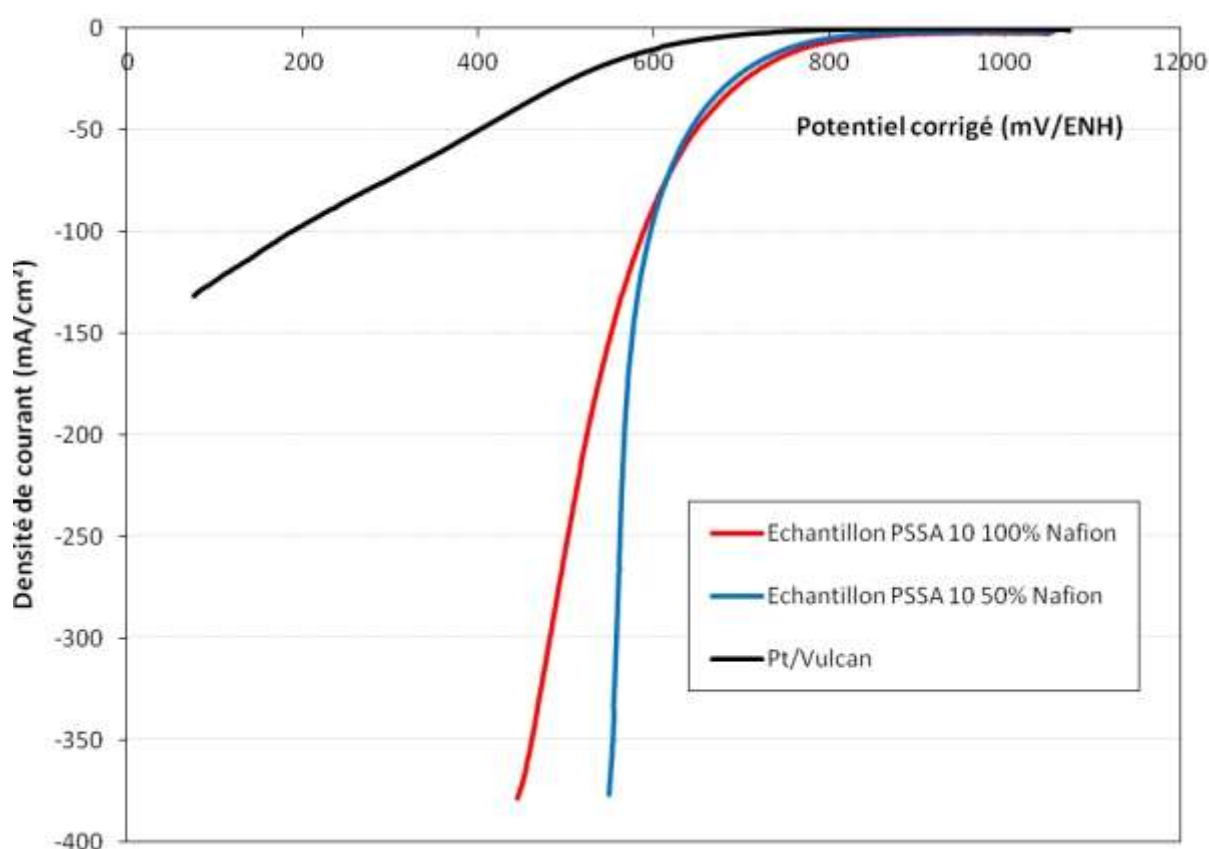


Figure V-15 : Courbes de réduction de l'oxygène sur le PSSA 10 (encres contenant 100% de Nafion[®] et 50% de Nafion[®] par rapport à la quantité normale) et platine déposé sur le Vulcan[®] après correction de l'effet capacitif et de la chute ohmique (électrolyte H₂SO₄ 0,5 M)

Les représentations semi-logarithmiques correspondant aux courbes de réduction sur les matériaux de type PSSA10 présentées à la Figure V-16 mettent en évidence une pente de Tafel de - 120 mV/décade.

