

Electrodes à base d'aérogels de SnO2, résistantes à la corrosion pour la réduction de l'oxygène dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

Guillaume Ozouf

▶ **To cite this version:**

Guillaume Ozouf. Electrodes à base d'aérogels de SnO2, résistantes à la corrosion pour la réduction de l'oxygène dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2017. Français. NNT : 2017PSLEM060 . tel-01830433

HAL Id: tel-01830433

https://pastel.hal.science/tel-01830433

Submitted on 5 Jul 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.

THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres

PSL Research University

Préparée à MINES ParisTech

Electrodes à base d'aérogels de SnO_2, résistantes à la corrosion pour la réduction de l'oxygène dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

Ecole doctorale n°432

SCIENCES DES METIERS DE L'INGENIEUR

Spécialité ENERGETIQUE ET PROCEDES

COMPOSITION DU JURY :

M. Stéphane DANIELE – Président du jury
Université de Lyon-I, (IRCELYON), Lotus Synthesis

Mme Deborah JONES - Rapporteur
Université de Montpellier, (ICGM)

Mme Elena SAVINOVA - Rapporteur
Université de Strasbourg, (ICPEES)

M. Patrick ACHARD – Examinateur
MINES ParisTech

M. Arnaud RIGACCI - Examinateur
MINES ParisTech

M. Christian BEAUGER– Examinateur
MINES ParisTech

Guillaume **OZOUF**

Soutenue le 13 mars 2017

Dirigée par **Christian BEAUGER**

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Christian Beauger. La confiance qu'il m'a donnée tout au long de ces trois années de thèse a été précieuse. Sa relecture (très) minutieuse de ce mémoire a permis sans aucun doute de clarifier mes propos. J'ai beaucoup appris aussi bien sur le plan scientifique qu'humain et je me considère comme privilégié de l'avoir eu comme directeur de thèse. Merci encore pour cette confiance et tout ce temps que tu m'as accordé.

Je remercie chaleureusement le personnel de MINES ParisTech qui m'a permis de réaliser mon travail de thèse dans un environnement et des conditions de travail aussi bien professionnelles qu'agréables. A ce titre je remercie particulièrement Pierre Ilbizian, Patrick Leroux, Cédric Sernissi, Suzanne Jacomet, Frédéric Fabry, Frédéric Georgi, Gabriel Monge, Paul Rayess, Sandrine Berthon-Fabry, Lyliane Louault, Marie-Jeanne Naert, Brigitte Leprat.

Comment ne pas avoir une pensée pour mes amis et collègues doctorants Maxime, Fabien, Alexis, Paps, Romain, Di, Amaury, Antoine, Sahng-hyuck, Giovanni, Adrian, Ghislain, Etta, Lucia, Thibaut, Stephanie, Sabri, Gediminas, Kevin, Pédro, Lucile, Sophie, Simon, Laetitia, Valentin, Jérome, Benjamin, Guillaume, Margaux, Valentine, William, Philipp. Leur présence et leur bonne humeur m'ont permises de venir travailler tous les jours avec le sourire.

Ce travail n'aurait pas pu être mené sans le projet NanoCat. En plus du soutien financier, les discussions avec les différents partenaires du projet ont été sources d'inspiration et de motivations.

Enfin, je clos ces remerciements en dédiant cette thèse à mes parents, ma sœur et mon frère, sans qui je n'en serais pas là aujourd'hui. Papa, malgré ta santé fragile tu as toujours travaillé pour nous offrir le meilleur. Aujourd'hui tu nous manques énormément.

CONTENU

Introduction **7**

Chapitre 1 : Bibliographie **13**

I. Les piles à combustibles à membrane échangeuse de proton (PEMFCs) 14

I.1. Fonctionnement des PEMFCs 16

I.1.1. La tension en circuit ouvert 18

I.1.2. Les surtensions apparaissant durant le fonctionnement des PEMFCs 19

I.2. Mécanismes mis en jeu durant le fonctionnement des PEMFCs 21

I.2.1. A l'anode, la réaction d'oxydation de l'hydrogene (HOR Hydrogen Oxidation Reaction) 21

I.2.2. A la cathode, la réaction de réduction de l'oxygne (ORR Oxygen Reduction Reaction) 22

I.3. Présentation des constituants principaux d'une PEMFC 23

I.3.1. La membrane 24

I.3.2. Les couches catalytiques 25

I.3.3.1. Le catalyseur, le platine 26

I.3.3.2. Le support de catalyseur 28

I.3.3 Les couches de diffusion 30

I.3.4. Les plaques bipolaires 31

I.4. le Stack 32

I.5. Situation économique actuelle des PEMFCs 33

II. Phénomènes de vieillissement des PEMFCs 36

II.1. Effet des polluants 36

II.2. Phénomènes de dégradation des matériaux 37

II.2.1. La membrane 39

II.2.2. Les couches catalytiques 40

II.2.2.1. Dissolution du platine 42

II.2.2.2. La migration et la coalescence des nanoparticules de platine 46

II.2.2.3. La corrosion du carbone 47

II.3. Conclusion 51

III. Les supports de catalyseurs alternatifs au carbone 53

III.1. Stabilité thermodynamique des éléments en condition de fonctionnement des PEMFCs 53

III.2. SnO_2 comme support de catalyseur cathodique pour PEMFC 54

V. Le dioxyde d'etain 56
IV.1 Généralités 56
IV.2. Applications 58
IV.2.1. Application comme oxyde transparent conducteur 58
IV.2.2. Application pour les batteries lithium-ion 59
IV.2.3. Application pour la catalyse hétérogène 60
IV.2.4. Application comme capteur de gaz 61
IV.2.5. Conclusion 62
IV.3. Aérogels de SnO_2 63
IV.3.1. Synthèse de dioxyde d'étain par voie sol-gel [178, 179] 63
IV.3.1.1. hydrolyse / Condensation / Vieillissement 64
IV.3.1.2. Influence des paramètres de synthèse 66
IV.3.1.3. Le séchage des gels 67
IV.3.2. Propriétés des aérogels / xérogels de SnO_2 68
VI. Conclusion 70

Chapitre 2 : Matériels et méthodes 73
I. Caractérisations physico-chimiques 75
I.1. Structure et Morphologie 75
I.1.1. Diffraction des rayons X (DRX) 75
I.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) 75
I.1.3. Sorption d'azote 76
I.1.4. Microscopie électronique en transmission (MET) 76
I.2. Composition chimique 76
I.2.1. EDX / XPS 76
I.2.2. Spectrométrie d'absorption atomique (SAA) 77
I.3. Conductivité électronique 77
I.3.1. Spectroscopie d'impédance-Xerogels 77
I.3.2. Mesure de tension sous courant - Cellule dédiée 78
II. Mesures des performances des électrocatalyseurs 79
II.1. Electrode a disque tournant (RDE) 79
II.1.1. Présentation du montage expérimental 80
II.1.2. Protocole expérimental 81
II.1.2.1. Préparation de l'électrode de travail 81

II.1.2.2. Préparation de la cellule 82
II.1.2.3. Mesure de la surface électrochimique active (ECSA) - Voltamétries cycliques sous argon, ... 82
II.1.2.4. Mesure de l'activité catalytique pour la réaction de réduction de l'oxygène - Voltamétries cycliques sous oxygène 82
II.1.3. Exploitation des résultats 82
II.1.3.1Calcul de la surface spécifique du platine (S_{Pt}) 83
II.1.3.2. Calcul des activités catalytiques massiques 86
II.2. Banc de test mono-cellule 89

Chapitre 3 : Support de catalyseur à base d'aérogel de dioxyde d'étain 93
I. La Synthèse 94
II. Caractérisation des propriétés physico-chimiques 98
II.1. Structure et morphologie 98
II.2. Composition chimique 107
II.3. Conductivité électronique 111
III. Discussion (matériau le plus adapté pour l'application) 117
IV. Conclusion 119

Chapitre 4 : Dépôt de nanoparticules de platine sur la surface des aérogels de SnO_2 et caractérisation des propriétés physico-chimiques et électrochimiques 121
I. Dépot de Pt & Caractérisation des propriétés physico-chimiques des électroctalyseurs 123
I.1. Voie polyol (Méthode EG) 123
I.2. Méthode imprégnation/réduction (A) 125
I.2.1. Réduction sous atmosphère réductrice – A1 127
I.2.2. Réduction sous rayonnement ultra-violet- A2 → A4 130
I.2.3. Irradiation UV suivie de traitements thermiques- A5 → A8 131
I.3. Méthode imprégnation/réduction bis (B) 134
I.4. Conclusion 136
II. Mesures sur électrode à disque tournant : performances et durabilité des éléctrocatalyseurs .. 138
II.1. Influence de la méthode de dépôt (EG vs A) 138
II.1.1. Mesure de la surface spécifique du platine 138
Méthode EG 138
Méthode A 140

II.1.2. Mesure de l'activité catalytique pour la réaction de réduction de l'oxygène 141
Méthode EG..... 142
Méthode A..... 144
II.2. Durabilité de l'électrocatalyseur Pt/A6SS100 obtenu par la méthode EG..... 145
II.3. Influence du dopant 147
II.3.1. Mesure de la surface spécifique du platine 147
II.3.2. Mesure de l'activité catalytique pour la réaction de réduction de l'oxygène 149
III. Conclusion 152

Chapitre 5 : Tests en Pile, Performances et Durabilité 155
I. Préparation des AMEs 156
I.1. Dépôt de la couche catalytique 157
I.1.1. Présentation du robot spray 157
I.1.2. Dépôts obtenus 159
I.2. Préparation des AMEs 161
I. Tests en pile 163
II.1. Protocole de test 163
II.1.1. Le conditionnement 163
II.1.2. Courbes de polarisation (en galvanodynamique) 164
II.1.3. Mesure de Résistance 164
II.1.4. Mesure de la surface spécifique active du platine (S_{Pt}) (voltamétrie cyclique) 165
II.2. Performances en début de vie 165
II.2.1. Courbes de polarisation 165
II.2.2. Mesure de Résistance 167
II.2.3. Surface de platine actif 169
II.3. Durabilité des AMEs 171
II.3.1. Courbes de polarisation 172
II.3.2. Mesure de Résistance 175
II.4. Discussion sur la durabilité des AMEs à base de SnO_2: Sb 176
II. Conclusion 181

Conclusions globales et perspectives 183

ANNEXES 187
ANNEXE 1: Protocole de préparation de l'électrode de référence 189
ANNEXE 2: Synthèse de l'acide de Caro 191
ANNEXE 3: Programme du robot spray 193
ANNEXE 4 : Spectroscopie d'impédance 195
ANNEXE 5 : Solution d'amélioration du support 199
I. Synthèse organométallique du précurseur Sn(OiPr)4 199
II. Caractérisation du composé obtenu à partir de $SnCl_4$ 201
III. Caractérisation du composé obtenu à partir de MBTCl 204

Index des figures 205

Références 211

INTRODUCTION

L'énergie, du mot grec *energeia* signifiant « force en action », est essentielle à toute activité humaine et est la pierre angulaire du système économique actuel, basé sur la croissance. Les sources d'énergie disponibles peuvent être différentiées en deux catégories : les énergies non renouvelables et les énergies renouvelables. Les sources d'énergie non renouvelables sont principalement sous forme de combustible fossile (pétrole, charbon, gaz naturel…) ou proviennent d'éléments radioactifs, tel que l'uranium, qui par fission nucléaire permettent de fournir de grandes quantités d'énergie. Depuis la révolution industrielle l'exploitation des énergies non renouvelables a connu un essor considérable. Le pétrole par exemple possède une forte capacité énergétique volumique, une faible toxicité et, dû à sa forme liquide, il peut être transporté, stocké et distribué aisément. Son développement a été tel qu'aujourd'hui les prix de l'énergie sont tous indexés sur celui du pétrole.

Cependant leur utilisation est de plus en plus controversée et sujet à débat auprès des populations et des politiques. Le marché du pétrole, soumis à un marché spot depuis 1974, a engendré de nombreux chocs pétroliers (1973 : 1er choc pétrolier, 1981 : 2ème choc pétrolier, 1990 : la guerre du golfe a donné lieu à de nombreuses spéculations qui ont engendré une flambé des prix du pétrole, 2008 : 3ème choc pétrolier, 2011 : guerre civile au Liban qui stoppe ses exportations). Ces crises énergétiques ont eu un impact direct sur les sociétés avec pour conséquences des récessions économiques, des augmentations du chômage ainsi que des conflits internationaux.

Des considérations environnementales et l'impact des énergies non renouvelables sur les pollutions sont aussi de plus en plus pointées du doigt. Deux types de pollutions peuvent être distingués : accidentel ou systématique. Les pollutions accidentelles, avec de graves conséquences sur la faune et la flore environnante, peuvent être d'origine nucléaire (Tchernobyl, Fukushima) ou encore due aux exploitations pétrolières (explosion de la plateforme pétrolière BP dans le golfe du Mexique en 2010). Les pollutions systématiques sont liées aux émissions de gaz provoquant de l'effet de serre (CO_2, CH_4, N_2O…), des pluies acides (SO_2, NOx) ou la destruction de la couche d'ozone (chlorofluorocarbones). Ces pollutions sont aussi liées à des déchets charbonniers, pétroliers ou nucléaires. Le domaine du transport est particulièrement impliqué dans ce type de pollution. Il représentait à lui seul 13 % des rejets de gaz à effet de serre en 2004 et 40.5 % des émissions de NOx en 2010 [1].

Les effets de ces pollutions systématiques sont de plus en plus perceptibles et problématiques. Des *smogs* de pollution apparaissent fréquemment dans la majorité des

grandes métropoles mondiales et ont des conséquences graves sur la santé des populations urbaines. L'augmentation de la fréquence et de l'intensité de catastrophes naturelles peut aussi être corrélée aux changements climatiques.

Malgré les progrès technologiques faits, et l'amélioration de l'efficacité énergétique, particulièrement dans les pays développés, cela n'ira pas en s'améliorant car le système économique, la croissance, demande toujours plus d'énergie pour perdurer. Les modèles de prévision prévoient en effet que si rien n'est fait d'ici là, la concentration en CO_2 dans l'atmosphère pourrait dépasser 500 ppm en 2050 contre 400 ppm en 2015 alors qu'elle était comprise entre 170 ppm et 280 ppm avant l'ère industrielle. Dans ses rapports, le GIEC a évalué la hausse des températures due aux émissions de gaz à effet de serre à 0.85 °C entre 1880 et 2012, et pourrait atteindre 4.8 °C à l'horizon 2100 dans le scénario le plus pessimiste.

Considérant ces problématiques 195 pays se sont réunis lors de la COP21 en 2015 avec pour enjeu de freiner les évolutions du dérèglement climatique. Les accords trouvés au terme de cette conférence ont pour objectif de maintenir l'augmentation de la température globale en deçà de 2 °C. La tenue de ces objectifs passe inévitablement par le développement des énergies renouvelables décarbonées (par l'intermédiaire de barrages hydrauliques, de panneaux photovoltaïques ou d'éoliennes) ou de bilan carbone 0 (biomasse).

L'hydroélectricité bien que très efficace est limitée par le nombre restreint de sites pouvant être utilisés sans mettre en péril l'environnement.

Le photovoltaïque et l'éolien sont quant à eux des moyens de production de l'électricité non pilotables. C'est-à-dire que pour une période donnée, la production ne peut être ajustée en fonction de la demande. Il faudrait alors pouvoir stocker le surplus d'électricité et l'utiliser lorsque peu ou pas d'électricité peut être produite et que la production est inférieure à la demande. Or la technologie actuelle ne permet pas de stocker efficacement de grande quantité d'électricité.

La filière hydrogène prend alors tout son sens. Très peu de gisements de dihydrogène (H_2) ont été, à l'heure actuelle, découverts sur Terre (Kansas, Mali). Il est cependant abondamment présent sous forme combinée avec d'autres atomes tels que l'oxygène (sous forme de H_2O) ou le carbone (sous forme d'hydrocarbures ou de biomasses). Pour développer les technologies ayant recours à l'hydrogène, il s'agit donc dans un premier temps de produire ce vecteur d'énergie. Les moyens de production peuvent être distingués selon leur bilan carbone.

Le vaporeformage d'hydrocarbure induit des émissions de CO_2.

La production à partir de ressources bas-carbone et renouvelables, comme le vaporeformage du biogaz, possède un bilan carbone nul.

L'électrolyse de l'eau peut être, en fonction de la provenance de l'électricité, un moyen de production propre. Il pourrait ainsi être envisagé de convertir l'excédent d'électricité produite par l'éolien ou le solaire en hydrogène. De nombreuses études sont actuellement en cours afin d'améliorer les rendements de conversion avoisinant aujourd'hui les 75-80% [2].

Plusieurs options sont alors envisagées quant à l'utilisation de l'hydrogène. L'une d'elle est de l'injecter directement dans les réseaux de gaz de ville. Cependant, pour des raisons de sécurité la concentration en hydrogène doit être maintenue en dessous d'un certain seuil. Pour pouvoir introduire plus d'hydrogène, un procédé de méthanation peut être utilisé pour transformer l'hydrogène en méthane.

Par l'intermédiaire de piles à combustible, il est aussi possible de reconvertir cette énergie chimique, sous forme d'hydrogène, en électricité et en chaleur avec un ratio 1/1. Bien qu'actuellement le marché de la pile à combustible reste assez restreint, cette technologie tend à devenir accessible à des prix compétitifs, comme c'est déjà le cas pour le marché des chariots élévateurs[1].

De grands constructeurs automobiles misent de plus en plus sur l'hydrogène comme vecteur d'énergie du future. Ainsi, Hyundai, Honda et Toyota[2] ont récemment mis sur le marché des voitures équipées de piles à combustible, mais leur prix reste très élevé (66 000 € pour la Mirai de Toyota).

Le travail de cette thèse s'inscrit dans une démarche de recherche et d'amélioration de convertisseurs d'énergie. Le choix s'est porté sur les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC pour proton exchange membrane fuel cells). Cette technologie permettant de convertir de l'énergie chimique, sous forme de d'hydrogène, en énergie électrique et thermique présente de nombreux avantages lui permettant de pouvoir être utilisée aussi bien pour des applications stationnaires que pour des applications de transport. On peut notamment citer leur basse température de fonctionnement, permettant des démarrages rapides, ainsi qu'un large spectre de puissance disponible.

Cependant, pour que cette technologie ait un avenir, il faudra un investissement massif en termes d'infrastructure pour une distribution à grande échelle de l'hydrogène. Les rendements de conversion devraient être améliorés et les coûts de production de

[1] http://www.horizonhydrogeneenergie.com/vehicules-de-manutention.html
[2] https://www.toyota.fr/world-of-toyota/articles-news-events/2014/toyota-mirai.json

l'hydrogène diminués. Enfin, liée aux contraintes de sécurité, l'acceptation du grand public est aussi primordiale [3].

Certains verrous technologiques inhérents aux PEMFC doivent aussi être levés pour que les véhicules équipés de cette technologie puissent être une alternative crédible aux véhicules à moteurs à combustion conventionnels. Parmi ces verrous technologiques, on peut notamment citer qu'il faut une augmentation la densité de puissance, de la température de fonctionnement et de la durée de vie. Les coûts de fabrication doivent aussi être diminués.

Des thèses précédentes, réalisées au sein du groupe EM&P du centre Energétique et Procédés, aujourd'hui intégré au nouveau groupe MATPRO du centre PERSEE, de MINES ParisTech, ont montré que des aérogels de carbone pouvaient être utilisés de façon efficace comme support de catalyseur cathodique pour PEMFC. La forme aérogel a permis d'obtenir des morphologies particulièrement adaptées à l'application. Les surfaces spécifiques élevées que possèdent ces matériaux ainsi que leurs distributions de tailles de pore permettent en effet une meilleure dispersion des nanoparticules de platine et donc une utilisation plus efficace de celles-ci. Les aérogels de carbone ont cependant montré une très faible résistance à la corrosion dans les conditions de fonctionnement des PEMFC.

Au vu des problèmes de durabilité, en particulier dus à la corrosion du support de catalyseur carboné, cette étude a pour ambition de développer un nouveau support, composé d'aérogels de dioxyde d'étain, résistants à la corrosion. L'objectif est donc d'élaborer un matériau possédant une morphologie adaptée mais aussi des conductivités électroniques élevées. SnO_2 est un diélectrique et donc une conductivité élevée ne peut être obtenue qu'en modifiant la configuration électronique. Le dopage par un composé hypervalent (Nb (V) et Sb (V)) est une option qui sera suivie dans cette étude.

Il s'agira ensuite de mieux comprendre les mécanismes des interactions entre SnO_2 et les nanoparticules de Pt influant sur l'activité catalytique de ce dernier pour finalement envisager une solution aux problèmes de durabilité des PEMFC et peut-être améliorer aussi leurs performances.

L'objectif final de cette thèse est de tester sur banc monocellule différentes cathodes à base d'aérogels de dioxyde d'étain ainsi que leurs comportements lors de l'application de tests de vieillissement accéléré en comparaison avec un électrocatalyseur commercial à base de noir de carbone, la référence TEC10EA50E de la société TANAKA. Cela passe par la réalisation de toutes les étapes de la chaine d'élaboration allant de la synthèse des aérogels jusqu'aux assemblages membrane électrodes, en passant par le dépôt de nanoparticules de platine et la formulation d'une encre catalytique.

Ce document est constitué de cinq chapitres.

Le 1er chapitre est consacré à une étude bibliographique. Tout d'abord les différents types de piles à combustible sont présentés pour finalement se concentrer sur les PEMFC. Un état de l'art sur les cathodes, comportant aussi les mécanismes de vieillissement, sera alors réalisé. Un deuxième aspect de l'étude bibliographique concerne les propriétés physico-chimiques du dioxyde d'étain ainsi que la synthèse de la forme aérogels.

Le 2ème chapitre décrit les synthèses réalisées au cours de cette thèse ainsi que les méthodes de caractérisation des propriétés physico-chimiques et électrochimiques des matériaux.

Le 3ème chapitre de cette thèse est consacré à la synthèse d'aérogels de SnO_2 purs et dopés. L'influence de la nature et de la teneur en dopant sur la morphologie et la conductivité électronique du matériau est étudiée au travers de différentes méthodes de caractérisation des propriétés physico-chimiques.

Le 4ème chapitre présente les résultats de dépôt des nanoparticules de platine sur la surface des aérogels de SnO_2 selon différentes méthodes, ainsi que les caractéristiques structurelles et morphologiques obtenues. Les propriétés électrochimiques caractérisées sur électrode à disque tournant de différents électrocatalyseurs préparés et sélectionnés sont ensuite discutées et comparées à celles de l'électrocatalyseur de référence choisi, le TEC10E40E de la société TANAKA, possédant un support de catalyseur cathodique en noir de carbone.

Enfin un 5ème et dernier chapitre est dédié à la préparation d'assemblages membrane électrodes (AME) et leurs caractérisations sur banc de test monocellule, en condition de fonctionnement quasi-réelles d'une PEMFC. Les performances en début de vie et la durabilité de ces AMEs sont évaluées et comparées à un AME de référence à base de TEC10EA50E.

CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE

L'étude menée lors de cette thèse a pour but d'augmenter la durée de vie des piles à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFCs pour Proton Exchange Membrane Fuel Cells). L'option envisagée est d'utiliser à la cathode un support de catalyseur alternatif au carbone, à base de dioxyde d'étain sous forme d'aérogel. Ce chapitre bibliographique a pour objectif de décrire les problématiques liées aux électrocatalyseurs actuels et de contextualiser l'étude.

Le principe de fonctionnement des PEMFCs et les mécanismes mis en jeu seront présentés dans une première partie. Les différents constituants permettant le fonctionnement de cette technologie seront ensuite décrits ainsi que les limitations économiques à une commercialisation à grande échelle, liées à certains matériaux en particulier.

L'amélioration de la durée de vie des PEMFCs étant nécessaire pour que cette technologie puisse être économiquement viable, les phénomènes de vieillissement intervenant au niveau du cœur des PEMFCs seront décrits afin de mieux les appréhender par la suite.

Enfin un état de l'art sur les potentiels bénéfices de l'utilisation de dioxyde d'étain comme support de catalyseur sera réalisé. Cela nous amènera à étudier plus en détail les propriétés de ce matériau au travers de ses applications, puis les voies de synthèse, en particulier la formation d'aérogels.

I. LES PILES A COMBUSTIBLES A MEMBRANE ECHANGEUSE DE PROTON (PEMFCS)

Lors de ses expériences réalisées en 1838, Schönbein s'aperçu qu'en appliquant un courant électrique il était possible d'électrolyser l'eau pour produire de l'oxygène et de l'hydrogène. En coupant ce courant, ces gaz produits réagissaient pour former un courant inverse. Le principe de la pile à combustible était alors découvert. En reprenant ces expériences, Grove réalisa la première pile à combustible, alimentée en oxygène/hydrogène, formée de deux électrodes en platine poreux et d'un électrolyte liquide composé d'acide sulfurique.

Au début des années soixante, deux ingénieurs de General Electric (Thomas Grubb et Leonard Niedrach) menèrent les premiers développements de la technologie PEMFC retenue par la NASA pour le programme spatial Gemini. Cependant, certains problèmes technologiques rencontrés ont incité la NASA à abandonner cette filière au profit de la pile alcaline (AFC) qui équipa finalement les vols Apollo, puis la navette spatiale. Le développement d'un nouveau polymère intégrant des chaines perfluorées avec des groupements sulfoniques, conductrices protoniques, par la société Dupont relança la technologie PEMFC. La société Ballard fut la première à la mettre en œuvre dans les années quatre-vingt.

Les piles à combustible (PACs) sont des générateurs électrochimiques ouverts, c'est-à-dire que les réactifs permettant de produire l'électricité (et la chaleur) sont stockés à l'extérieur du système. Comme tous systèmes électrochimiques, les piles à combustible sont constituées de deux électrodes, l'anode et la cathode, et d'un électrolyte.

Parmi les différents types de piles à combustible existants actuellement, voir **Tableau 1**, les piles à combustible à membrane échangeuse de protons présentent de nombreux avantages qui leur permettent d'être utilisées dans différents types d'applications, comme le transport, le stationnaire et le portable. Parmi ces avantages, on peut citer l'existence d'un large spectre de puissance (de 1W à 100 kW), des températures de fonctionnement basses (de l'ordre de 80°C), permettant des démarrages rapides, et une insensibilité au CO_2 à la cathode (elles peuvent donc être alimentées par de l'air ambiant et pas uniquement par de l'O_2 pur).

Tableau 1: Caractéristiques de fonctionnement des différents types de piles à combustible

	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolyte	Conc KOH	Polymère (PFSA, Nafion)	Polymère (PFSA, Nafion)	H_3PO4/SiC	Li_2CO_3-K_2CO_3	YSZ
T_n (°C)	60-80	80-100	70-100	180-210	600-700	850-1000
Anode	Ni PTFE/C/Pt-Au	PTFE/C/Pt	PTFE/C/Pt	PTFE/C/Pt	Ni + Cr	YSZ
Cathode	NiO PTFE/C/Pt-Au	PTFE/C/Pt	PTFE/C/Pt	PTFE/C/Pt	NiO(Li)	La(Sr)Mn(Co)O_3
Combustible	H_2	H_2	MeOH	H_2	H_2, MeOH	H_2, CO
Oxydant	O_2	O_2	O_2	O_2	O_2, CO_2	O_2
Polluants	CO_2, CO, S	CO, S	CO, S	S	S	S

Le marché mondial des PACs a commencé à réellement émerger à la fin des années 2000. La production de PACs a augmenté de 400 % entre 2008 et 2013 [4]. En 2013, la capacité des PACs installée était de 170 MW. Cette évolution est très variée selon les parties du monde. La plus forte croissance du marché s'est produite en Asie et en Amérique de Nord, voir **Figure 1**.

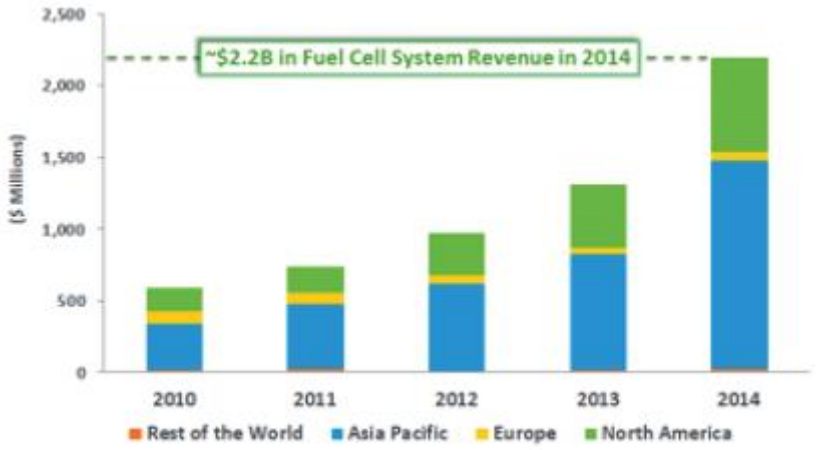


Figure 1: Revenus engendrées par l'installation de systèmes PACs en fonction des régions dans le monde [4]

Les applications stationnaires, avec notamment des systèmes de co-génération de chaleur et d'électricité dominent actuellement largement le marché des PEMFCs, voir **Figure 2**. Plus de 80 % des PACs sont utilisées pour des applications stationnaires. Pour ce type d'application, les PACs utilisées sont les PEMFCs ou les SOFCs (Solid Oxide Fuel Cells). Ces dernières permettent de générer plus d'énergie thermique pour le chauffage. Le Japon est le leader mondial dans ce domaine avec plus de 120 000 PACs installées chez des particuliers en 2014 [4].

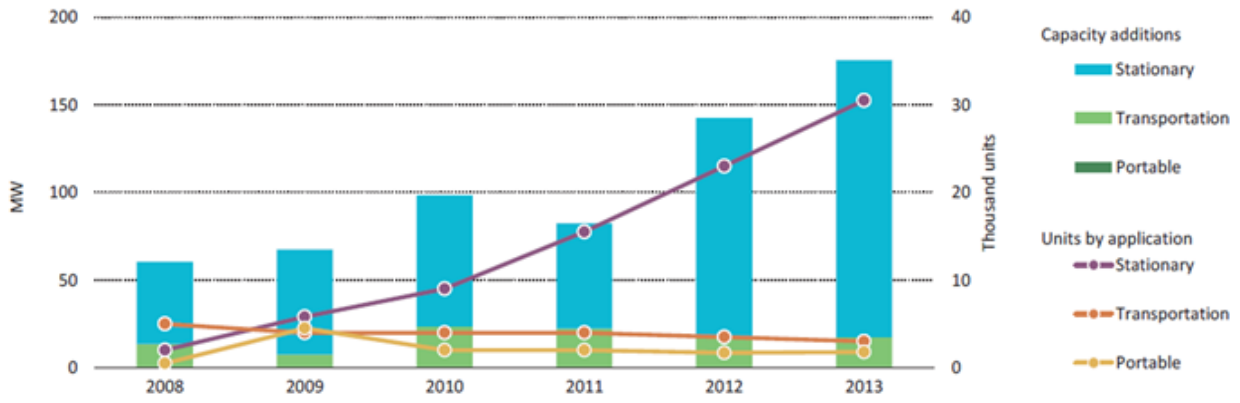


Figure 2: Production volumique de PACs en fonction de leurs applications [5]

Bien que le marché des PEMFCs pour des applications automobiles soit limité, voir **Figure 2**, celui-ci devrait, dans les années à venir, croître significativement avec la récente mise sur le marché de véhicules équipés de PEMFC. Par exemple, on peut citer la Mirai de Toyota (prix de vente en 2016 : 66 000 € HT) la Tucson de Hyundai ou la Clarity de Honda.

I.1. Fonctionnement des PEMFCs

Les PEMFCs sont des convertisseurs d'énergie électrochimique, produisant de l'électricité et de la chaleur à partir d'hydrogène et d'oxygène [6, 7].

Le fonctionnement d'une PEMFC est représenté schématiquement sur la **Figure 3**. L'hydrogène (H_2) injecté à l'anode s'oxyde pour produire deux électrons et deux protons selon la réaction 1. L'oxygène alimentant la cathode réagit avec les protons et les électrons et se réduit pour former de l'eau selon la réaction 2. L'équation bilan (3) montre donc qu'une PEMFC produit uniquement de l'eau, de l'énergie thermique et de l'énergie électrique.

Les protons sont acheminés jusqu'à la cathode à travers l'électrolyte. Dans le cas des PEMFCs, l'électrolyte est une membrane composée d'un polymère perfluoré (le Nafion). Cette membrane doit ainsi posséder une forte conductivité protonique, une faible conductivité électronique pour éviter les courts-circuits ainsi qu'être étanche aux gaz.

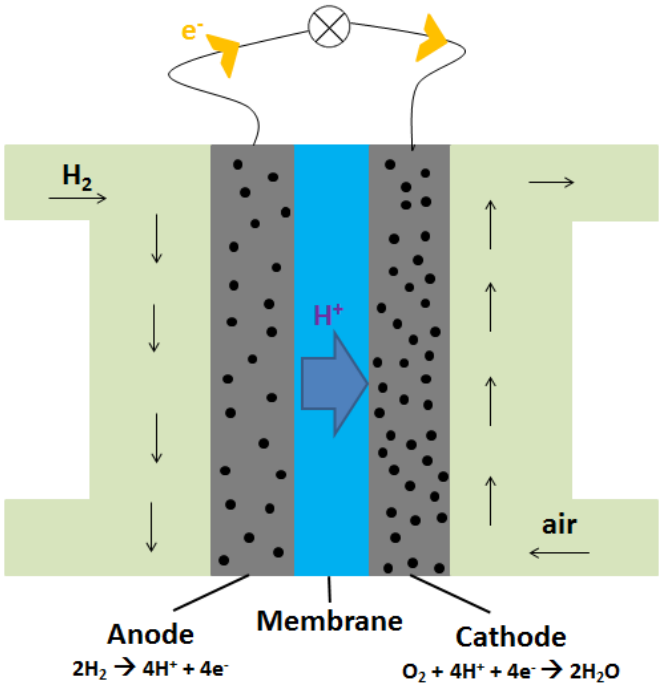


Figure 3: Principe de fonctionnement schématique d'une PEMFC

$2\ H_2 \rightarrow 4\ e^- + 4\ H^+$ $E^0 = 0$ V vs. ENH (1)

$O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \rightarrow 2\ H_2O$ $E^0 = 1.23$ V vs. ENH (2)

$O_2 + 2\ H_2 \rightarrow 2\ H_2O$ + énergie thermique + énergie électrique $\Delta E^0 = 1.23$ V (3)

La température de fonctionnement des PEMFCs étant relativement faible (80 °C), les réactions d'oxydoréduction ont besoin d'être catalysées. Le catalyseur le plus utilisé et le plus efficace, aujourd'hui encore, est le platine. Cependant, en plus de son prix élevé, les ressources en platine dans le monde sont estimées à seulement 28 000 tonnes. Pour limiter la quantité de ce métal noble, celui-ci est dispersé sous forme de nanoparticules sur la surface d'un support. La forme nanoparticulaire permet de maximiser le ratio (atome de Pt de surface) / (atome de Pt de volume) et ainsi la quantité de platine « actif » (les réactions d'oxydoréduction se produisant à la surface du platine). A titre d'exemple, 1 g de platine massif sous forme d'un unique cube possède une surface de 7.5 10^{-5} m² tandis que 1 g de platine sous forme de nanoparticules sphériques de 3 nm de diamètre développe une surface environ 3. 10^5 fois plus grande (23 m²).

Le support de catalyseur doit posséder une conductivité électronique élevée, nécessaire pour permettre aux électrons d'accéder à la totalité des nanoparticules de platine. La morphologie du support est aussi primordiale pour permettre un fonctionnement optimal. Une grande surface spécifique et une distribution de taille de pore adaptée pour permettre à la fois une bonne distribution des nanoparticules de platine et un bon transport des fluides (gaz réactifs et évacuation de l'eau produite) sont nécessaires.

Afin d'acheminer les protons jusqu'au catalyseur, une couche d'ionomère conducteur protonique, est ajoutée à la surface de l'électrocatalyseur. La couche catalytique est ainsi formée.

Une représentation schématique d'une couche catalytique cathodique est illustrée sur la **Figure 4**. Pour résumer, afin d'assurer un fonctionnement optimal, le nombre de points de triple contact (entre le catalyseur, le support et l'ionomère) doit être maximal.

Une couche de diffusion est ajoutée pour permettre une répartition homogène des gaz sur toute la surface de la couche catalytique. L'électrode est ainsi constituée. L'association de la membrane et des deux électrodes forme ce que l'on appelle un assemblage membrane-électrodes (AME).