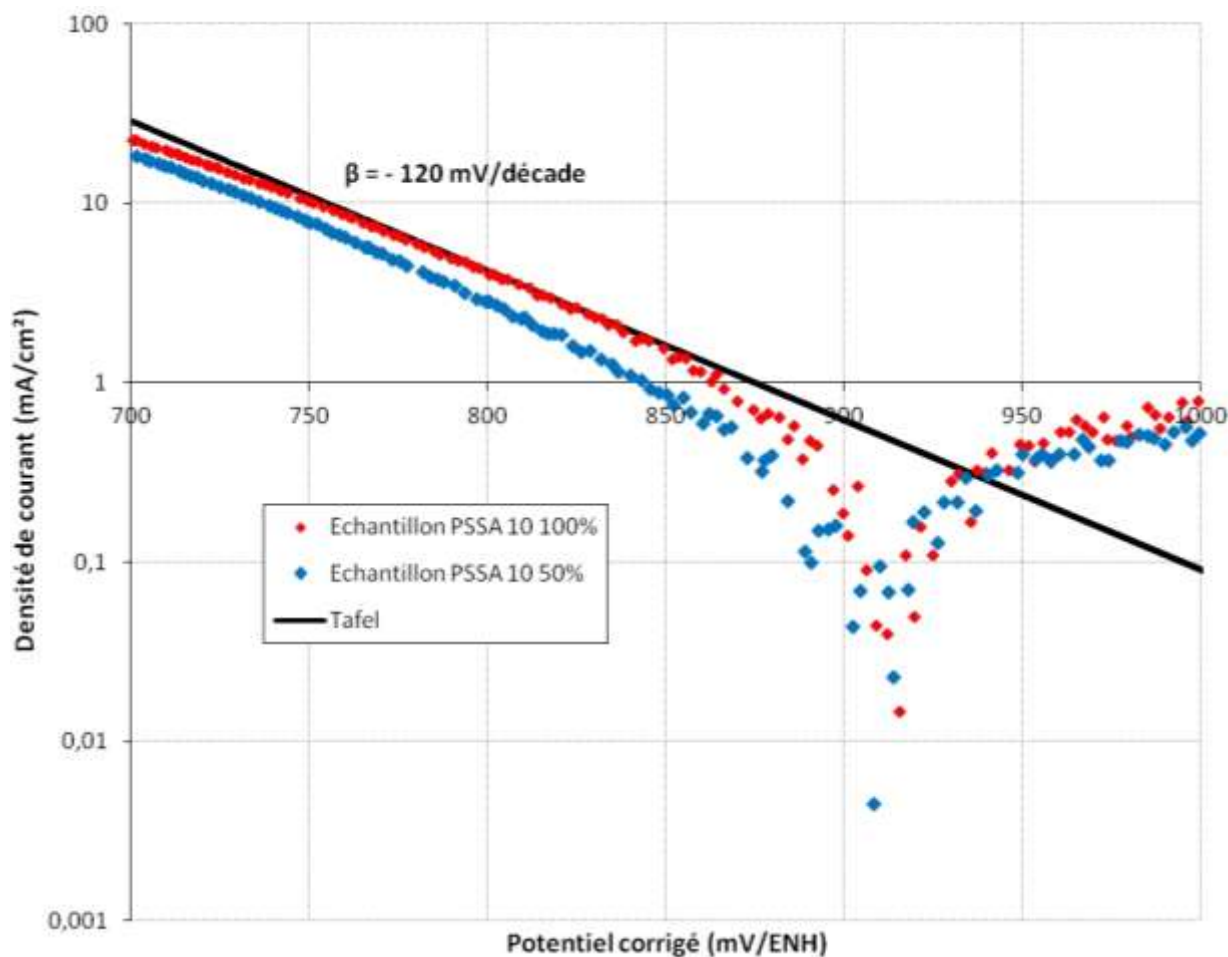


Figure V-16 : Représentation semi-logarithmique des résultats obtenus en voltampérométrie cyclique pour les matériaux de type PSSA10 et droite de Tafel correspondante à la partie cathodique

Les densités de courant obtenues à 0,8 V/ENH mettent en évidence une plus grande activité catalytique du Vulcan[®] fonctionnalisé par 10% de PSSA que celles du support non fonctionnalisé (Tableau V-4). Comme dans le cas précédent, la diminution de la quantité de Nafion[®] entraîne un abaissement de la densité de courant à 0,8 V.

Tableau V-4 : Performances en demi-pile sous oxygène des matériaux de type PSSA 10 et de Vulcan® non fonctionnalisé

Nom de l'échantillon	Potentiel à circuit ouvert (mV/ENH)	Pente de Tafel (mV/décade)	Densité de courant à 0,8 V/ENH (mA.cm ⁻²)
PSSA 10 100% Nafion®	970	- 120	- 4,5
PSSA 10 50% Nafion®	980	- 120	- 3,2
Pt/Vulcan®	975	- 120	- 0,7

Oxydation de l'hydrogène

Comme précédemment la fonctionnalisation permet d'améliorer les courants d'oxydation. Elle permet également de limiter la quantité de Nafion® qui influence peu les performances (Figure V-17). On observe cependant que pour l'échantillon contenant 50 % de Nafion® la courbe n'est pas linéaire et ne passe pas par l'origine. A l'heure actuelle ce comportement n'est pas clairement expliqué.

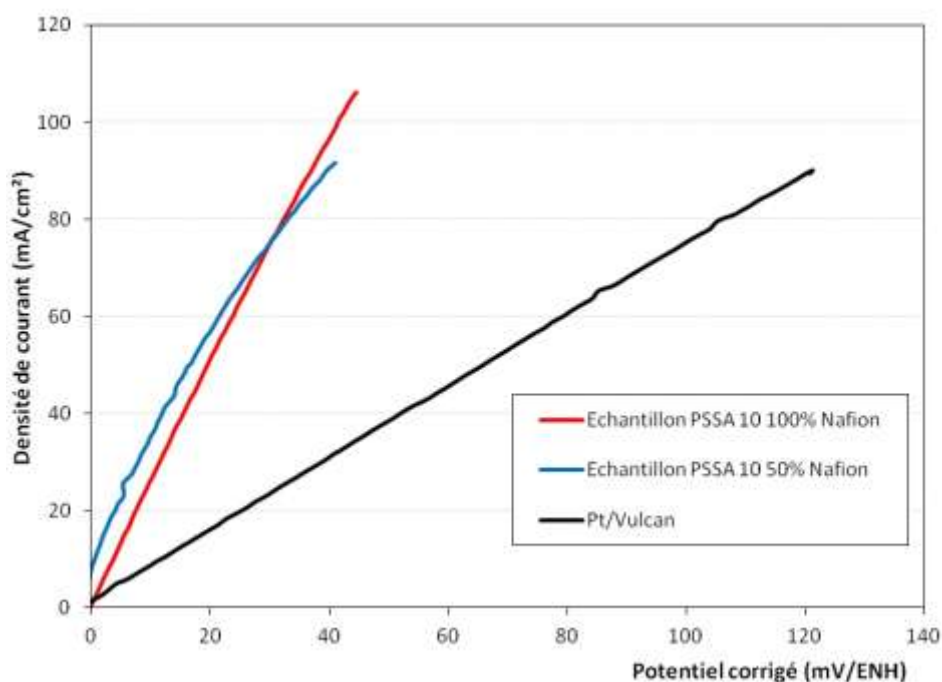


Figure V-17 : Courbes d'oxydation de l'hydrogène sur le platine déposé sur le Vulcan® fonctionnalisé (matériau de type PSSA 10) et non fonctionnalisé (électrolyte H₂SO₄ 0,5 M). Les potentiels sont corrigés de la chute ohmique.

Matériau de type PSSA 20

Réduction de l'oxygène

La fonctionnalisation permet également dans ce cas d'améliorer les performances du Vulcan[®] dans le cas de la réduction de l'oxygène (Figure V-18). L'activation du catalyseur a lieu à plus haut potentiel et les courants mesurés sont plus importants sur le Vulcan[®] fonctionnalisé.

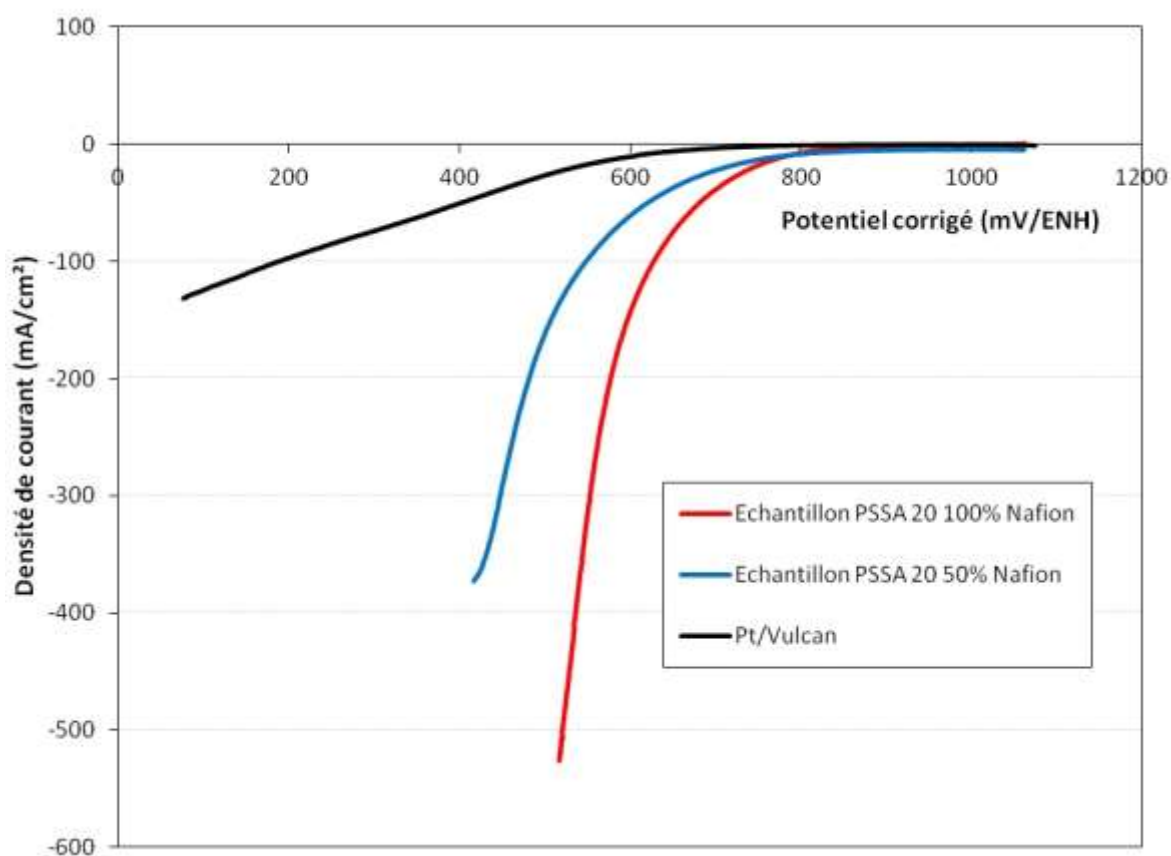


Figure V-18 : Courbes de réduction de l'oxygène sur le PSSA 20 (encres contenant 100% de Nafion[®] et 50% de Nafion[®] par rapport à la quantité normale) et platine déposé sur le Vulcan[®] après correction de l'effet capacitif et de la chute ohmique (électrolyte H₂SO₄ 0,5 M)

Les représentations semi-logarithmiques correspondant aux courbes de réduction sur les matériaux de type PSSA20 présentées à la Figure V-19 mettent en évidence une pente de Tafel de - 120 mV/décade.