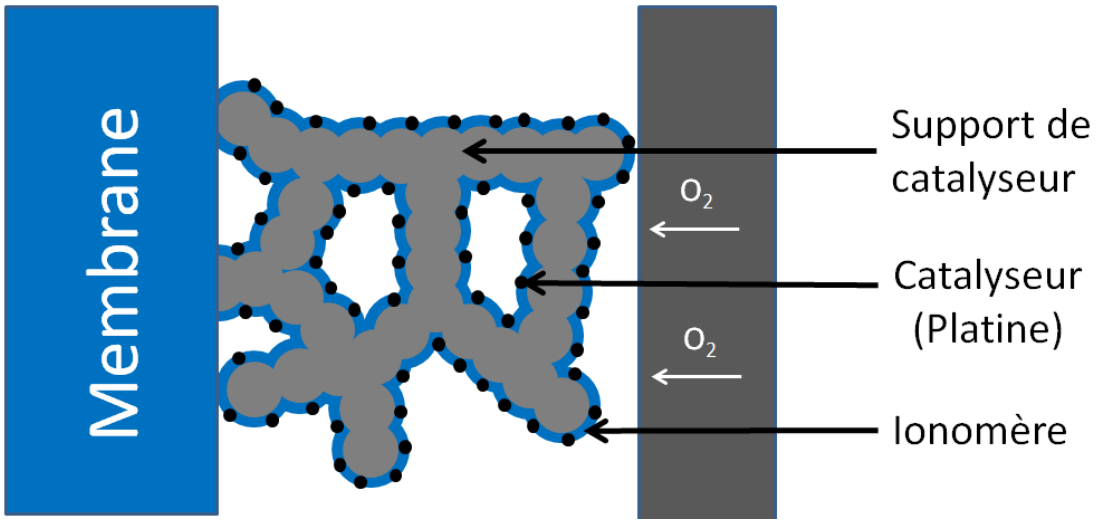


Figure 4: Représentation schématique de la structure d'une couche catalytique cathodique

I.1.1. La tension en circuit ouvert

La force électromotrice théorique d'une PEMFC, étant la différence de potentiels entre la cathode et l'anode, est de 1.23 V dans les conditions standards à 25 °C.

Or, une PEMFC ne fonctionne jamais dans ces conditions. En se basant sur l'équation de Nernst, on peut établir l'équation (4).

$$E_{OCV,theo} = E_c - E_a = E^0_{OCV} + \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{P_{O_2} P^2_{H_2}}{P_{H_2O}}\right) \quad (4)$$

En considérant que l'eau produite est à l'état liquide, son activité est alors égale à 1. De plus, dans l'expression $E^0_{ocv} = E^0_c - E^0_a$, E^0_a est toujours égale à 0 V tandis que E^0_c peut s'exprimer selon la relation (5) [8].

$$E_c^0 = 1.23 - 0.000846(T - 298.15) \quad (5)$$

L'équation (4) peut alors s'écrire selon l'équation (6).

$$E_{OCV,theo} = 1.23 - 0.000846(T - 298.15) + \frac{RT}{4F} \ln\left(P_{O_2} P_{H_2}^2\right) \quad (6)$$

Ainsi, pour une température de fonctionnement de 80 °C et des pressions partielles en gaz d'entré (H_2 / air) de 1.5 bar, la force électromotrice théorique est d'environ 1.181 V.

Cependant, en pratique, la tension de circuit ouvert (Open Circuit Voltage, OCV) ne dépasse pas 1 V vs. ENH[3] [9]. Bien que le courant net soit nul en circuit ouvert, plusieurs réactions électrochimiques ont lieux à la cathode. Au potentiel de 1 V vs. ENH, le platine et le noir de carbone [10] ne sont thermodynamiquement pas stables et peuvent s'oxyder respectivement selon les équations (7) et (8). De plus, du dihydrogène provenant de l'anode peut traverser la membrane et s'oxyder à la cathode (phénomène aussi connu sous le nom de *courant de crossover*), voir réaction (1).

$$Pt + H_2O \rightarrow PtO + 2H^+ + 2e^- \qquad E^0 = 0.88 \text{ V vs. ENH} \quad (7)$$

$$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad E^0 = 0.207 \text{ V vs. ENH} \quad (8)$$

La déviation du potentiel ainsi induite va permettre la réaction de réduction de l'oxygène. Ainsi les électrons et les protons produits par les réactions d'oxydation du platine, du carbone et du dihydrogène vont être utilisés comme réactif pour la réaction de réduction de l'oxygène. Le courant global sera alors nul mais le potentiel de la cathode sera diminué ainsi que la tension en circuit ouvert par rapport à sa valeur théorique.

I.1.2. Les surtensions apparaissant durant le fonctionnement des PEMFCs

Durant le fonctionnement d'une PEMFC, donc hors équilibre, la tension diminue d'autant plus que le courant est important. Cela est dû à des surtensions qui apparaissent au niveau de l'anode et de la cathode.

[3] Electrode Normale à Hydrogène

Ces surtensions peuvent être mises en évidence et différenciées sur les courbes de polarisation, représentant la réponse en tension à un courant électrique, voir **Figure 5**.

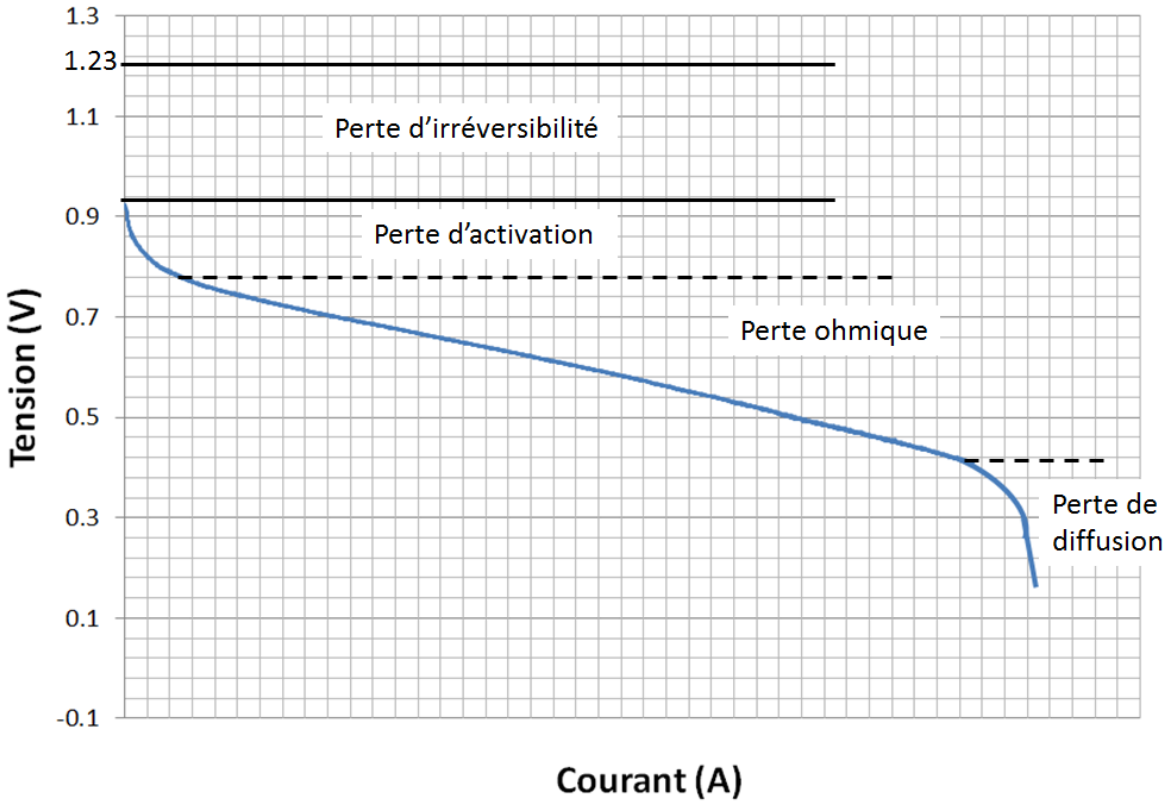


Figure 5: Courbe de polarisation typique d'une cellule de PEMFC

On peut distinguer trois types de surtension : (i) les surtensions cinétiques, à l'anode et à la cathode, (ii) les pertes ohmiques, notées ΔE_{ohmic}, (iii) les pertes de diffusion, notées η_{tx}.

La chute logarithmique de la tension aux faibles densités de courant (faibles débits de gaz) est liée à la somme des surtensions à l'anode et à la cathode. Ces surtensions sont dues aux faibles cinétiques de transfert de charge et suivent la relation de Bulter-Volmer. La réaction de réduction de l'oxygène (ORR) étant particulièrement lente par rapport à la réaction d'oxydation de l'hydrogène, la contribution de cette dernière est généralement négligée. La surtension cinétique peut donc être notée η_{ORR}. Ces pertes peuvent être réduites en augmentant la température de fonctionnement de la PEMFC. Cependant, comme nous le verrons par la suite, la température doit rester inférieure à 90 °C pour ne pas endommager la membrane.

Les pertes ohmiques, majoritaires aux densités de courant intermédiaires, sont dues aux résistances de transferts de charges dans les matériaux (protons dans la membrane et l'ionomère, électrons dans les électrodes) et aux interfaces. La mobilité des ions étant bien

plus faible que la mobilité des électrons, les pertes ohmiques sont principalement dues aux transports des protons. Ces pertes conduisent à une chute de la tension quasi-linéaire avec l'augmentation de la densité de courant. Les valeurs et les différentes contributions des résistances internes peuvent être évaluées à partir des courbes de Nyquist enregistrées par spectroscopie d'impédance [11].

Pour finir, le facteur limitant aux fortes densités de courant est la vitesse de diffusion des gaz à travers l'électrode. Ces pertes de diffusion, majoritairement présentes à la cathode, sont dues au fait que les cinétiques de transfert de charges des réactions sont trop rapides par rapport à la diffusion de l'oxygène dans la cathode. L'alimentation en oxygène des nanoparticules de platine devient insuffisante et une chute de tension très rapide est observée. Ces pertes de diffusion dépendent donc de l'épaisseur de la couche active et de la morphologie du support de catalyseur.

Finalement, la tension aux bornes de la pile peut être écrite selon l'équation (9).

$$\Delta E = \Delta E^{OCV} - \eta_{ORR} - \Delta E_{ohmic} - \eta_{tx} \qquad (9)$$

I.2. Mecanismes mis en jeu durant le fonctionnement des PEMFCs

Comme mentionné précédemment, les réactions d'oxydation de l'hydrogène (HOR) et de réduction de l'oxygène (ORR) sont des réactions relativement difficiles qui nécessitent l'utilisation d'un catalyseur : le platine. La structure électronique du platine ([Xe] $4f^{14}$ $5d^{9}$ $6s^{1}$), en particulier la présence d'orbitales 5d, permet aux molécules H_2 et O_2 de s'adsorber à sa surface (un atome de Pt pour un atome H ou O). Ceci a pour conséquence d'augmenter la distance entre les deux atomes de la molécule considérée et ainsi faciliter les réactions d'oxydoréduction.

I.2.1. A l'anode, la reaction d'oxydation de l'hydrogene (HOR Hydrogen Oxidation Reaction)

A l'anode, la réaction d'oxydation de l'hydrogène (HOR) se décompose en deux étapes. La première est l'adsorption de l'hydrogène sur la surface du platine selon la réaction (10). Le composé PtH_{ads} ainsi formé est alors oxydé selon la réaction (11).

$$2\ Pt + H_2 \rightarrow 2\ Pt\text{-}H_{ads} \qquad (10)$$

$$Pt\text{-}H_{ads} + H_2O \rightarrow Pt + H_3O^{+} + e^{-} \qquad (11)$$

I.2.2. A LA CATHODE, LA REACTION DE REDUCTION DE L'OXYGNE (ORR OXYGEN REDUCTION REACTION)

A la cathode, le mécanisme de la réaction catalytique de réduction de l'oxygène (Oxygen Reduction Reaction, ORR) aujourd'hui accepté, a été proposé par Damjanovic et al. [12, 13] et repris par Antoine et al. [14]. Après une étape cinétiquement rapide de chimisorption de l'O_2 à la surface du platine (12), une réaction de protonation de l'oxygène se produit selon la réaction (13). L'hydrolyse de $Pt\text{-}O_2H_{ads}$ formé conduit à la formation de groupements hydroxyles adsorbés à la surface du platine selon la réaction (14). Finalement, les espèces adsorbées sont réduites pour former de l'eau selon l'équilibre (15). La réaction globale met donc en jeu 4 électrons.

$$O_2 + Pt \rightarrow Pt\text{-}O_{2ads} \qquad (12)$$

$$Pt\text{-}O_{2ads} + H^+ + e^- \rightarrow Pt\text{-}O_2H_{ads} \qquad (13)$$

$$Pt\text{-}O_2H_{ads} + H_2O \rightarrow Pt\text{-}(OH)_{3ads} \qquad (14)$$

$$Pt\text{-}(OH)_{3ads} + 3\ H^+ + 3e^- \rightarrow 3\ H_2O + Pt \qquad (15)$$

Cependant, un autre mécanisme, conduisant à la formation de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), peut aussi avoir lieu et concurrencer celui que nous venons de voir [15]. Ce mécanisme se produit au niveau du support carboné et met en jeu 2 électrons selon l'équilibre (16).

$$O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2O_2 \qquad E_0 = 0.695\ V\ vs.\ ENH \qquad (16)$$

Le peroxyde d'hydrogène peut alors soit diffuser jusqu'à la membrane ou s'adsorber sur des sites actifs du carbone ou du platine. Dans ce dernier cas, il va alors être réduit en H_2O [15]. Il a été montré que le peroxyde d'hydrogène se forme essentiellement à bas potentiel (< 0.4 V vs. ENH) [15-17].

La réaction de réduction de l'oxygène (ORR) simplifiée pouvant donner deux produits, H_2O et H_2O_2, est représentée sur la **Figure 6**.

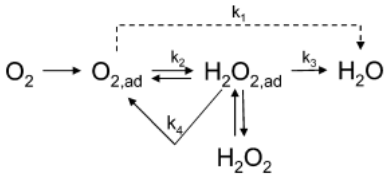


Figure 6: Mécanisme simplifié de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) [17]

En résumé, O_2 peut être réduit directement en H_2O soit en mettant en jeu un mécanisme à 4 électrons avec une constante de vitesse k_1, soit via la formation d'H_2O_2, ou en peroxyde d'hydrogène en mettant en jeu un mécanisme à 2 électrons avec une constante de vitesse k_2.

I.3. Presentation des constituants principaux d'une PEMFC

Différents constituants sont nécessaires pour permettre les réactions d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène, et ainsi faire en sorte que la pile débite efficacement du courant. La partie qui suit consiste à décrire en détail les matériaux actuellement utilisés dans un assemblage membrane-électrodes (AME). Cet ensemble est entouré de deux plaques bipolaires, voir **Figure 7**. Pour augmenter la tension aux bornes de la pile et atteindre la puissance requise pour les différentes applications propres aux PEMFCs, plusieurs cellules sont montées en série de sorte à former un stack. Le stack est fonctionnalisé par un système extérieur relativement complexe que nous détaillerons par la suite.

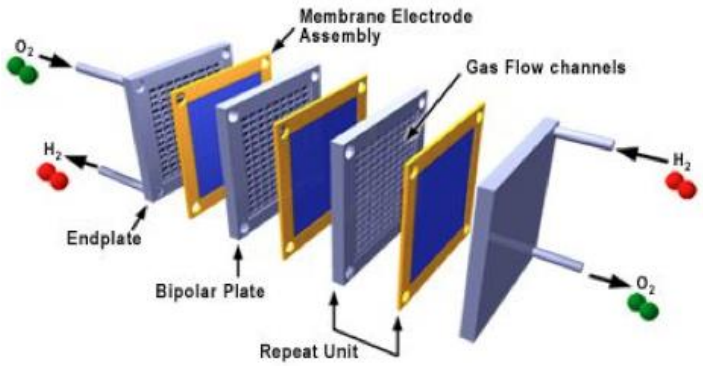


Figure 7: Représentation schématique d'un stack composé de trois AMEs[4]

[4] http://www.societechimiquedefrance.fr/piles-a-combustible.html

I.3.1. LA MEMBRANE

La membrane, qui joue le rôle d'électrolyte, a pour rôle de permettre le transport des protons, formés à l'anode, jusqu'à la cathode. En plus d'une conductivité protonique élevée, limitant les chutes de tension dues aux résistances internes, la membrane doit présenter certaines propriétés telles que :

- une conductivité électronique nulle
- une bonne tenue chimique et thermique en milieu acide
- une faible perméabilité aux gaz, ie à l'hydrogène, à l'oxygène et à l'azote
- des propriétés mécaniques alliant résistance et souplesse.

Depuis les années quatre-vingt, les membranes très largement utilisées sont en Nafion, produit par la société DuPont de Nemours [18]. Ce polymère est composé d'un squelette de tétrafluoroéthylène (Téflon) auquel ont été greffés des groupes perfluorovinyl (–O-CF_2-CF-O-CF_2-CF_2-) avec une terminaison sulfonique –$SO_3^-H^+$, voir **Figure 8**. Lorsque la membrane est hautement hydratée, les protons se lient à l'eau et se déplacent jusqu'à la cathode par l'intermédiaire des groupements sulfoniques. Ceci est favorisé par la possible réorientation de ces groupements par rotation [19]. Dans ce cas, la conductivité protonique du Nafion peut ainsi atteindre des valeurs de 0.2 $S.cm^{-1}$ à la température de fonctionnement des PEMFCs (80°C) [20]. Cependant, lorsque la teneur en eau au sein de la membrane est très faible, il a été montré que le transport des protons est beaucoup plus lent et sa mobilité est uniquement régit par le champ électrique [19].

L'épaisseur de membrane, entre 15 µm et 150 µm, résulte d'un compromis entre la conductivité protonique, la perméabilité aux gaz, les propriétés mécaniques et les coûts. En 2015, son prix était supérieur à 120 $/m² pour des commandes de grande quantité [21] et constitue donc un élément clef du coût de la pile.

L'utilisation de Nafion engendre aussi des problématiques de limitation des températures de fonctionnement des PEMFCs, qui ne doivent pas excéder 95°C. La vaporisation de l'eau, se produisant à ces températures, va provoquer un assèchement du matériau et va avoir des conséquences directes sur ses propriétés mécaniques et sa conductivité protonique [19, 22]. Afin d'évacuer la chaleur produite lors du fonctionnement des PEMFCs, l'utilisation du système de refroidissement externe est alors nécessaire.

De nombreuses études se sont portées sur l'utilisation de membranes alternatives au Nafion avec pour objectifs de diminuer les coûts, d'accroitre la tenue mécanique et d'augmenter la température de fonctionnement des PEMFCs. L'approche la plus étudiée consiste à greffer des groupements d'acide sulfonique sur divers polymères aromatiques. Parmi ces membranes alternatives on peut notamment citer les poly (aryl éther cétone) sulfonés

(SPARK) [23], les poly (aryl éther sulfone) sulfonés (SPACES) [24], polyimide sulfoné (SPI) [25] ou les poly(ether ether ketone) sulfonés (SPEEK) [26].

Pour renforcer les membranes et ainsi améliorer leurs propriétés mécaniques, certaines membranes composites à base de Nafion et d'un autre polymère tel que le PTFE, ont été élaborées [27].

Cependant, ces membranes alternatives n'ont pas encore dépassé les polymères perfluorosulfoniques en terme de performance / coût.

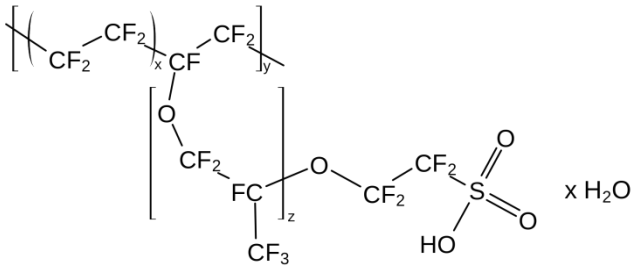


Figure 8: Formule chimique du Nafion

I.3.2. Les couches catalytiques

Les couches catalytiques sont disposées de part et d'autre de la membrane et sont le siège des réactions électrochimiques. Ces réactions sont catalysées par des nanoparticules de platine, idéalement de taille de 3 – 4 nm, distribuées sur un support de catalyseur. Les cinétiques de la réaction de réduction de l'oxygène sont plus lentes comparé à la réaction d'oxydation de l'hydrogène, ce qui nécessite une plus grande surtension et donc une plus grande quantité de platine. La charge en platine aujourd'hui nécessaire à la cathode est de 0.4 mg/cm² alors qu'elle n'est que de 0.05 mg/cm² à l'anode [28].

La morphologie du support doit, en plus de posséder de hautes surfaces spécifiques, être composée de pores de taille adaptée. Les mésopores, de diamètre compris entre 2 nm et 50 nm, permettent une bonne distribution des nanoparticules de platine et de l'ionomère en évitant l'obstruction des pores. Ce type de porosité permet aussi de bonnes circulations des gaz, même pour des débits élevés. Les macropores, de diamètre supérieur à 50 nm, sont également bénéfiques pour évacuer efficacement l'eau provenant de gaz humidifiés et produite par la réaction de réduction de l'oxygène.

Pour répondre au critère de conductivité électronique et de morphologie, les supports de catalyseur actuellement utilisés dans les PEMFCs commerciales sont à base de noir de carbone.

I.3.3.1. Le catalyseur, le platine

Le platine est un métal de transition du bloc d du tableau périodique. Le système cristallin du platine étant cubique à faces centrées, la forme d'équilibre thermodynamiquement stable pour une nanoparticule est un octaèdre tronqué. Cela implique des orientations cristallines (111), (100) et éventuellement (110), voir **Figure 9**. Plus le diamètre de la nanoparticule diminue, plus les orientations (100) et (111) deviennent majoritaires au détriment de l'orientation (110) [29]. Or Tanaka et al. ont montré que pour la réaction ORR, l'activité catalytique du platine est supérieure selon la séquence d'orientation (110) > (100) > (111) [30]. De plus la structure électronique des nanoparticules de Pt semble aussi être influencée par leur taille. Ceci s'explique par les énergies de surface. En effet, pour des nanoparticules, le rapport surface sur volume est non négligeable et le nombre d'atome de platine de surface à faible nombre de coordination devient plus grand [31]. Autrement dit, les interactions entre l'oxygène adsorbé et le platine seront d'autant plus fortes que les nanoparticules seront petites, ce qui conduit à une diminution de l'activité catalytique spécifique, comme observées par plusieurs études [30, 32, 33].

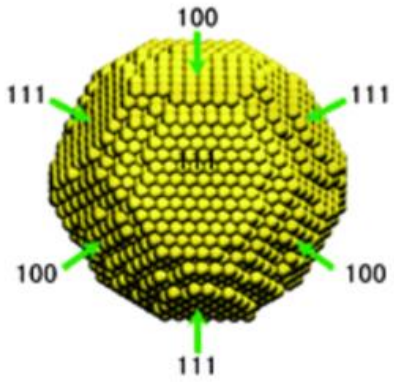


Figure 9: Représentation de l'octaèdre tronqué d'un nanoparticule de platine cristalline [34]

Mukerjee et al. ont montré que lorsque les nanoparticules de platine sont déposées sur du noir de carbone, l'activité catalytique est maximale pour des diamètres compris entre 3 et 4 nm [35].

Actuellement, l'un des enjeux majeurs pour la technologie PEMFC est de réduire la quantité de platine. En plus de son prix élevé, les ressources en platine dans le monde sont très limitées (environ 28 000 tonnes selon les estimations). En utilisant la totalité du platine disponible sur terre, seules 280 million de voitures équipées de pile à combustible de 100 kW, pourraient être produite avec les taux de la technologie actuelle [36]. Le département de l'énergie américaine (DoE) a fixé, comme objectif à long terme, un chargement en platine à la cathode de 0.05 mg/cm².

Pour réduire la charge de platine, différentes stratégies sont à l'étude. Certains essaient de réduire la quantité de platine au sein des électrodes, d'autres synthétisent de nouveaux catalyseurs sans platine.

La réduction de la charge en platine peut se faire en améliorant l'accessibilité aux nanoparticules de platine. Pour ce faire plusieurs moyens existent : (i) réduire l'épaisseur de la couche active, (ii) optimiser le procédé de fabrication des assemblages membrane-électrodes, (iii) former un alliage métallique composé de platine et d'un autre atome métallique.

La réduction de l'épaisseur de la couche active permettrait de faciliter l'accès au gaz aux fortes densités de courant. Cela passe par un meilleur contrôle du dépôt de nanoparticules de platine sur le support. Les propriétés du platine peuvent aussi être impactées par la méthode de dépôt et de synthèse des nanoparticules. Pour une même taille des nanoparticules, le nombre de contraintes internes, le nombre de facettes exposées et leur cristallinité, ainsi que la formation de défauts de surface peuvent être modifiés selon la méthode de dépôt [37].

Le procédé de fabrication des assemblages membrane-électrodes joue un rôle important dans l'amélioration des contacts entre les interfaces membrane / électrodes permettant de diminuer les résistances internes [38, 39].

Pour réduire la quantité de platine, des études se sont aussi penchées sur l'utilisation d'alliages métalliques tel que PtNi [40, 41], PtCo [40, 41], PtCr [41] ou, plus récemment, des structures de type cœur-coquille composées d'atomes de platine dans la coquille et d'atome de cobalt dans le coeur [42]. Ce type de structure permet à la fois de maximiser la surface spécifique du platine et d'augmenter l'activité catalytique de celui-ci par le biais d'interaction Pt-Co, ce qui permet l'obtention de bonnes performances à faible chargement en Pt. Cependant, ces composés présentent une faible durabilité due à la dissolution rapide de l'élément cobalt [43, 44].

Les catalyseurs sans platine, présentant une activité pour la réduction de l'oxygène, sont divers et variés. Un classement non exhaustif selon leur nature chimique peut être donné : (i) les carbures tels que Fe-N-C ou Co-N-C [45, 46] (ii) les catalyseurs composés de ruthenium [47] (iii) des alliages de métaux binaires ou tertiaires, comme Pd-Ti ou Pd-Co-Au [48]. Cependant, ces composés montrent généralement de plus faibles activités catalytiques ainsi que de plus faibles durabilités que les catalyseurs à base de platine. De plus, dans certains cas, leur mise en forme et leur synthèse sont compliquées et relativement chères.

I.3.3.2. Le support de catalyseur

Le support de catalyseur de référence est le noir de carbone. C'est un matériau possédant une haute pureté en carbone avec une teneur massique de plus de 97 % [49]. Une cristallite de noir de carbone est constituée en moyenne de quatre plans graphitiques (couches carbonées polyaromatiques) pouvant effectuer des rotations autour de l'axe c, voir Figure 10 [50]. Cela correspond à une structure turbostratique qui peut être vue comme une forme intermédiaire entre un état amorphe (désordre due à la possible rotation) et une structure cristalline. On appelle alors le degré de graphitation la mesure qualitative de l'ordre entre les plans graphitiques. Celui-ci est directement lié à l'historique thermique qu'a subit le matériau. En général, les cristallites ont une taille comprise entre 11 et 15 Å dans la direction c et entre 15-20 Å dans les directions a et b.

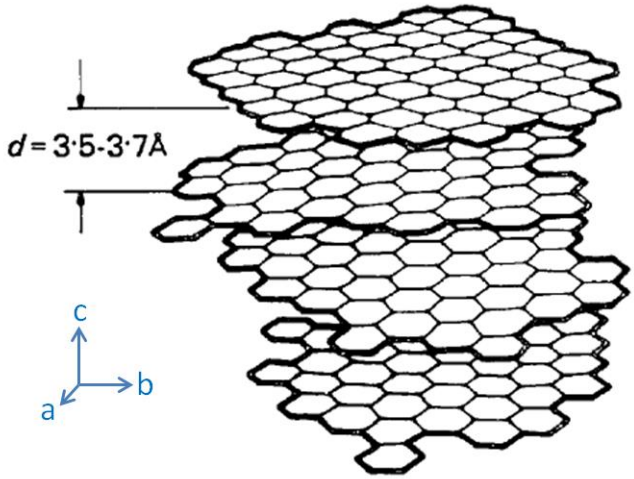


Figure 10: Représentation schématique d'une cristallite de noir de carbone [50]

Les cristallites forment de fines particules dont le diamètre moyen, variant en fonction du type de noir de carbone, est généralement compris entre quelques dizaines et quelques centaines de nanomètres. Au sein des particules, les cristallites ont tendance à s'aligner de façon concentrique à peu près parallèle à la surface des particules, voir **Figure 11** [50]. Cette tendance peut varier au sein même d'une particule, où la graphitation devient plus importante en périphérie de la particule. Ce phénomène est à mettre en relation avec les contraintes associées aux rayons de courbure. Plus le rayon de courbure est petit, plus les contraintes imposées aux plans graphitiques sont grandes et plus l'alignement de ces plans sera difficile. Une conséquence directe est que l'alignement des plans, et donc la graphitation, est facilité avec la taille croissante des particules.

Les particules vont s'associer par l'intermédiaire d'interactions de Van der Valls, et former des structures plus ou moins complexes appelées agrégats ou agglomérats suivant la force des interactions entre les particules (l'agrégat se différenciant de l'agglomérat par son indissociabilité sous contrainte mécanique). Ce type de morphologie est particulièrement adapté pour l'obtention de hautes surfaces spécifiques.

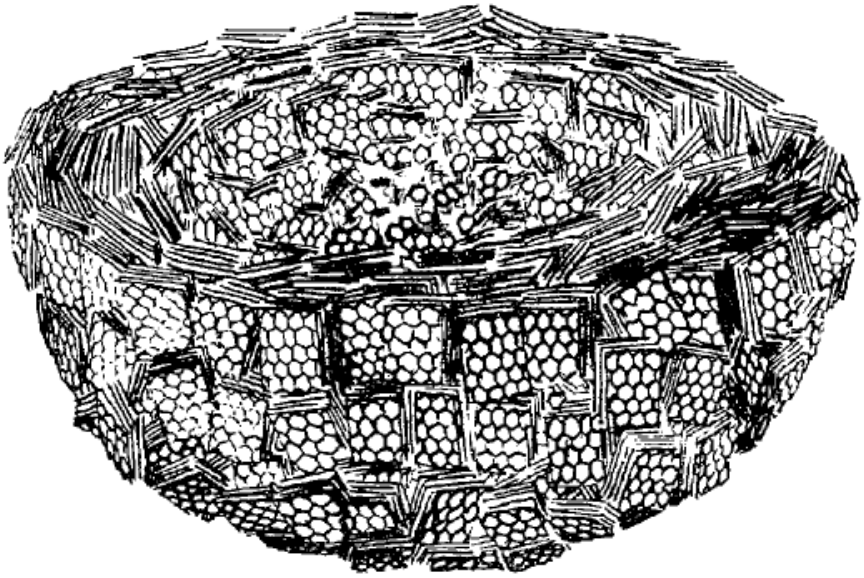


Figure 11: Coupe schématique d'une particule de noir de carbone [50]

A 25 °C et à pression atmosphérique, le noir de carbone est thermodynamiquement très stable. Ce matériau est un composé solide inerte dont les propriétés peuvent être contrôlées lors du procédé de synthèse [51].

Le graphite est un semi-conducteur intrinsèque ayant une conductivité de type métallique le long de l'axe a, mais pas selon les axes b et c. Ce comportement métallique est lié à la résonance du quatrième électron de chaque atome de carbone (électrons π). Cela confère au noir de carbone des résistivités électroniques relativement faibles, pouvant atteindre 10^{-2} - 10^{-3} ohm. cm pour les composés présentant un haut degré de graphitation. Cependant les noirs de carbone ayant les plus hauts degrés de graphitation ont subi un traitement thermique à des températures très élevées, de l'ordre de 1000 – 3000 °C, ce qui va indubitablement induire une chute de la surface spécifique. Pour être un support de catalyseur efficace, un compromis doit alors être trouvé entre conductivité électronique et morphologie. Différents producteurs ont tout de même pu synthétiser des noirs de carbone présentant de hautes conductivités électriques, et de grandes surfaces spécifiques (corrélé à la taille des particules), ce qui rend ces matériaux particulièrement intéressants pour l'application comme support de catalyseur.

Les supports de catalyseur les plus utilisés pour les PEMFCs sont répertoriés dans le **Tableau 2**.

Tableau 2: Supports de catalyseur commerciaux en noir de carbone [52]

Noir de carbone	Producteur	Surface spécifique (m^2/g)	Taille de particule (nm)
Denka black AB	Denkikagaku kogyo	58	40
Exp. Sample AB	Denkikagaku kogyo	835	30
Shavinigan AB	Gulf Oil	70-90	40-50
Condctex 975 FB	Columbian	250	24
Vulcan XC-72R FB	Cabot	254	30
Black pearls 2000 FB	Cabot	1475	15
3950 FB	Mitsubishi Kasei	1500	16
Ketjenblack EC	AkzoNobel	800	30
Ketjenblack EC600JD	AkzoNobel	1270	30

Par leurs propriétés physico-chimiques adaptées, ces noirs de carbone permettent d'obtenir de bonnes performances en pile. Cependant de façon plus ou moins directe, l'utilisation de ce matériau implique aussi des problématiques de durabilité. Les phénomènes de vieillissement et de perte de performance, qui justifient cette étude, seront présentés par la suite, dans la partie *II. Phénomènes de vieillissement des PEMFCs*.

I.3.3 Les couches de diffusion

Les couches de diffusion sont disposées de part et d'autre des couches catalytiques. Celles-ci ont différents buts. Elles servent en premier lieu à acheminer les gaz, vapeur d'eau et gaz réactant correspondant, de façon homogène sur toute la surface de la couche catalytique considérée. Les couches de diffusion ont aussi pour rôle d'évacuer efficacement le surplus d'eau accumulée au sein des électrodes, et ce particulièrement du côté cathodique où l'eau est produite pendant la réaction de réduction de l'oxygène. L'évacuation d'eau est nécessaire pour éviter tous engorgements qui impliqueraient des pertes diffusives, mais aussi, comme nous le verrons par la suite, une dégradation irréversible de la cathode si des bouchons d'eau apparaissent du côté anodique.

De plus ces couches de diffusion doivent être constituées de matériaux électroniquement conducteurs pour permettre le passage des électrons entre les couches catalytiques et les plaques bipolaires.

Pour répondre à ces besoins, les couches de diffusion sont très généralement constituées de feutre de carbone ou de fibres de carbone. Dans l'optique d'évacuer plus efficacement l'eau, les couches de diffusion peuvent être imprégnées de PTFE (fluoropolymère hydrophobe) ou une couche microporeuse hydrophobe peut être placée entre la couche active et la couche de diffusion.

I.3.4. Les plaques bipolaires

Dans un stack, les plaques bipolaires sont placées entre l'anode d'une AME et la cathode de l'AME suivante. Elles doivent remplir plusieurs rôles :

- Acheminement des gaz réactants jusqu'aux électrodes via des canaux de distribution.
- Evacuation de l'eau, particulièrement à cathode où celle-ci est produite.
- Connexion électrique entre l'anode et la cathode de l'AME suivante et transport du courant produit.
- Refroidissement des cellules.

Pour remplir ces différentes fonctions, les matériaux utilisés pour la conception doivent alors posséder une bonne imperméabilité aux gaz, être chimiquement inerte, posséder de fortes conductivités thermiques et électroniques et une bonne résistance mécanique. Pour les applications de transport les plaques bipolaires doivent en plus posséder une masse la plus faible possible.

Pour remplir au mieux toutes ces conditions, les plaques bipolaires sont généralement composées de graphite haute densité, de matériaux composites ou de métaux pouvant être revêtus [20, 53].

Les gaz étant injectés via les plaques bipolaires, celles-ci doivent alors les répartir de façon homogène sur toute la surface des électrodes (l'homogénéisation sera complétée par les couches de diffusion). Pour cela, des canaux, généralement en forme de serpentin dont la fabrication, très complexe augmente le coût de manière importante, sont utilisés.

I.4. LE STACK

Un stack PEMFC étant constitué d'une multitude de cellules montées en séries, la tension aux bornes du stack (U_{stack}) peut donc être ajustée en fonction du nombre de cellules qu'il contient selon l'équation (17). L'intensité générée par le stack (I_{stack}) est, quant à elle, proportionnelle au débit d'hydrogène injecté par l'équation (18). Par extension, la puissance électrique du stack peut donc être ajustée selon les besoin de l'application visée (P = UI).

$$U_{stack} = N.\Delta E \quad (17)$$

$$I_{stack} = \frac{2.\mathrm{F}.D_{H2}}{\mathrm{N}} \quad (18)$$

Avec :
N : nombre de cellule composant le stack
ΔE : Force électromotrice d'une cellule (en V)
F : Constante de Faraday (F = 96 485 C/mol)
D_{H2} : Débit en hydrogène injecté (en mol/s)

La fonctionnalisation des stacks se fait par un système externe assez complexe.