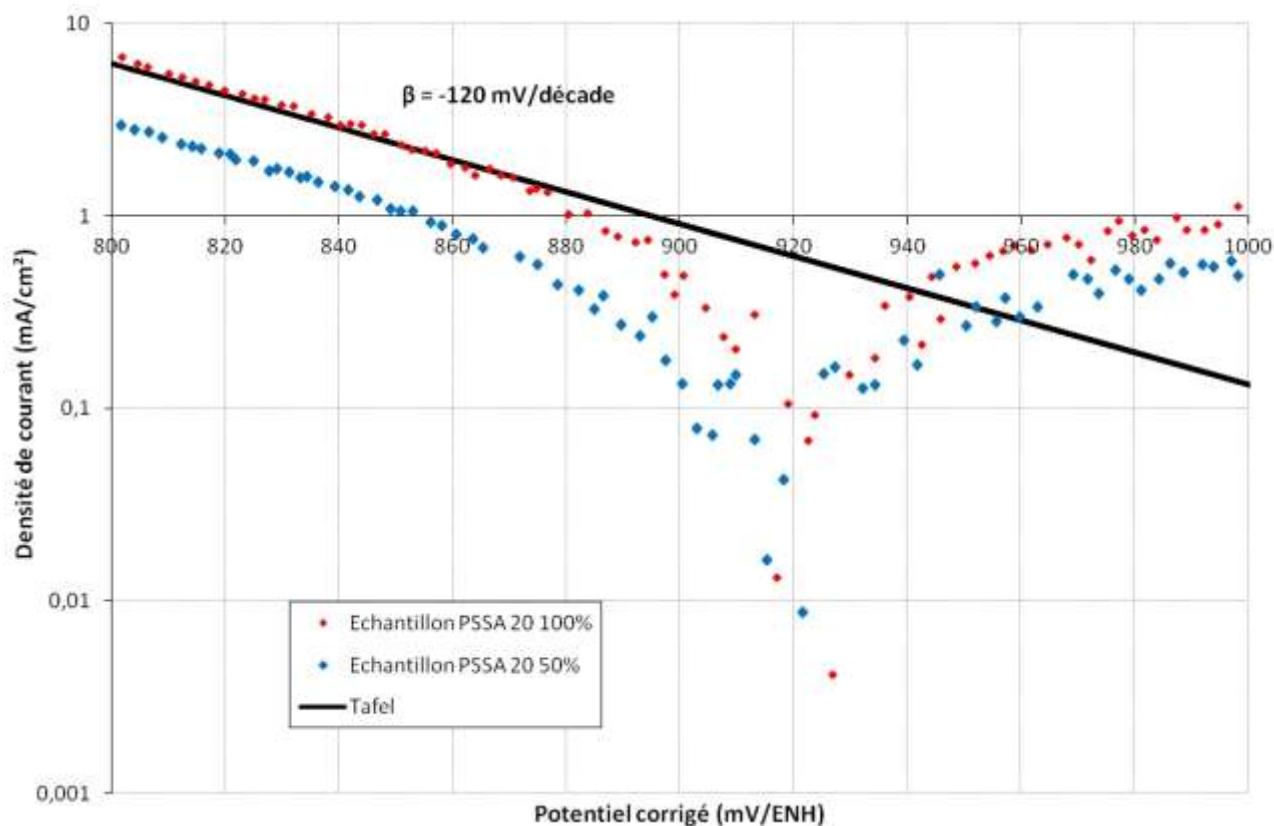


Figure V-19 : Représentation semi-logarithmique des résultats obtenus en voltampérométrie cyclique pour les matériaux de type PSSA20 et droite de Tafel correspondante à la partie cathodique

Les données du Tableau V-5 confirment l'amélioration des propriétés catalytiques du Vulcan[®] fonctionnalisé par 20% de PSSA. Si elles semblent mettre en évidence le fait que les améliorations sont plus importantes que pour une fonctionnalisation avec 10% de PSSA (amélioration de la densité de courant à 0,8 V/ENH), les courants mesurés sont moins importants à plus faible potentiel et la réaction de réduction de l'oxygène semble moins efficace. Ce résultat peut être lié à une diffusion protonique de la membrane vers le catalyseur plus faible, due à la présence d'une trop grande quantité de polymères autour des sites actifs (encombrement) et/ou d'une quantité trop faible de Nafion[®] (contact imparfait entre la membrane et l'électrode). L'échantillon dont l'encre contient une quantité normale d'ionomère a les meilleures performances, ce qui n'est pas un avantage en soi puisque la fonctionnalisation a notamment pour but de diminuer la quantité de Nafion[®] dans l'encre. Cependant, on peut constater que les performances sont très encourageantes lorsque la quantité de Nafion[®] est diminuée de moitié, même si elles ne sont pas aussi élevées que dans le cas des matériaux de type PSSA10.

Tableau V-5 : Performances électrochimiques en demi-pile sous oxygène des catalyseurs PSSA 20 et de Vulcan[®] platiné non fonctionnalisé

Nom de l'échantillon	Potentiel à circuit ouvert (mV/ENH)	Pente de Tafel (mV/décade)	Densité de courant à 0,8 V/ENH (mA.cm ⁻²)
PSSA 20 100% Nafion	970	- 120	- 7,8
PSSA 20 50% Nafion	974	- 120	- 3,5
Pt/Vulcan [®]	975	- 120	- 0,7

Oxydation de l'hydrogène

Les courants d'oxydation mesurés sur des matériaux de type PSSA 20 sont plus élevés que ceux mesurés sur du Vulcan[®]. On remarque cependant que les performances sont nettement améliorées lorsque l'encre de dépôt contient une quantité normale de Nafion[®] (Figure V-20).