Les gaz en entrée de stack sont humidifiés par des humidificateurs, pour assurer la conduction protonique de la membrane.

Les performances du stack augmentent avec la pression en gaz (cf équation de Nernst). La pression en hydrogène, stockée dans des réservoirs à des pressions pouvant aller jusqu'à 700 bars, est contrôlée par des régulateurs de pression. Pour mettre l'air sous pression, des compresseurs sont utilisés. Cela demande de l'énergie ce qui représente un coût. La différence de pression entre l'anode et la cathode ne doit pas être trop élevée pour ne pas endommager la membrane.

Le système de refroidissement, basé sur la circulation de fluides caloporteurs (liquide ou gazeux) dans les plaques bipolaires, est opéré par des pompes.

Des générateurs auxiliaires sont nécessaires pour le démarrage de la pile, lorsque celle-ci est encore à température ambiante.

Enfin de nombreux capteurs de débits (gaz et eau), de température, de pression, d'intensité et de tension sont nécessaires pour piloter tous ces composants.

Le système complet est alimenté par la pile elle-même ce qui a pour conséquence de diminuer son rendement.

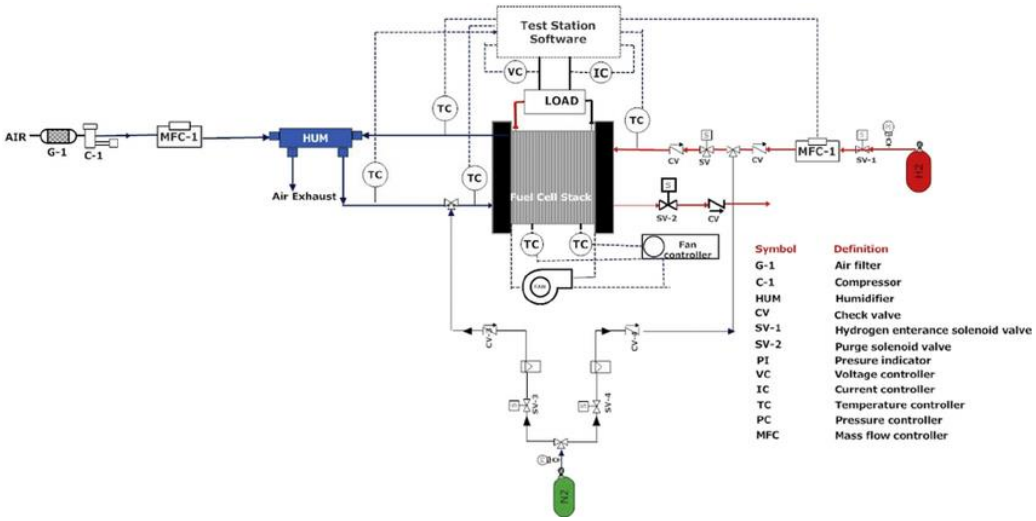


Figure 12: Représentation schématique d'un exemple d'un diagramme d'un système PEMFC (droit) [54]

I.5. Situation economique actuelle des PEMFCs

Certains des composants que nous venons de détailler ont un coût important. Cependant avec une production industrielle certains de ces coûts pourront être abaissés drastiquement. C'est notamment le cas de la membrane et des plaques bipolaires. La **Figure 13** montre l'augmentation importante de systèmes de co-génération installés dans le monde depuis 2009. Cette augmentation peut être corrélée avec le prix de production qui est passé d'environ 45 000 $ en 2009 à 20 000 en 2014, soit une diminution de 55 %.

Selon les estimations du DoE, le coût des PEMFCs pour une application automobile va aussi diminuer drastiquement avec l'augmentation de la production annuelle **Figure 14**. Le coût de production passerait alors de 300 $/kW pour un véhicule de démonstration à environ 50 $/kW pour une production annuelle de 500 000 véhicules. L'objectif d'ici 2020 est de diminuer le coût de production à 40 $/kW puis jusqu'à 30 $/kW à plus long terme. Ce coût serait alors équivalent à celui des moteurs à combustion interne.

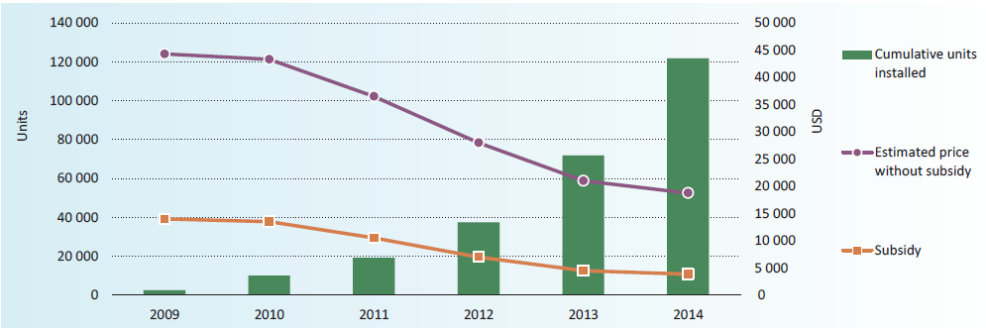


Figure 13: Ventes cumulées, subventions et prix estimé des PACs installées pour la co-génération de 2009 à 2014 [55]

Le **Tableau 3** montre les objectifs du DoE en termes de performances et de coûts pour les différents constituants d'une PEMFC sur la base d'une production annuelle de 500 000 systèmes par an [56]. Les AMEs constituent actuellement 60 % du coût du stack et 24 % du coût global comprenant les systèmes externes fonctionnalisant la PEMFC. En plus de constituer une ressource première potentiellement limitante le nombre de PEMFCs pouvant être fabriquées, l'utilisation de platine comme catalyseur engendre un coût important. Le cours du platine est assez fluctuant. Il a atteint un maximum en 2008 avec un cours à 71 $ le gramme (2200 $ l'once) et est actuellement 39 $ le gramme, voir **Figure 15**. Contrairement aux autres composants, son coût devrait vraisemblablement augmenter dans le cas d'une production à grande échelle.

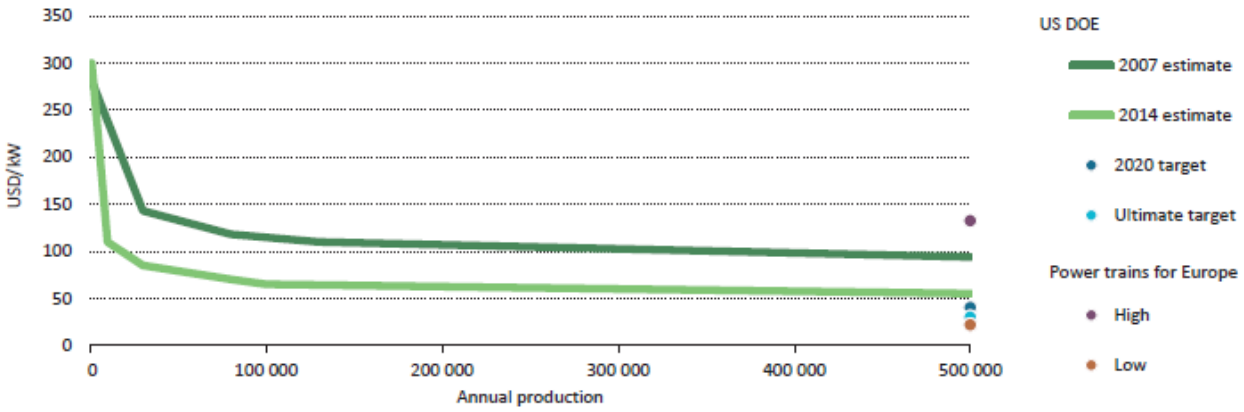


Figure 14: Evolution du prix au kW de PEMFC pour une application automobile en fonction de la production annuelle [55].

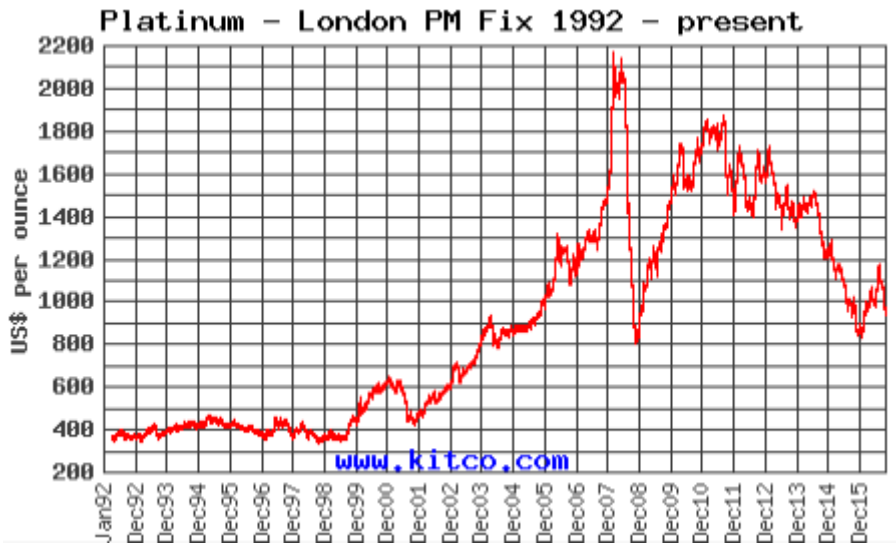


Figure 15: Historique de prix de l'once de platine entre 1992 et 2016.
REF : http://www.47carat.com/cours-des-metaux-precieux/

Tableau 3: Statut actuel et objectifs des performances et des coûts pour une production annuelle de 500 000 systèmes PEMFCs par an [56].

	Caractéristiques	Statut 2015	Objectif 2020
Système	Rendement énergétique (%)	60	65
	Densité de puissance (W/L)	640	650
	Puissance spécifique (W/kg)	659	650
	Durabilité en application automobile (h)	3900	5000
	Coût ($/kW)	53	40
Stack	Densité de puissance (W/L)	3000	2250
	Puissance spécifique (W/kg)	2000	2000
	Performance @ 0.8 V (mA/cm²)	-	300
	Durabilité en application automobile (h)	3900	5000
	Coût ($/kW)	26	20
AME	Durabilité avec cycles (h)	2500	5000
	Durabilité démarrage/arrêt (nb cycles)	-	5000
	Performance @ 0.8 V (mA/cm²)	240	300
	Coût ($/kW)	17	14
Membrane	Maximum O_2 crossover (mA/cm²)	2.4	2
	Maximum H_2 crossover (mA/cm²)	1.1	2
	Résistance protonique surfacique à 80°C et 25 kPa de pression partielle en eau (ohm/cm)	0.027	0.03
	Résistance électrique minimum (ohm/cm²)	>5600	1000
	Coût ($/m²)	17	20
Electrocatalyseurs	Charge totale en métaux nobles de groupe du platine ($mg/cm^2_{électrodes}$)	0.13	0.125
	Charge totale en métaux nobles de groupe du platine (g/kW @ 150 kPa_{abs})	0.16	0.125
	Activité massique (A/mg @ 900 $mV_{IR\text{-}free}$)	>0.5	0.44
	Perte de l'activité catalytique (%) après 30 000 cycles carrés entre 0.6 V (3 s) et 0.95 V (3 s)	66	<40
	Stabilité du support de catalyseur (% d'activité massique perdue) après 5000 cycles triangulaires entre 1 et 1.5 V	41	<40

Comme le montre le **Tableau 3**, pour qu'une PEMFC puisse être compétitive et économiquement viable la charge en platine doit être réduite tout en augmentant les performances et la durabilité. Pour une application automobile, l'objectif pour 2020 est une durabilité de 5000 h et un coût de production de 40 $/kW. Cela implique une meilleure utilisation du catalyseur. Plusieurs pistes sont à l'étude, cf *I.3.3.1. Le catalyseur*.

II. PHENOMENES DE VIEILLISSEMENT DES PEMFCS

Pour que la technologie PEMFC puisse être économiquement viable, les exigences de durabilité varient selon l'application souhaitée et passent de 5000 heures de fonctionnement pour une application automobile à 40000 pour une application stationnaire [57]. Des phénomènes de vieillissement intervenant pendant le fonctionnement des PEMFCs, pouvant impacter sévèrement leurs performances, ont été observés.

La partie qui suit, basée sur les résultats de la littérature, a pour objectif de déterminer les mécanismes et les conditions conduisant aux pertes de performance des PEMFCs observées avec le temps. Deux raisons peuvent être dans un premier temps différenciées, à savoir les chutes de performances dues à un empoisonnement par des impuretés pouvant être présentes dans les gaz d'entrés, et celles dues aux conditions d'utilisation. Les conditions d'utilisation induisant irrémédiablement des dégradations irréversibles d'un composant du cœur de la technologie.

II.1. EFFET DES POLLUANTS

L'hydrogène est actuellement très majoritairement produit par réformage d'hydrocarbures (gaz naturel, pétrole…). Ce procédé conduit à la présence d'impuretés dans le gaz tel que le monoxyde de carbone (CO), et en quantité moindre du sulfure d'hydrogène (H_2S), et de l'ammoniaque (NH_3) [58, 59]. Ces impuretés sont connues pour affecter les performances des PEMFCs selon différents mécanismes dépendant de leurs natures chimiques.

Le cas de la contamination au CO a été le plus étudié dans la littérature [60-63]. Il a ainsi été montré que, même à l'état de trace (quelques ppm), le monoxyde de carbone chimisorbé et formant des liaisons fortes avec le platine bloque les sites actifs du platine pour les réactions catalytiques. Les pertes de performance engendrées sont réversibles, mais les cinétiques parfois longues.

H_2S peut s'adsorber et se dissocier à la surface du platine pour former du Pt-S_{ads} et de l'hydrogène [64-66]. Ces atomes de soufre, difficilement désorbables, vont réduire le nombre de sites actifs du platine pour l'oxydation de l'hydrogène et donc altérer les performances des PEMFCs.

Dans le cas d'une contamination à l'ammoniaque, il a été montré que selon sa concentration, la durée d'exposition et l'humidité relative celle-ci peut être irréversible [67-69]. L'explication admise est liée à la formation d'ions ammonium (NH_4^+), suite à la réaction entre l'ammoniaque et un proton, qui possèdent une plus grande affinité avec les

groupements sulfonates que les protons [67, 68]. Cela entraîne une chute de la conductivité protonique de la membrane et de l'ionomère présent dans les couches catalytiques et donc des pertes de performance.

Selon les zones géographiques, des polluants peuvent aussi se retrouver dans l'air et donc impacter aussi le côté cathodique [58, 70]. Cela est particulièrement le cas du dioxyde de soufre (SO_2), issu de la combustion d'énergies fossiles, et pouvant se retrouver en forte concentration dans l'air. Les pertes de performances liées à l'exposition de ce polluant résultent d'un mécanisme similaire à celui observé pour H_2S [71]. Selon Qi et al., dans le cas d'une exposition au CO coté anodique, cette impureté, même à l'état de trace, peut aussi empoisonner la cathode [62].

II.2. Phenomenes de degradation des materiaux

Lors du fonctionnement d'une PEMFC, les différents matériaux constituant l'AME (membrane, support de catalyseur et catalyseur) sont soumis à un environnement pouvant provoquer des détériorations et des modifications de type structural ou morphologique. Pour les applications de transport, les piles doivent en plus répondre à des demandes de puissance variées, ce qui implique des variations de potentiels pouvant parfois être brutales mais aussi des humidités relatives localement anormales. Les démarrages et arrêts répétés induisent des courants dits « inverses », provoquant une élévation brutale du potentiel avec des valeurs pouvant aller jusqu'à 1.4 V (bien supérieure à la tension à l'OCV).

Dans leur rapport pour le département de l'énergie américain (Department of Energy, DoE) en 2005, Borup et al. ont montré qu'après 3500 h de fonctionnement « normal » à potentiel constant de 0.6 V les particules de platine présentes à la cathode de leurs AMEs grossissent et passent d'un diamètre de 1.9 nm à 3.1 nm [72, 73]. Par ailleurs les auteurs ont aussi montré que le taux de croissance de la taille des particules de Pt augmente avec l'augmentation de la température et de l'humidité relative. Des tests de vieillissement accéléré, AST pour Accelerated Stress Testing, ont alors été mis au point et normalisés par le département de l'énergie américain. Ces tests ont pour objectif double d'accélérer le vieillissement des PEMFCs, dont certains phénomènes ne se font ressentir qu'après quelques années en fonctionnement normal, et d'isoler les effets et les modes de défaillance pour étudier et comprendre les différents mécanismes mis en jeu. Toujours lors de l'étude menée par Borup et al. il est alors apparu qu'après des cycles de potentiels en triangle, le ratio Pt/carbone ainsi que la taille des particules augmentaient, et ce d'autant plus

rapidement que la limite haute du potentiel appliqué est élevée. Le premier objectif des tests AST venait d'être en partie accompli.

Le DoE a élaboré divers protocoles de tests de vieillissement accéléré qui ont été améliorés au fil des années. A titre d'exemple, en 2007 le test AST spécifique à la durabilité du support de catalyseur consistait à appliquer une tension constante de 1.2 V pendant 24 h [74]. Depuis 2013, celui-ci consiste à appliquer des cycles de potentiels en triangle. Un cycle consiste à passer de 1 V à 1.5 V puis à retourner à 1 V à une vitesse de 500 mV/s [75], voir **Tableau 4**.

Tableau 4: Test de vieillissement accéléré appliqué par le DoE depuis 2013 pour étudier les phénomènes intervenant dans la corrosion du support de catalyseur [75].

Table A 2. Catalyst Support Cycle and Metrics Table revised January 14, 2013		
Cycle	Triangle sweep cycle: 500 mV/s between 1.0 V and 1.5 V; run polarization curve and ECSA; repeat for total 400 h. Single cell 25–50 cm^2	
Number	5000 cycles	
Cycle time	2 seconds	
Temperature	80ºC	
Relative humidity	Anode/cathode 100/100%	
Fuel/oxidant	Hydrogen/nitrogen	
Pressure	Atmospheric	
Metric	**Frequency**	**Target**
Catalytic activity*	At beginning and end of test, minimum	≤40% loss of initial catalytic activity
Polarization curve from 0 to ≥1.5 A/cm^{2**}	After 0, 10, 100, 200, 500, 1k, 2k, and 5k cycles	≤30 mV loss at 1.5 A/cm^2 or rated power
ECSA/cyclic voltammetry***	After 0, 10, 100, 200, 500, 1k, 2k, and 5k cycles	≤40% loss of initial area

Dans cette partie nous verrons les mécanismes mis en jeu et leurs impacts sur les performances des PEMFCs. Bien qu'il existe aussi des pertes de performance dues aux dégradations des couches de diffusion et des plaques bipolaires, nous nous limiterons, dans ce mémoire, aux phénomènes de vieillissement intervenant au niveau de la membrane et des couches catalytiques.

II.2.1. La membrane

Comme nous l'avons vu dans la partie *I.3.1. La membrane*, si la température excède 95°C la vaporisation de l'eau va provoquer un assèchement du Nafion et va avoir des conséquences directes sur ses propriétés mécaniques [19, 22]. Il en est de même pour les très faibles taux d'humidification. L'assèchement résultant de la membrane modifie les dimensions de la membrane. Combiné à cela le fait que la membrane est comprimée entre les électrodes, cela peut provoquer une perforation et la membrane perd son imperméabilité. Le passage des gaz d'un compartiment à l'autre est favorisé et la réaction directe de l'oxygène sur l'hydrogène peut avoir lieu. En plus de réduire le potentiel de la cellule et abaisser ses performances, cette réaction peut produire un dégagement local de chaleur pouvant dégrader d'autant plus la membrane.

De plus des dégradations d'origine chimique de la membrane par l'intermédiaire du peroxyde d'hydrogène ont aussi été observées. Dans la section *I.2.2. A la cathode, la réaction de réduction de l'oxygne (ORR Oxygen Reduction Reaction*), il a été montré que H_2O_2 pouvait se former pendant la réaction de réduction de l'oxygène essentiellement aux bas potentiels. A l'anode, H_2O_2 est aussi formé quand l'oxygène présent à la cathode traverse la membrane et réagit avec l'hydrogène adsorbé sur le platine [76, 77]. Les bas potentiels rencontrés à l'anode favorisent par ailleurs cette réaction. Le Nafion est parfaitement stable lorsqu'il est immergé dans une solution bouillante de H_2O_2 à 30 %. Ce genre d'immersion constitue même un traitement typique du Nafion afin d'éliminer les résidus organiques avant son utilisation. Cependant en présence de cations métalliques, tels que Fe^{2+} ou Cu^{2+} issus de la corrosion des plaques bipolaires, H_2O_2 réagit pour former des radicaux $\cdot OH$ selon la réaction (19) ou $\cdot OOH$ selon la réaction (20), même à de très faible concentration en cations [77, 78].

$$H_2O_2 + M^{2+} \longrightarrow M^{3+} + \cdot OH + OH^- \quad (19)$$

$$\cdot OH + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + \cdot OOH \quad (20)$$

Les radicaux ainsi formés sont particulièrement néfastes pour la membrane, et en particulier les groupements fonctionnels de cette dernière. Curtin et al. ont proposé un mécanisme d'attaque d'un groupement COOH, pouvant être formé durant le processus de formation de la membrane (copolymérisation du tétrafluoroéthylène (TFE) et d'un dérivé d'un fluorure de perfluoro (alkyl vinyl éther) et présent en faible quantité, par le radical $\cdot OH$ [79].

$$Rf - CF_2COOH + \cdot OH \longrightarrow Rf - CF_2\cdot + CO_2 + H_2O \quad (21)$$

$$Rf - CF_2\cdot + \cdot OH \longrightarrow Rf - CF_2OH \longrightarrow Rf - COF + HF \quad (22)$$

$$Rf - COF + H_2O \longrightarrow Rf - COOH + HF \quad (23)$$

Il s'agit d'un mécanisme en trois étapes. Pour commencer le radical ·OH attaque un groupement acide pour former du dioxyde de carbone, de l'eau et un radical de carbone perfluoré, selon la réaction (21). Ce radical est à son tour attaqué par ·OH pour former de l'acide fluorhydrique et une terminaison –COF, selon la réaction (22). Enfin la réaction d'hydrolyse du groupement -COF va former un second équivalent d'acide fluorhydrique et un groupement acide carboxylique, selon la réaction (23).

La dégradation de la couche catalytique peut conduire à la formation d'une bande de particules de platine, résultante d'autres phénomènes de dégradation, au sein de la membrane (voir *II.2.2.1. Dissolution du platine*). Au niveau de cette bande le potentiel est plus faible qu'à la cathode et la concentration en oxygène plus importante qu'à l'anode. Cela va donc favoriser la formation de H_2O_2 et par extension la dégradation de la membrane [58].

Le dosage de la quantité de fluor perdu par la membrane se retrouvant dans l'eau de sortie de la pile, est alors un bon indicateur de la dégradation de la membrane.

II.2.2. Les couches catalytiques

Au niveau des couches catalytiques, il existe de nombreux mécanismes de vieillissement en réponse aux sollicitations du fonctionnement d'une PEMFC. Il est difficile de découpler ces différents mécanismes. Ceci a été illustré par Bruijn et al. [80], qui ont proposé un schéma reliant des mécanismes de dégradation, à leurs effets mesurables sur les électrodes et leurs conditions, voir **Figure 16**. Comme le montre cette figure, tous ces mécanismes de dégradation conduisent finalement à une perte de surface électrochimique active.

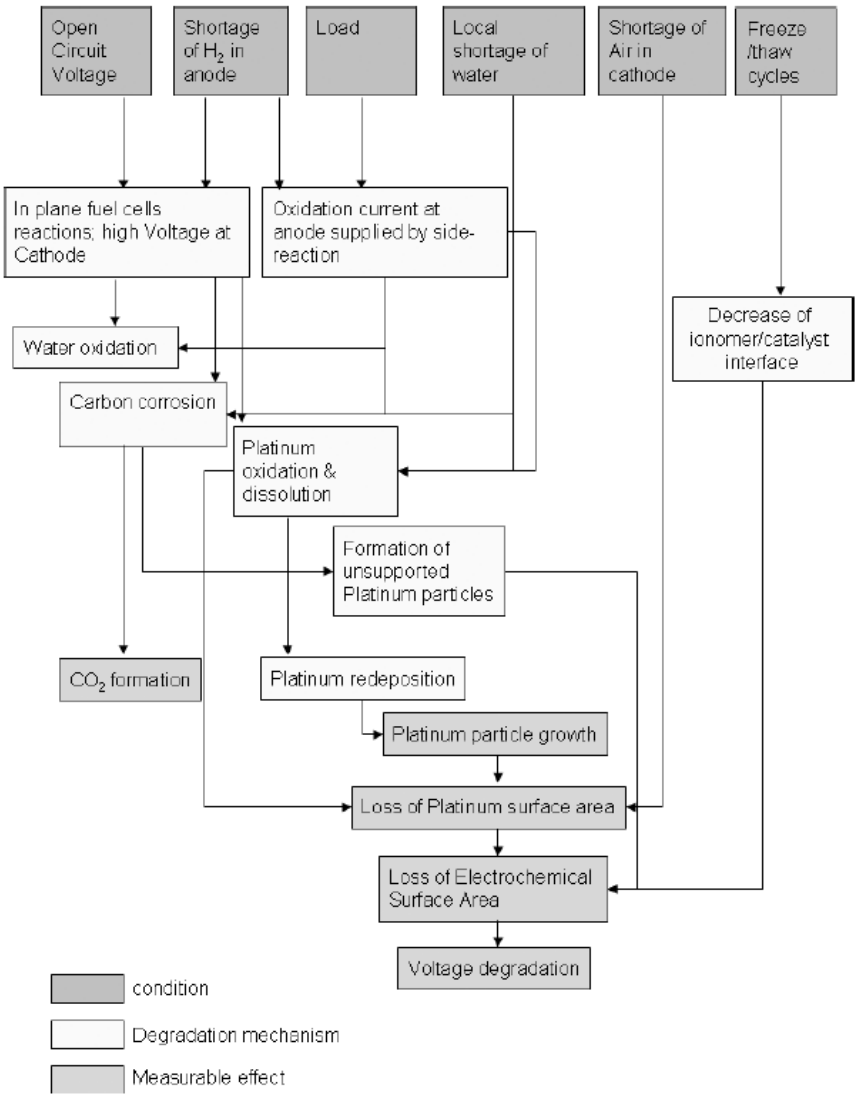


Figure 16: Représentation des mécanismes de dégradation, de leurs effets mesurables sur les électrodes et de leurs conditions [80]

Les mécanismes de dégradation sont actuellement toujours assez mal compris et parfois soumis à controverse. De nombreuses études ont été réalisées dans le cas d'électrocatalyseurs Pt / C pour comprendre ces mécanismes de vieillissement ainsi que les conditions physico-chimiques et électrochimiques dans les lesquelles ils deviennent cause de perte de performance. Ces mécanismes peuvent être différenciés en trois catégories [81]:

1- Dissolution du platine (mûrissement d'Ostwald des nanoparticules de platine et dissolution puis reprécipitation du platine dans l'ionomère)
2- Migration et coalescence des nanoparticules de platine
3- Corrosion du carbone qui induit un détachement des nanoparticules de platine de sa surface

Chacune de ces trois catégories a fait l'objet d'une étude bibliographique. Il s'agissait dans un premier temps de mieux comprendre les mécanismes responsables du vieillissement des électrocatalyseurs Pt/C qui serviront de base théorique pour l'étude de la durabilité de nos électrocatalyseurs Pt/ SnO_2.

II.2.2.1. Dissolution du platine

D'après des calculs résultants de diagramme d'équilibre de Pourbaix du système platine/eau à 25 °C, la dissolution du platine est possible, essentiellement entre 0.85 V et 0.95 V vs. ENH [82], selon l'équation (24).

$$Pt \rightarrow Pt^{2+} + 2\ e^{-} \qquad (24)$$

Ce phénomène de dissolution a aussi été observé expérimentalement lors de nombreuses études [83-86]. Les résultats de ces études montrent qu'à des températures de 80 °C la dissolution du platine se produit à des potentiels intermédiaires compris entre 0.7 V et 1.1 V vs. ENH. En deçà de 0.7 V vs. ENH la forme thermodynamiquement stable du platine est le platine métallique, ce qui ne permet pas sa dissolution. Pour des potentiels supérieurs à 1.1 V vs. ENH il a été montré qu'une couche de passivation pouvait se former [87-89].

Un premier mécanisme, mettant en jeu un intermédiaire réactionnel Pt-OH, a été proposé dès 1973 pour comprendre la formation de la couche de passivation à la surface du platine [90, 91]. Cependant, des expériences de microbalance à quartz menées par Briss et al. ont révélé que le ratio masse / quantité d'électrons mesuré impliquait plutôt la formation d'oxyde de platine sans passer par un intermédiaire hydroxyle [92].

Basés sur ces conclusions, Jerkiewicz et al. ont proposé un nouveau mécanisme [88].

La première étape du processus de formation de la couche de passivation est la physisorption de molécules d'eau à la surface du platine, selon l'équation (25) (**Figure 17 A)**. Cette réaction peut se produire à des potentiels compris entre 0.27 V et 0.85 V vs. ENH où le platine est partiellement chargé positivement. Aux potentiels compris entre 0.85 V et 1.15 V vs. ENH, une demi-monocouche d'eau physisorbée est oxydée selon l'équilibre (26). Un atome d'oxygène est chimisorbé à la surface du platine formant un composé Pt-O (**Figure 17 B)**. Une deuxième demi-monocouche d'eau va alors s'oxyder à la surface du platine (**Figure 17 C)**. Afin de minimiser les interactions répulsives avec la première demi monocouche chimisorbée, c'est-à-dire avec le dipole $(Pt\text{-}Pt)^{\delta+}\text{-}O_{chem}{}^{\delta-}$, la première demi monocouche d'oxygène chimisorbée va être échangée avec les autres atomes de platine de la maille. Il en résulte la formation d'une maille Pt-O quasi 3D à la surface des particules de platine selon l'équilibre (27) (**Figure 17 D)**. Cette couche Pt-O, pouvant se former à des potentiels compris

entre 1.15 V et 1.4 V vs ENH, constitue alors une couche de passivation, où la dissolution du platine est cinétiquement très lente.

$Pt + H_2O \rightarrow Pt^{\delta+}\text{-}O^{\delta-}H_2$ pzctc = 0.27 – 0.85 V (25)

$(Pt\text{-}Pt)\text{-}H_2O \rightarrow (Pt\text{-}Pt)^{\delta+}\text{-}O_{chim}^{\delta-} + 2\ H^+ + 2\ e^-$ E = 0.85-1.15 V vs. ENH (26)

$Pt\text{-}O_{chim} + H_2O \rightarrow (Pt^{2+}\text{-}O^{2-})_{\text{maille quasi 3D}} + 2\ H^+ + 2\ e^-$ E = 1.15-1.40 V vs. ENH (27)

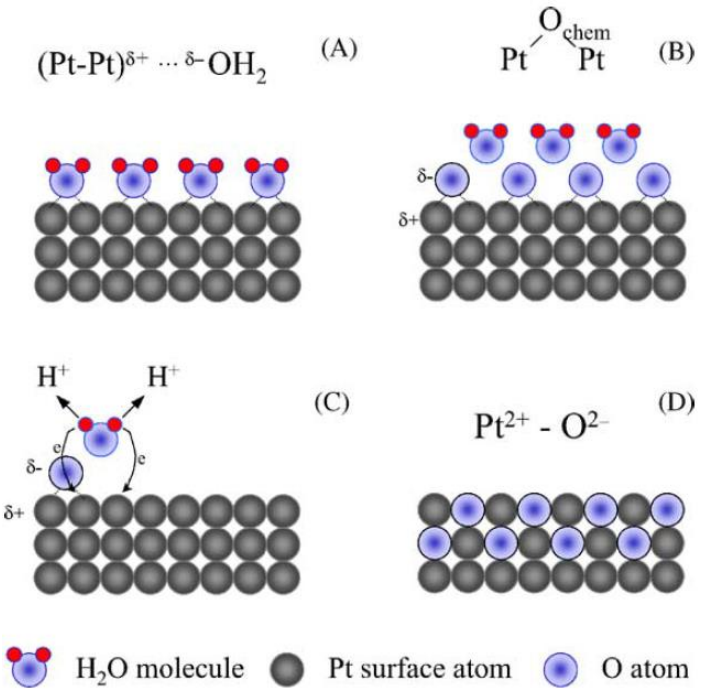


Figure 17: Représentation schématique des différentes étapes de formation de la couche de passivation [88]

Pour résumer, la thermodynamique implique que le platine peut s'oxyder et se dissoudre à partir de 0.7 V vs. ENH mais, à cause de la formation d'une couche de passivation, la dissolution est cinétiquement très lente à des potentiels supérieurs à 1.1 V vs. ENH. Le platine dissout va alors soit se réduire et se redéposer à la surface d'autres particules de platine (mûrissement d'Ostwald) soit reprécipiter au sein de l'ionomère. Dans les deux cas des pertes de surface électrochimique active, et donc des pertes de performance, sont observées.

Le mûrissement d'Ostwald des nanoparticules de platine

Le mûrissement d'Ostwald [93, 94] implique une migration des atomes constituant une particule de plus petite taille jusqu'à une particule de plus grande taille. Ce phénomène entraîne donc une augmentation de la taille moyenne des particules. Il est thermodynamiquement favorable car il conduit à une réduction des énergies interfaciales, ce qui peut être démontré à partir de la loi de Laplace, reliant la différence de pression entre deux milieux et les rayons de courbure des particules selon l'équation (28);

$$P_b - P_a = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (28)$$

Avec :

- P_b la pression dans le milieu b
- P_a la pression dans le milieu a
- R_1 et R_2 les rayons de courbure des deux particules considérées
- γ le coefficient de tension superficielle (en N/m)

Dans le cas d'un environnement de couches catalytiques de PEMFC, le mûrissement d'Ostwald fait intervenir des phénomènes de dissolution et de diffusion d'atome de platine, provenant de particules de petites tailles, dans l'ionomère et leur redéposition/réduction à la surface des particules de plus grandes tailles, voir **Figure 18**. Ce mécanisme peut affecter particulièrement la cathode et diminuer sa surface électrochimique active, lorsque la tension dépasse 0.8 V vs. ENH et que la dissolution électrochimique du platine devient non négligeable [85, 86].

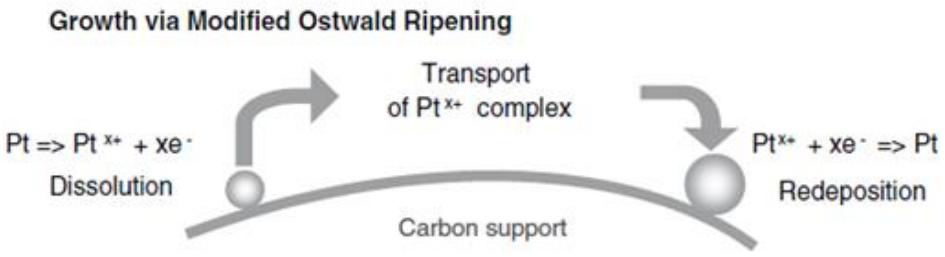


Figure 18: Représentation schématique du mûrissement d'Ostwald [81]

La dissolution et la reprécipitation du platine dans l'ionomère

Les cations Pt dissouts peuvent aussi diffuser par la force d'un gradient de concentration jusqu'à la membrane. De nombreuses études ont observé des particules de platine, possédant une haute cristallinité, au niveau de membrane [95-98], voir **Figure 19**. Ces particules sont formées par la réduction des cations Pt par l'hydrogène selon l'équation (29) :

$$Pt^{2+} + H_2 \rightarrow Pt + 2\ H^+ \qquad (29)$$

Cette réaction est rendue possible par la perméabilité aux gaz de la membrane [99]. Les particules de platine sont réparties sur la membrane de sorte à former une ligne parallèle à la surface de la membrane. La position de cette bande dépend des pressions partielles en gaz cotés anodique et cathodique.

De plus le transport des ions platine peut aussi être favorisé par la formation de complexes de Pt anionique formé avec des ions fluorure ou des groupes sulfonates provenant de la dégradation de la membrane. Les anions de chlore, provenant d'impureté peuvent également former des complexes avec les cations de platine [97]. Le platine ayant reprécipité au niveau de l'ionomère est isolé du support conducteur électronique ce qui le rend inutilisable.