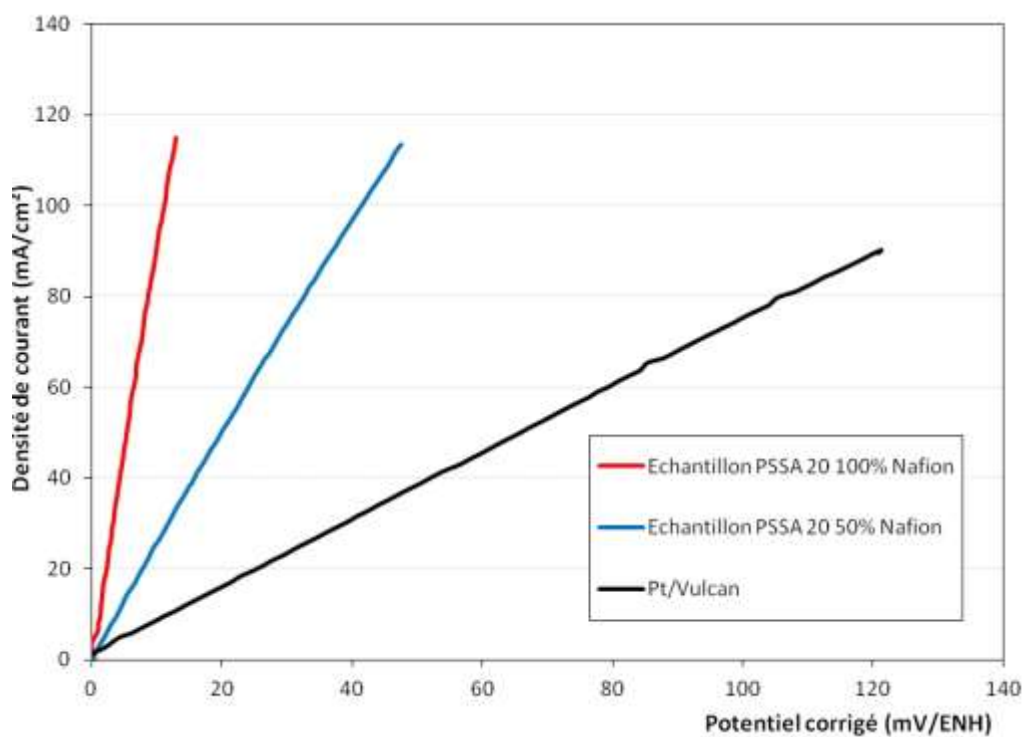


Figure V-20 : Courbes d'oxydation de l'hydrogène sur le platine déposé sur le Vulcan[®] fonctionnalisé (matériau de type PSSA 20) et non fonctionnalisé (électrolyte H₂SO₄ 0,5 M). Les potentiels sont corrigés de la chute ohmique.

2.2.3 Comparaison entre les deux méthodes de fonctionnalisation

Dès lors, on peut comparer les résultats électrochimiques obtenus pour chaque méthode de fonctionnalisation. On s'intéressera aux échantillons présentant les meilleures performances électrocatalytiques. La sélection est principalement faite à partir de la réponse en courant des échantillons, de leur densité de courant à 0,8 V/ENH et du potentiel d'abandon.

Réduction de l'oxygène

L'étude a montré que les échantillons fonctionnalisés présentaient dans tous les cas des performances électrocatalytiques plus élevées que celles du Vulcan[®] non fonctionnalisé. La Figure V-21 rassemble les courbes associées aux matériaux les plus performants. Les caractéristiques de ces matériaux sont précisées dans le Tableau V-6.

Ce réseau de courbes permet de remarquer que les échantillons fonctionnalisés par le sel de diazonium sont moins performants que ceux fonctionnalisés par les polymères : densités de courant plus faibles, activation à plus faible potentiel. Ce résultat est cohérent avec les observations faites en MET. Lorsque le substrat est fonctionnalisé par le sel de diazonium, les particules de catalyseurs ont effectivement tendance à s'agglomérer. L'addition de longues chaînes polymères semble donc plus favorable à l'amélioration des performances du Vulcan[®] pour la réaction de réduction de l'oxygène. Néanmoins la teneur en polymères doit vraisemblablement passer par un maximum. Ce résultat confirme ceux de Du *et al.* (2). En effet de longues chaînes de polymères pourraient limiter l'accessibilité des réactifs aux sites catalytiques au-delà d'une quantité critique liée sans doute à la taille des polymères greffés.