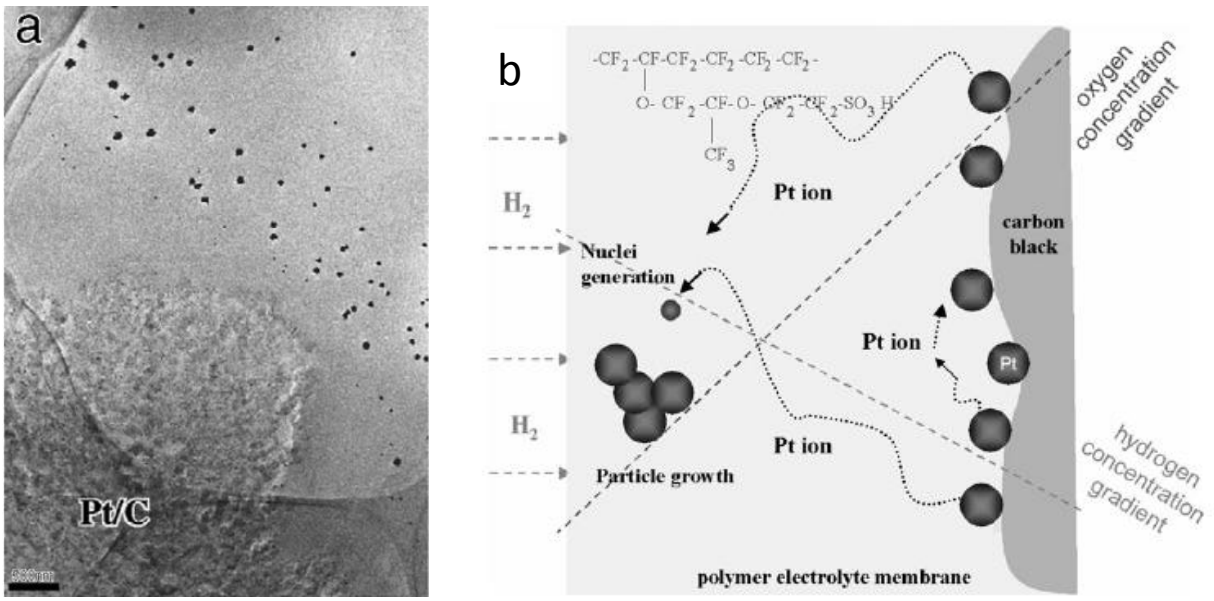


Figure 19: (a) Image MET de l'interface entre la couche catalytique cathodique et la membrane d'une AME après qu'une tension de 1 V vs. ENH ait été appliquée pendant 87 h [95]. (b) Représentation schématique de la redéposition du platine sur la membrane [96]

II.2.2.2. La migration et la coalescence des nanoparticules de platine

La migration des nanoparticules de Pt sur la surface du support, suivi de leur coalescence, permet de minimiser les énergies interfaciales est, d'un point de vue thermodynamique, possible. Ce phénomène a parfois été évoquée comme source de perte de performance par des études ayant réalisées des tests à des potentiels inférieurs à 0.7 V vs. ENH (potentiel où, comme nous l'avons montré précédemment, la dissolution du platine est considérée comme négligeable). Wilson et al. ont observé un grossissement des nanoparticules de platine du coté cathodique de l'AME après 2200 h à 80 °C, 0.5 V vs ENH sous alimentation H_2/air [100]. Ce grossissement a été attribué aux phénomènes de migration et coalescence, voir **Figure 20**. Bett et al. ont supposé que ces phénomènes de migration sont directement liés aux interactions platine/carbone [101]. Si la charge en platine excède le nombre de sites d'ancrage à la surface du carbone (sites de fortes interactions où l'énergie d'activation nécessaire pour une particule de platine de s'extraire du site est haute), alors ce surplus de platine pourra plus facilement migrer. Ces phénomènes sont alors favorisés lorsque le support utilisé est le carbone hautement graphité qui présente moins de sites actifs à l'ancrage des particules de platine [102].

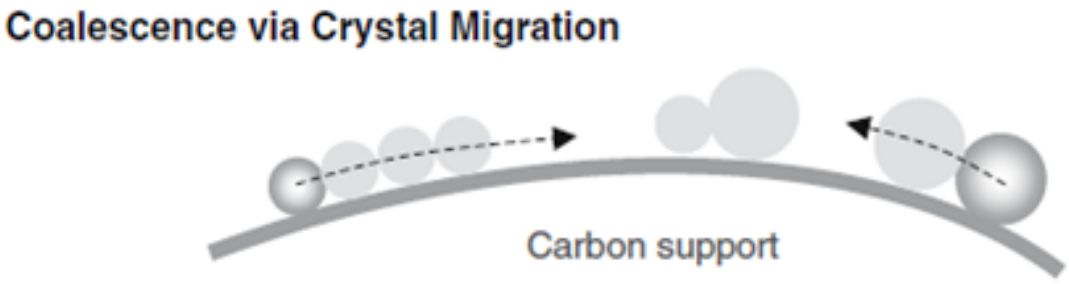


Figure 20: Représentation schématique de la migration des nanoparticules de platine sur la surface du noir de carbone [81]

II.2.2.3. La corrosion du carbone

Les mécanismes

La corrosion du carbone, comme support de catalyseur, va provoquer une perte de contact entre le support électroniquement conducteur et le platine et donc une diminution de la surface électrochimique active, voir **Figure 21**. Dès 0.207 V vs. ENH, le carbone peut s'oxyder et former soit du CO_2 selon l'équation (30), soit du CO selon l'équation (31) :

$$C + 2\,H_2O \rightarrow CO_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \qquad E = 0.207\ V\ vs.\ ENH \qquad (30)$$

$$C + H_2O \rightarrow CO + 2\,H^+ + 2\,e^- \qquad E = 0.518\ V\ vs.\ ENH \qquad (31)$$

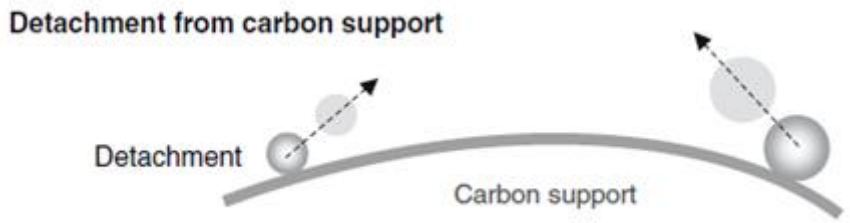


Figure 21: Représentation schématique du détachement des nanoparticules de platine dû à la corrosion du carbone [81]

La corrosion du carbone dépend de différents paramètres tels que sa structure cristalline, la température, l'atmosphère environnante, l'humidité relative, le potentiel appliqué… [103, 104]. Pour des températures inférieures à 100 °C et des potentiels appliqués inférieurs à 0.8 V vs. ENH, la cinétique de corrosion est considérée comme raisonnablement lente. Il a été montré que lorsque le potentiel appliqué dépasse 1.1 V, ce qui, comme nous le verrons par la suite, dans le cas des PEMFCs arrive lors des arrêts et démarrages ou lors d'un manque local de combustible se produisant à l'anode, cette cinétique devient suffisamment rapide et une perte de masse significative est observée [105-107]. La corrosion du carbone concerne donc principalement le coté cathodique [108].

Plusieurs études ont montré que la graphitation du carbone permet d'améliorer sa stabilité thermique et sa résistance à la corrosion. Ceci est dû à une augmentation du taux de carbone hybridé sp2 [102]. Cependant le carbone reste toujours sensible à l'oxydation, la graphitation permet juste de ralentir la vitesse de corrosion. Castanheira et al. ont montré que pour des potentiels compris entre 0.4 V et 1 V vs. ENH les domaines les moins ordonnés sont préférentiellement oxydés, tandis que pour des potentiels supérieurs à 1 V vs. ENH

cette oxydation s'étend jusqu'au carbone graphité, et les cinétiques sont accélérées pour les domaines les moins ordonnés [10, 109, 110]. Les auteurs ont aussi proposé un mécanisme à plusieurs étapes valable aussi bien pour le carbone graphité que pour le carbone non ordonné.

D'après l'équilibre (32), la corrosion du carbone passe par la formation d'un intermédiaire $C^+_{(s)}$, peu stable, qui va s'hydrolyser très rapidement. Les équilibres (33) et (34) montrent que le courant d'oxydation du carbone est dû à deux phénomènes majeurs, à savoir (i) la formation de CO_2 et (ii) la formation de groupements oxydes à la surface du carbone, tels que des groupements carbonylés (C=O), ou encore phénoliques (C-OH), carboxyliques (COOH), esters [10, 111-113]. Willsau et al. ont montré que la formation d'oxyde à la surface du carbone pouvait se produire dès 0.3 V vs. ENH [108]. L'oxygène présent dans l'atmosphère environnante affecte l'état de surface des noirs de carbone mais a une influence négligeable sur la perte de surface électrochimique active [110]. On peut aussi noter la formation de CO gazeux (réaction 31) mais sa contribution au courant d'oxydation du carbone est moindre, voire négligeable [114].

Les équilibres (35) et (36) mettent en avant l'effet catalytique du platine sur la réaction d'oxydation du carbone [105-108]. Il a été montré que dû à des limitations cinétiques, le carbone seul (réaction (34)) ne s'oxydait significativement qu'à des potentiels supérieurs à 0.9 V vs. ENH. Cependant avec la présence de platine, les oxydes à la surface du carbone peuvent s'oxyder à des potentiels compris entre 0.6 et 0.8 V vs. ENH [106, 108]. Comme le montrent les expériences de CO stripping, ces potentiels permettent l'oxydation des groupements CO adsorbés à la surface du platine. Cela suggère que pour des potentiels compris entre 0.6 V et 0.8 V vs. ENH l'oxydation du carbone, catalysée par le platine, se déroule selon l'équation (36).

$$C \rightarrow C^+_{(s)} + e^- \quad (32)$$

$$C^+_{(s)} + H_2O \rightarrow CO_{surf} + 2\,H^+ + e^- \quad (33)$$

$$CO_{surf} + H_2O \rightarrow CO_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \quad (34)$$

$$CO_{surf} + Pt \rightarrow Pt\text{-}CO_{ads} \quad (35)$$

$$Pt\text{-}CO_{ads} + H_2O \rightarrow Pt + CO_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \quad (36)$$

Maass et al. ont suggéré que des groupements hydroxyl peuvent s'adsorber à la surface du platine, et ce dès 0.7 V, par la réaction (37). La corrosion du carbone est alors catalysée par

les composés $Pt\text{-}OH_{ads}$ selon l'équation (38) pour des potentiels supérieurs à 0.8 V vs. ENH [106] :

$$Pt + H_2O \rightarrow Pt\text{-}OH_{ads} + H^+ + e^- \quad (37)$$

$$CO_{surf} + Pt\text{-}OH_{ads} \rightarrow Pt + CO_2 + H^+ + e^- \quad (38)$$

Ce compose $Pt\text{-}OH_{ads}$ peut par ailleurs vraisemblablement catalyser l'oxydation de Pt-CO selon l'équation (39) :

$$Pt\text{-}CO_{ads} + Pt\text{-}OH_{ads} \rightarrow Pt_2 + CO_2 + H^+ + e^- \quad (39)$$

Il semble donc exister trois mécanismes ((36), (38) et (39)) pour la réaction d'oxydation du carbone catalysée par le platine. Selon les conditions expérimentales, et en particulier selon le potentiel appliqué, l'une des trois réactions sera favorisée par rapport aux autres.

De plus comme nous l'avons vue, cf *I.2.2. A la cathode, la réaction de réduction de l'oxygne (ORR Oxygen Reduction Reaction)*, du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) peut se former à bas potentiel. Il a été montré que, en plus de détériorer la membrane, ce composé peut aussi attaquer le carbone selon les équations (40) et (41) [106]. Des radicaux de carbone ont aussi été détectés par certaines études après exposition à H_2O_2 [115].

$$C + H_2O_2 \rightarrow C\text{-}O_{ads} + H_2O \quad (40)$$

$$C\text{-}O_{ads} + H_2O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (41)$$

Nous venons de voir que la corrosion du carbone, graphité ou non, est particulièrement prononcée lorsque le potentiel appliqué est supérieur à 1.1 V vs. ENH (même en l'absence de platine). Dans le cas d'une PEMFC, ces hauts potentiels peuvent être atteints si un manque local de combustible se produit à l'anode. Ce type de pénurie peut se produire pendant le fonctionnement de la pile avec la formation de bouchons d'eau [116, 117] ou lors des phases de démarrage et d'arrêt de la pile, et conduit directement au phénomène dit de « courant inverse ». Ce phénomène est détaillé dans la partie qui suit.

Le « courant inverse »

Ce phénomène de courant inverse a été expliqué pour la première fois par Reiser et al. [87]. Avant le démarrage d'une PEMFC, les électrodes sont exposées à l'air ambiant. Les potentiels à l'anode (V_m^a) et à la cathode (V_m^c) sont alors identiques et égaux à environ 1.23 V (potentiel d'équilibre de l'oxygène) par rapport au potentiel de l'électrolyte (ϕ). La tension aux bornes de la cellule est donc de 0 ($V_{cell} = V_m^c - V_m^a$). Lorsque l'hydrogène est introduit du coté anodique, celui-ci va se propager au sein de l'anode, s'oxyder et abaisser V_m^a, donc modifier la tension aux bornes de la cellule. Cependant certaines zones peuvent toujours être exposées à l'air. Due à la forte conductivité électronique du support de catalyseur, les électrons issus de l'oxydation de l'hydrogène (région A) vont pouvoir se retrouver dans les régions de l'anode exposées à l'air (région B) et permettre la réduction de l'oxygène, comme le montre la **Figure 22**. Toujours due à forte conductivité électronique du support les potentiels V_m^a et V_m^c ne varient pas. Tout cela va avoir pour conséquence d'abaisser ϕ au niveau de la région B afin que la différence de potentiel entre V_m^a et ϕ se rapproche de V^{eq}_{O2} (V^{eq}_{O2} = 1.23 V). La différence de potentiels entre V_m^c et ϕ va alors devenir supérieure à V^{eq}_{O2} et atteindre localement environs 1.44 V.

A ce potentiel deux réactions d'oxydation peuvent se produire ; l'oxydation du carbone et l'oxydation de l'eau, dont les potentiels d'équilibre sont de respectivement 0.207 V vs. ENH et 1.23 V vs. ENH. Cela implique que l'oxydation du carbone est thermodynamiquement largement favorisée.

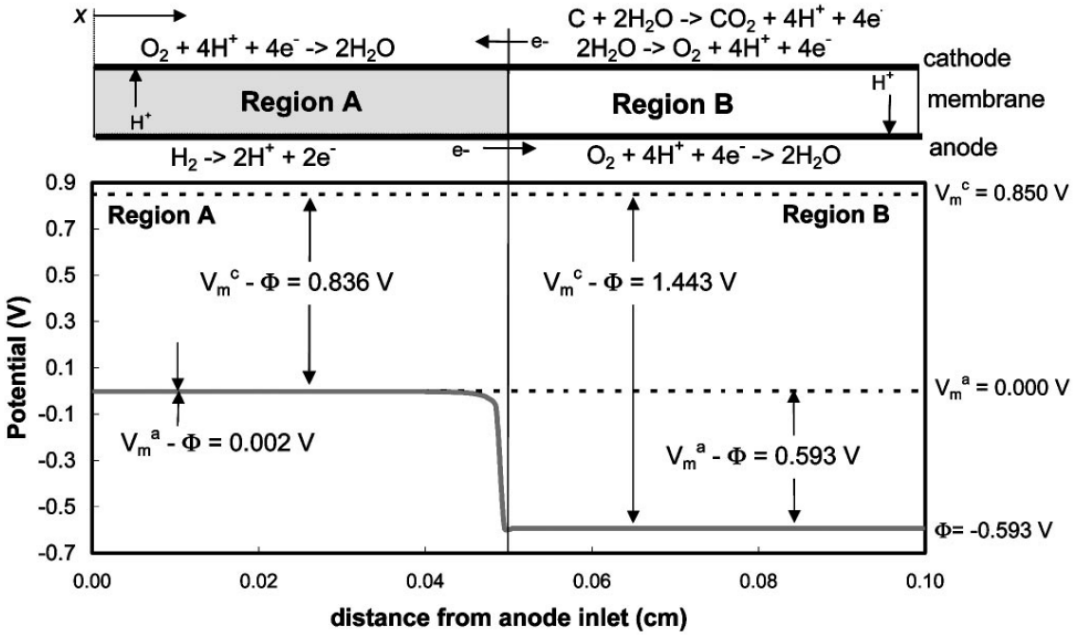


Figure 22: Distributions des potentiels possibles à l'anode pendant les conditions de courant inverse [87].

Autrement dit, les régions de la cellule où l'anode est exposée à l'air vont fonctionner en mode récepteur (ou électrolyseur) avec les réactions de réduction de l'oxygène et d'oxydation du carbone à l'autre électrode. Cela a pour conséquence d'augmenter le potentiel à la cathode jusqu'à 1.44 V vs. ENH [87, 118]. Les auteurs ont aussi montré qu'en exposant l'anode à un gaz contenant de l'hydrogène mélangé à de l'air, ce qui peut donc provoquer cette élévation de potentiel, le carbone est complètement oxydé en seulement quelques heures. Cela est confirmé par les expériences de Taniguchi et al. qui montrent que lorsque l'anode est exposée à un mélange $H_2/CO_2/O_2$ la surface électrochimique active de la cathode diminue après seulement 1 seconde d'exposition. A noter que le CO_2 peut aussi jouer un rôle sur la perte de la surface électrochimique active. Les potentiels rencontrés à l'anode vont permettre sa réduction en monoxyde de carbone, composé bien connu pour être un poison des PEMFC (voir *II.1. Effet des polluants*). Les courbes de polarisation réalisées montrent aussi que les performances de l'AME ont chuté de façon assez brutale après 10 min d'exposition [119].

Pour limiter ce phénomène de courant inverse certaines contremesures peuvent être prises ; (i) utilisation d'un système doté d'une charge externe pour extraire les électrons à l'anode et ainsi permettre de contrôler le potentiel pendant les cycles d'arrêt et de démarrage [120], (ii) utilisation de faibles chargements en platine à l'anode, ce qui limite la réduction de l'oxygène, ou encore (iii) modifier le support de catalyseur cathodique par un matériau résistant à la corrosion.

II.3. Conclusion

Les pertes de performance dues au vieillissement des couches catalytiques observées lors du fonctionnement des PEMFCs peuvent être causées par de nombreux paramètres. Un taux d'humidité localement anormal, pouvant provoquer des bouchons d'eau, et un manque local du combustible à l'anode peuvent augmenter le potentiel jusqu'à 1.44 V vs. ENH à la cathode. Ce potentiel est particulièrement néfaste pour le carbone.