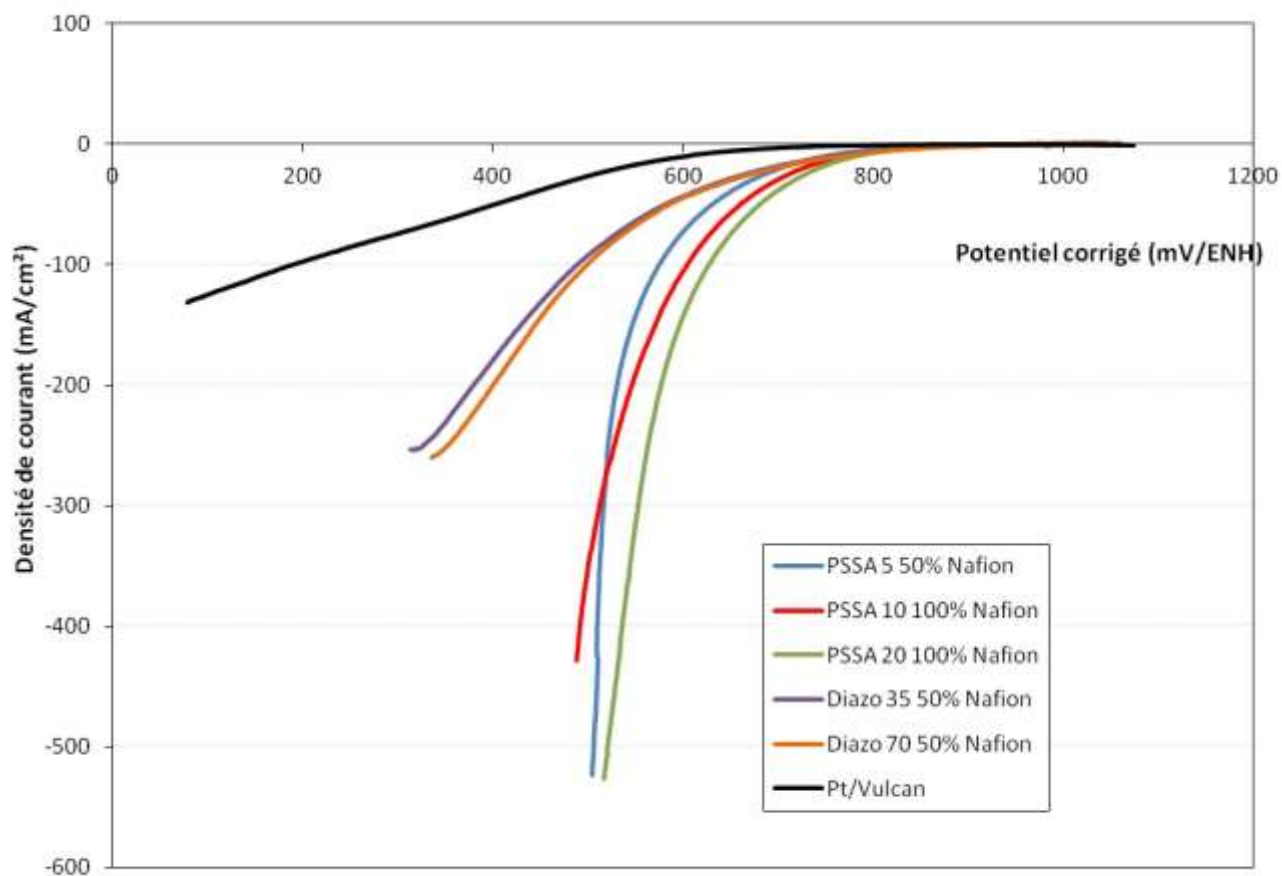


Figure V-21 : Courbes de réduction de l'oxygène sur le Vulcan[®] non fonctionnalisé (Pt/Vulcan), fonctionnalisé par le sel de diazonium (matériaux de type Diazo35 et Diazo70) et par des polymères (matériaux de type PSSA 5, PSSA 10 et PSSA 20) après correction de l'effet capacitif et de la chute ohmique (électrolyte H₂SO₄ 0,5 M)

Tableau V-6 : Récapitulatif des performances en demi-pile des meilleurs échantillons fonctionnalisés (réduction de l'oxygène)

Nom de l'échantillon	Potentiel à circuit ouvert (mV/ENH)	Pente de Tafel (mV/décade)	Densité de courant à 0,8 V/ENH (mA.cm ⁻²)
PSSA 5 50% Nafion	990	- 120	- 4,0
PSSA 10 100% Nafion	970	- 120	- 4,5
PSSA 20 100% Nafion	970	- 120	- 7,8
Diazo 35 50% Nafion	988	- 120	- 5,8
Diazo 70 50% Nafion	966	- 120	- 6,5
Pt/Vulcan [®]	975	- 120	- 0,7

Il est intéressant de noter que la quantité optimale de Nafion[®] dépend à la fois de la nature et du taux de fonctionnalisation. Lorsque le Vulcan[®] est fonctionnalisé par un sel de diazonium, les meilleures performances sont enregistrées pour des encres ne contenant que la moitié de la quantité normale d'ionomère. En revanche, lorsque des polymères sont greffés au Vulcan[®], la quantité d'ionomère nécessaire diffère selon le taux de PSSA. Lorsque le taux de greffage est trop important (matériaux de type PSSA 20), il est nécessaire d'utiliser une quantité normale de Nafion[®] dans l'encre. En revanche, 50% de Nafion[®] suffisent lorsque la fonctionnalisation est plus faible (PSSA 5).

Oxydation de l'hydrogène

On peut également comparer les résultats obtenus sur ces mêmes échantillons dans le cas de l'oxydation de l'hydrogène. Les courbes correspondantes sont présentées à la Figure V-22.

Dans ce cas, il est plus difficile de déterminer quels sont les meilleurs matériaux, ou quelle fonctionnalisation améliore le plus efficacement la réaction d'oxydation de l'hydrogène. Le Vulcan[®] fonctionnalisé par 5% de PSSA possède apparemment les meilleures performances, les autres catalyseurs présentant des résultats assez proches (et tous supérieurs au Vulcan[®] non fonctionnalisé).

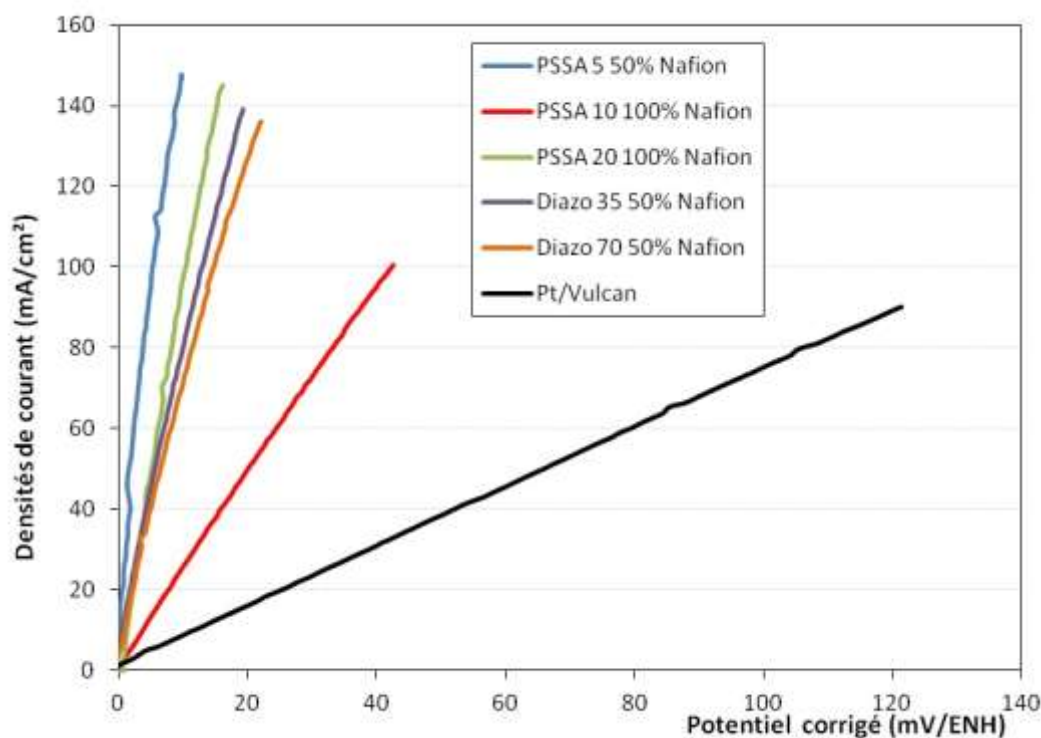


Figure V-22 : Courbes d'oxydation de l'hydrogène sur le Vulcan[®] non fonctionnalisé (Pt/Vulcan), fonctionnalisé par le sel de diazonium (matériaux de type Diazo35 et Diazo70) et par des polymères (matériaux de type PSSA 5, PSSA 10 et PSSA 20) ; électrolyte H₂SO₄ 0,5 M. Les potentiels sont corrigés de la chute ohmique.

2.3 Conclusion

La fonctionnalisation permet d'améliorer les performances des matériaux en demi-pile pour la réaction de réduction de l'oxygène. Elle permet également, lorsque le taux de fonction n'est pas trop élevé, de diminuer les quantités d'ionomère de Nafion[®] utilisées dans l'encre de dépôt. Ces résultats peuvent encore être optimisés en déterminant la quantité idéale de Nafion[®] à utiliser pour chaque type de fonctionnalisation. Il serait également intéressant de changer de feutre de carbone pour un autre plus hydrophobe afin de s'affranchir de l'utilisation systématique de glycérol dont la présence pose des problèmes de séchage de l'encre. Enfin, dans le cadre du projet FOCUS, la gestion de l'eau en pile complète est abordée au LEMTA (Laboratoire d'Energétique, Mécanique Théorique et Appliquée) et les problèmes de vieillissement au LRPG (Laboratoire Réactions et Génie des Procédés).

3. Références Bibliographiques

1. **M. Weissmann, S. Baranton, J.-M. Clacens, C. Coutanceau.** 2010, Carbon, Vol. 48, pp. 2755-2764.
2. **C.Y. Du, T.S. Zhao, Z.X. Liang.** 2008, Journal of Power Sources, Vol. 176, pp. 9-15.
3. **J. Miguet.** *Fonctionnalisation du support carboné pour électrodes de pile à combustible.* Rapport de Stage 2011.

Conclusion générale et perspectives

Ces travaux consacrés à l'élaboration et à la caractérisation de matériaux d'électrode destinés à améliorer les performances de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) concernent non seulement le catalyseur, mais également le substrat carboné.

Des dérivés du tungstène (tungstène métallique, carbures de tungstène et nitrures de tungstène) ainsi que des mélanges platine-carbures de tungstène ont été déposés sur un support carboné dérivé du graphite expansé. Ce support présente l'avantage d'être bon conducteur électronique et thermique ; il est également peu cendreux et sa porosité ouverte, très accessible aux réactifs, en font un matériau très performant par rapport au Vulcan[®] habituellement utilisé dans cette application. Les catalyseurs ont été obtenus en déposant un chlorure métallique (WCl_6 , associé ou non à $PtCl_4$) en phase vapeur, puis en effectuant divers traitements à haute température en présence de gaz adapté : hydrogène pour la réduction, mélange hydrogène/méthane pour la carburation et ammoniac pour la nitruration.

L'imprégnation homogène du support carboné par le chlorure métallique en appliquant la méthode du transport en phase gazeuse a été optimisée en contrôlant les paramètres pression de chlore, température et temps de réaction. Les données thermodynamiques des deux halogénures ont été prises en compte pour assurer les meilleures conditions de transport de chacun des précurseurs. Le dépôt de chlorure de platine s'est révélé le plus délicat à maîtriser. Par ailleurs, lors de la synthèse de catalyseurs mixtes, cette différence de comportement a rendu impossible le dépôt simultané des deux halogénures. Il a donc été nécessaire de mettre au point des conditions expérimentales appropriées : imprégnation successive de $PtCl_4$ puis de WCl_6 .

L'étape de réduction-carburation du support imprégné a été étudiée de façon systématique. Ce travail montre que la réduction de WCl_6 en présence d'hydrogène n'est complète qu'à partir de 600°C, les nanoparticules de tungstène métalliques ne commençant à être carburées qu'au-delà de 800°C. La phase majoritaire ainsi obtenue est l'hémicarbone W_2C . Toute augmentation de la température favorise l'apparition d'un phénomène de frittage sans carburation complète du tungstène. Une amélioration des conditions de carburation a été proposée en remplaçant partiellement l'hydrogène par du méthane, hydrocarbure plus stable que l'acétylène ou l'éthylène vis-à-vis du phénomène de craquage. Trois compositions hydrogène/méthane ont été utilisées : 90/10, 85/15 et 80/20, les températures de traitement étant comprises entre 800 et 1000°C. De manière générale et quelle que soit la composition du gaz réactionnel, il est possible d'obtenir des

Conclusion générale et perspectives

nanoparticules d'hémicarbure de tungstène ou d'un mélange hémicarbure-carbure de tungstène. La phase carbure de tungstène n'est en revanche jamais obtenue seule. Les résultats montrent que le frittage est plus important lorsque la température et la quantité de méthane utilisée augmentent.

Dans le cas de la préparation des catalyseurs bimétalliques, la méthode la plus appropriée met en œuvre une imprégnation successive du support par les deux halogénures précurseurs avant de le soumettre à un traitement de réduction-carburation.

La préparation de nitrures de tungstène a été réalisée par réduction de l'halogénure suivie de la nitruration en présence d'ammoniac à une température comprise entre 700 et 850°C. L'étude de l'influence d'un palier de température de 2h sur la nature et la taille des particules a montré que ce dernier était défavorable à l'obtention de petites particules. La température de 750°C se révèle la plus adaptée pour obtenir la phase nitrure. En effet, si la température est plus faible la nitruration est incomplète, si elle est plus élevée la phase nitrure se décompose thermiquement.

Les performances électrochimiques de ces différentes familles de catalyseurs ont été étudiées en demi-pile pour les réactions de réduction de l'oxygène d'une part et d'oxydation de l'hydrogène d'autre part et comparées à celles de matériaux de référence. Pour l'ensemble des catalyseurs dérivés du tungstène, les performances pour la réaction de réduction de l'oxygène se sont révélées très médiocres. L'une des raisons pouvant expliquer ces résultats serait la présence d'oxydes de tungstène en surface des catalyseurs. Il serait sans doute intéressant de caractériser la surface de ces particules par XPS.

En revanche, l'ajout de quelques pourcents de platine à l'hémicarbure de tungstène améliore notablement les performances : on assiste alors à une augmentation de la valeur du potentiel à circuit ouvert et à une augmentation des courants de réduction. La comparaison entre les performances de ces échantillons et celles des matériaux de référence met en évidence un effet de synergie entre le platine et l'hémicarbure. Bien qu'ayant une teneur en platine dix fois moins importante que le matériau de référence, le catalyseur bimétallique présente des performances similaires à celles du platine. Cet effet est vérifié aussi bien en réduction de l'oxygène qu'en oxydation de l'hydrogène. Une caractérisation plus précise de la répartition des deux types de nanoparticules sur le substrat mériterait d'être entreprise.

Une étude préliminaire sur la fonctionnalisation du support carboné a été menée ; le substrat a été greffé par des fonctions sulfonate dans le but d'améliorer la conductivité ionique du milieu et donc de limiter par la suite la quantité d'ionomère. Deux méthodes ont été testées sur le Vulcan[®] préalablement chargé par 20% de platine : la première consiste à fonctionnaliser le support en

Conclusion générale et perspectives

utilisant un sel de diazonium, la seconde est une fonctionnalisation radicalaire permettant de greffer un polymère de type polystyrène sulfoné (PSSA).

Plusieurs taux de greffage ont été testés afin de déterminer la quantité optimale nécessaire à l'amélioration des performances électrocatalytiques de l'électrode tout en diminuant la quantité d'ionomère de Nafion[®].

Les performances électrocatalytiques de l'ensemble des échantillons ont été testées en demi-pile pour la réaction de réduction de l'oxygène et la réaction de réduction de l'hydrogène et ont été comparées à celles du support (Vulcan[®]) non fonctionnalisé. Pour chaque échantillon, plusieurs formulations d'encre de dépôt ont été utilisées afin de déterminer l'influence de la fonctionnalisation sur les propriétés électrocatalytiques des matériaux. Il est intéressant de constater que les deux types de fonctionnalisation conduisent à une augmentation des courants de réduction de l'oxygène et à une diminution de la résistance mesurée lors de la réaction d'oxydation de l'hydrogène. Cependant, les meilleures performances sont observées lorsque le support carboné est greffé par des fonctions de type polymères sulfonés. Dans ces conditions la quantité d'ionomère de Nafion[®] peut être réduite de moitié tout en préservant d'excellentes performances électrocatalytiques.

En perspective, en ce qui concerne les catalyseurs bimétalliques, il est clair qu'une étude plus complète mériterait d'être réalisée. Il s'agirait de préparer une série de mixtes en faisant varier le rapport W/Pt dans le but de mettre éventuellement en évidence une composition optimale pour laquelle l'effet de synergie serait maximal ; cette série d'échantillons étant synthétisée en appliquant un protocole opératoire identique.

Outre l'étude complète de leurs performances électrocatalytiques en demi-pile, il serait intéressant d'aborder l'étude de leur vieillissement en pile complète. Enfin la résistance de ces échantillons au phénomène d'empoisonnement en présence de monoxyde de carbone et d'ozone mériterait d'être évaluée.

Par ailleurs, le travail sur la fonctionnalisation du support, mené en collaboration avec le LEMTA et le LRGP dans le cadre du projet ICEEL « FOCUS », est poursuivi afin de déterminer les quantités idéales de fonctions sulfonates à greffer sur le substrat tout en réduisant au maximum la quantité d'ionomère de Nafion[®] dans la formulation de l'encre. Les matériaux les plus performants seront alors caractérisés en pile complète afin d'étudier la gestion de l'eau et leur vieillissement dans les conditions normales d'utilisation de la pile.

Conclusion générale et perspectives

On peut enfin évoquer la possibilité de préparer des matériaux pour lesquels toutes les améliorations observées seraient cumulées. Il est ainsi possible d'envisager une séquence qui correspondrait aux étapes de synthèse suivantes : élaboration du support dérivé du graphite expansé, élaboration du catalyseur hémicarbure de tungstène-platine supporté puis fonctionnalisation par les ions sulfonates. Ce matériau devrait offrir de bonnes propriétés électrocatalytiques et par conséquent devenir intéressant pour une utilisation en pile complète.