La structure et la morphologie du noir carbone, utilisé comme support de catalyseur, va impacter à la fois les phénomènes de dissolution du platine, de migration des nanoparticules de platine et ses propres cinétiques de corrosion. Un noir de carbone hautement graphité sera moins sensible à la corrosion mais présentera moins de sites actifs pour l'ancrage des particules de platine, et de plus faibles interactions Pt/C. Cela favorise la migration des particules de platine, voire aussi leur dissolution. Enfin le potentiel appliqué a une très forte influence sur les mécanismes de vieillissement, comme le montre le **Tableau 5**.

Tableau 5: Tableau récapitulatif des phénomènes de vieillissement principaux intervenant au niveau des couches catalytiques avec leurs conséquences observées et les potentiels favorables

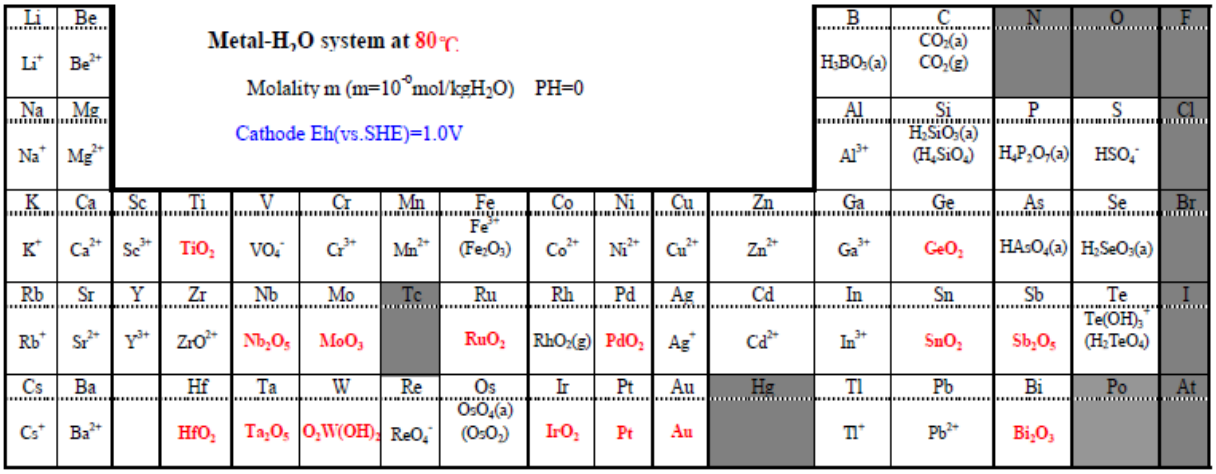
Phénomène	Conséquences	Potentiels favorables (vs. ENH)
Migration et coalescence des nanoparticules de platine	Grossissement des particules de Pt	E < 0.7 V
Mûrissement d'Ostwald des nanoparticules de platine	Grossissement des particules de Pt	0.7 V < E < 1.1 V
Dissolution et reprécipitation du platine dans l'ionomère	Perte de contact entre le platine et le support conducteur	0.7 V < E < 1.1 V
Corrosion du carbone	Perte de contact entre le platine et le support conducteur	E > 1.1 V

Le support de catalyseur étant particulièrement impliqué dans les phénomènes de corrosion du carbone, une solution pour remédier aux pertes de performance engendrées est de changer le matériau support. Cela représente l'objectif même de cette thèse qui vise à utiliser un aérogel de dioxyde d'étain, thermodynamiquement stable, même pour des potentiels de 1.44 V vs. ENH, comme support de catalyseur cathodique. De plus, les interactions Pt / support étant différentes selon la nature chimique du support, les autres phénomènes de vieillissement devraient aussi être impactées par le changement de support.

III. LES SUPPORTS DE CATALYSEURS ALTERNATIFS AU CARBONE

III.1. STABILITE THERMODYNAMIQUE DES ELEMENTS EN CONDITION DE FONCTIONNEMENT DES PEMFCS

Parmi les différentes options pour contrecarrer la corrosion du carbone et ainsi augmenter la durabilité des PEMFCs, nous avons envisagé de remplacer les supports de catalyseur actuels en noir de carbone par un composé thermodynamiquement plus stable. A ce titre des calculs thermodynamiques dérivant des diagrammes potentiel-pH de Pourbaix ont été reportés dans la littérature pour tous les éléments pour un système métal-H_2O dans les conditions d'un environnement fortement acide, sous potentiel de 1 V vs. ENH et à une température d'environ 80°C, reproduisant les conditions de fonctionnement des PEMFCs [121]. La **Figure 23** présente la forme stable de chaque élément issu du tableau périodique (en rouge les espèces solides non ioniques, en noir les espèces ioniques ou non solides). Comme attendu, la forme stable du carbone est le dioxyde de carbone.



Li	Be											B	C	N	O	F
Li^+	Be^{2+}											H_3BO_3(a)	CO_2(a) CO_2(g)			
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
Na^+	Mg^{2+}											Al^{3+}	H_2SiO_3(a) (H_4SiO_4)	$H_4P_2O_7$(a)	HSO_4^-	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
K^+	Ca^{2+}	Sc^{3+}	TiO_2	VO_4^-	Cr^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{2+} (Fe_2O_3)	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Ga^{3+}	GeO_2	$HAsO_4$(a)	H_2SeO_3(a)	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Rb^+	Sr^{2+}	Y^{3+}	ZrO^{2+}	Nb_2O_5	MoO_3		RuO_2	RhO_2(g)	PdO_2	Ag^+	Cd^{2+}	In^{3+}	SnO_2	Sb_2O_5	$Te(OH)_3^+$ (H_2TeO_4)	
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
Cs^+	Ba^{2+}		HfO_2	Ta_2O_5	$O_2W(OH)_2$	ReO_4^-	O_5O_4(a) (O_5O_2)	IrO_2	Pt	Au		Tl^+	Pb^{2+}	Bi_2O_3		

Figure 23: Composés stables pour le système métal-H_2O dans les conditions de fonctionnement des PEMFC [121]

En considérant les espèces solides non ioniques stables et leur abondance sur terre, trois espèces ont été majoritairement étudiées pour servir de support de catalyseur, à savoir TiO_2 [122-124], WO_3 [125, 126] et SnO_2 (l'objectif de cette thèse). Comme nous le verrons par la suite, certaines études ont montré que l'utilisation du dioxyde d'étain pouvait fournir des performances très prometteuses. Certains auteurs ont utilisé ce matériau pour recouvrir le noir de carbone et ainsi élaborer des matériaux composites tandis que d'autres ont choisi d'utiliser ce matériau pour leurs supports de catalyseur.

La nature chimique peut aussi jouer un rôle important pour réduire la charge en platine. La nature chimique du support peut influer sur les interactions Pt/support, modifier la structure électronique du platine, phénomène bien connu sous le nom d'interaction forte metal-

support « Strong Metal-Support Interaction » (SMSI) [127, 128], et affecter son activité catalytique. L'utilisation de dioxyde d'étain comme support de catalyseur peut donc aussi apporter des solutions à ces problématiques de chargement en platine, à condition que la morphologie de ce matériau soit adaptée.

III.2. SnO_2 COMME SUPPORT DE CATALYSEUR CATHODIQUE POUR PEMFC

Comme nous venons de le voir, les calculs thermodynamiques issus des diagrammes potentiel-pH de Pourbaix, montrent que le dioxyde d'étain, semi-conducteur de type n (Eg = 3,6 eV), devrait être très stable dans les conditions d'exploitation des PEMFC [121].

Du fait de sa résistance à la corrosion, certains auteurs ont montré que l'utilisation de SnO_2 pur comme support de catalyseur cathodique peut effectivement améliorer de façon très significative la durabilité des PEMFC [129-131]. Ce composé permet également une meilleure tolérance au CO que les composés Pt/C [132-134]. Ceci peut s'expliquer par la possible réaction d'oxydation du CO adsorbé à la surface du Pt par les groupes hydroxyles présents à la surface de SnO_2 [135]. De plus, lors de la réaction de réduction de l'oxygène, SnO_2 favorise un mécanisme à 4 électrons et donc la formation d'eau plutôt que de peroxyde d'hydrogène, avec pour conséquence d'atténuer les phénomènes de dégradation de la membrane Nafion® [136]. Cependant dû aux faibles conductivités électriques et/ou des faibles surfaces spécifiques des composés SnO_2 par rapport à celles du noir de carbone, les caractéristiques électrochimiques telles que la surface électrochimique active, les activités massiques et spécifiques de l'ORR de l'électrocatalyseur à base de SnO_2 pur sont faibles comparées à celles de Pt/C.

De récentes études ont montré le potentiel bénéfique du dopage de SnO_2 avec Nb^{5+} [137-139] ou avec Sb^{5+} [137, 138, 140-145]. En plus d'augmenter la conductivité électronique, le dopage permet de modifier la morphologie du matériau [146, 147]. Doper a ainsi permis d'améliorer les caractéristiques électrochimiques par rapport aux électrocatalyseurs composés de SnO_2 purs. Les performances restent tout de même plus faibles par rapport à celles des électrocatlyseurs Pt/C, et ce particulièrement pour les activités catalytiques massiques.

Dans certains cas, selon les caractéristiques physico-chimiques du matériau, l'activité catalytique spécifique est grandement améliorée et devient même supérieure à celle des éléctrocatalyseurs Pt/C.

Récemment Kakinuma et al. ont réussi à déposer des nanoparticules de platine de diamètre de 3.0 nm distribuées sur deux types de support ; support SnO_2: Sb (chargement en platine

de 12.3 %mass.) et SnO_2: Nb (chargement en platine de 10 %m.). Les supports ont été préparés par décomposition par flamme d'un précurseur organométallique (*flame oxide-synthesis*) et sont composés de nanoparticules agrégées [138, 140]. Selon leurs mesures sur électrode à disque tournant, l'activité catalytique massique pour la réaction de réduction de l'oxygène et la stabilité de leurs électrocatalyseurs sont supérieures à celles de la référence Pt/C. Des chercheurs du même groupe ont aussi synthétisé un support SnO_2: Ta possédant une surface spécifique de 45 m²/g. Selon leurs mesures sur électrode à disque tournant, les électrocatalyseurs Pt/SnO_2: Ta résultants (chargement en platine de 15.8 %mass.) possèdent une activité catalytique massique pour la réaction de réduction de l'oxygène et une stabilité supérieure à Pt/C [148]. De plus les courbes de polarisation, enregistrées pour les AMEs, montrent aussi des performances supérieures à l'AME de référence à base de noir de carbone.

Les activités catalytiques massiques plus élevées reportées dans le cas d'électrocatalyseurs Pt/SnO_2 dopé comparées aux électrocatalyseurs Pt/C ont été attribuées aux fortes interactions entre le Platine et le SnO_2 (phénomène SMSI, « Strong Metal-Support Interaction »). Kamiuchi et al. ont proposé que ces fortes interactions chimiques entre SnO_2 et Pt peuvent modifier la structure électronique du Pt et ainsi diminuer l'énergie d'activation de dissociation de l'oxygène [149]. Cependant une étude récente a montré que ces fortes interactions chimiques sont plus vraisemblablement l'œuvre de contraintes dues à des effets stériques [150].

Ainsi des résultats très prometteurs concernant les performances et la durabilité d'électrocatalyseurs à base de dioxyde d'étain dopé ont été obtenus. Malgré des surfaces spécifiques relativement faibles, 45 m²/g pour le SnO_2: Ta de Senoo et al. [148], l'activité catalytique massique de l'électrocatalyseur résultant s'est avérée être supérieure à celle de l'électrocatalyseur Pt/C de référence.

Les activités catalytiques des électrocatalyseurs à base de dioxyde d'étain pourraient être encore améliorées en augmentant la surface spécifique et en optimisant la distribution de taille de pores du matériau. A cette fin, la synthèse de dioxyde d'étain dopé sous forme d'aérogel est une option que nous avons suivie dans cette étude.

V. LE DIOXYDE D'ETAIN

La section qui suit a pour but de mettre en lien les avantages que le dioxyde d'étain offrirait comme support de catalyseur cathodique des PEMFC et les propriétés physico-chimiques intrinsèques de SnO_2. Celles-ci seront mises en évidence, et étudiées plus en détail au travers de diverses applications où le matériau SnO_2 s'est déjà montré efficace. La synthèse d'aérogels de SnO_2 ainsi que les propriétés résultantes de cette forme seront ensuite discutées.

IV.1 GENERALITES

L'oxyde d'étain existe sous deux formes principales ; l'oxyde stannique (SnO_2) et l'oxyde stanneux (SnO). La possible formation de ces deux oxydes met en avant la propriété de double valence de l'étain, avec pour degrés d'oxydation +IV et +II respectivement.

A une température de 298 K, les enthalpies de formation de SnO et SnO_2 sont respectivement ΔH = -68 cal/mol et ΔH = -138 cal/mol [151].

L'oxyde stanneux (SnO) a été beaucoup moins bien caractérisé que l'oxyde stannique. Il aurait un gap optique compris entre 2.5 eV et 3 eV, plus faible que SnO_2. Sa structure lithargique (isostructurale à PbO), de maille tétragonale, est composée de couches superposées, dont chaque atome Sn et O possède une coordinence de 4, voir **Figure 24** [151]. Aucun monocristal de SnO n'a cependant pu être isolé. A haute température, la formation d'un composé intermédiaire entre SnO et SnO_2, de composition Sn_3O_4, a été reportée [152].

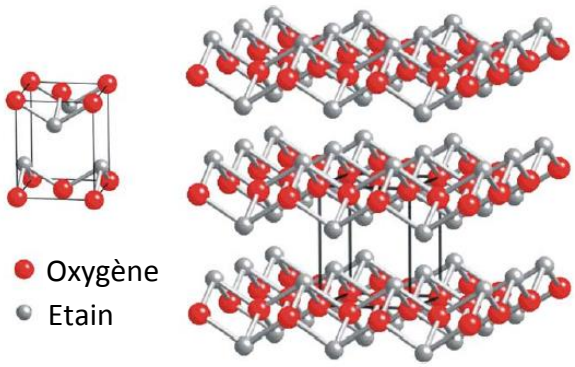


Figure 24: Structure lithargique de SnO

La cassitérite, est le principal minerai d'oxyde stannique (SnO_2). A pression atmosphérique et à une température de 25 °C, ce matériau cristallise dans une structure de type rutile où le

système cristallin est tétragonal. Les atomes d'étain ont une coordinence de 6 et les atomes d'oxygène ont une coordinence de 3, voir **Figure 25**. Une phase orthorhombique métastable peut être synthétisée à température et pression élevée (1473°C, 74 GPa).

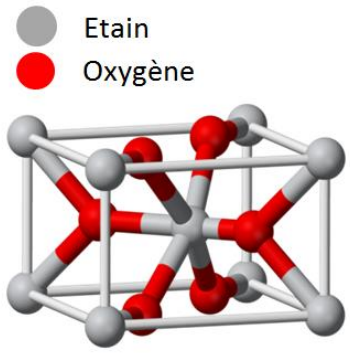


Figure 25: Maille élémentaire de la structure rutile de SnO_2

SnO_2 est un oxyde chimiquement inerte, mécaniquement dur et thermodynamiquement stable. Comme tout oxyde « pur » et stœchiométrique il possède des propriétés électriques isolantes. Cependant il a été montré que les énergies de formation de lacunes en oxygène (V_O°°) et d'étain en position interstitielle sont très basses [153], ce qui explique que SnO_2 est souvent considéré comme un semi-conducteur de type n à large bande interdite (environ 3.6 eV). La résistivité électrique de ce composé peut alors varier de 10 à 10^6 Ohm.cm selon la température, et donc la stœchiométrie de l'oxyde. Une façon d'augmenter la conductivité électronique de SnO_2 est le dopage, au fluor par exemple, ou par des cations de Sb, Ta, Nb, V ou Mo [154, 155]. Le dopage au fluor va permettre de substituer des O^{2-} par des ions F^- ce qui va alors créer des électrons libres. Pour le dopage par des cations (substitution de Sn^{4+} par le cation) il existe deux cas. Si le cation est de plus haute valence que Sn(IV) des électrons libres (e') vont se former par compensation de charges, comme lors du dopage par le fluor. Si le cation est de plus faible valence que Sn(IV), le composé présentera des lacunes en oxygène (V_O°°).

Le dopage va donc entrainer une augmentation de défauts et donc la formation d'états intermédiaires dans la bande interdite.

Les dopages au niobium, à l'antimoine, au tantale ou au fluor ont ainsi démontré qu'ils sont un moyen très efficace d'induire une grande conductivité de type n, et ce particulièrement lorsque SnO_2 est sous forme de couche mince [154], ou de poudre très compactée (pressée à 100MPa) [155]. De plus le niobium [146] et le vanadium [156] sont aussi connus pour leur rôle dans la modification de la morphologie de SnO_2. Ils inhibent la croissance des particules et permettent ainsi l'obtention de grandes surfaces spécifiques. Les dopages au vanadium et à l'antimoine peuvent aussi modifier l'état de surface de l'oxyde pour permettre l'adsorption d'hydrocarbure, voir *II.3 (Application pour la catalyse hétérogène)*.

IV.2. APPLICATIONS

Les propriétés de SnO_2 citées précédemment permettent de nombreuses applications qui peuvent être distinguées en deux catégories. Les applications découlant des propriétés du volume, assimilées à celles du « bulk », et celles découlant des propriétés de surface de SnO_2. Parmi les applications principales de ce matériau, quatre seront présentées dans cette section, à savoir l'utilisation comme (i) oxyde transparent conducteur (TCO), (ii) électrode de batteries Li-ion, (iii) catalyseur de réactions d'oxydations et (iv) capteur de gaz. Ces trois dernières reposent sur les propriétés de surface de SnO_2 tandis que l'utilisation comme TCO s'appuie sur ses propriétés de volume.

IV.2.1. APPLICATION COMME OXYDE TRANSPARENT CONDUCTEUR

Au même titre que par exemple In_2O_3 et ZnO, SnO_2 appartient à la famille des oxydes combinant une haute transparence dans la partie visible du spectre électromagnétique et une faible résistance électrique. Cela permet de nombreuses applications pour des dispositifs optoélectroniques (électrode pour cellule solaire, diode émettrice de lumière, transistor en couche mince…). SnO_2 possède aussi une haute réflectivité dans l'infrarouge (longueur d'onde à faible énergie). A ce titre ce matériau est aussi utilisé pour les vitrages actifs qui vont permettre, selon les régions, soit de garder soit de renvoyer la chaleur provenant du rayonnement solaire [157].

La possibilité pour cet oxyde de posséder à la fois une conductivité élevée et une transparence optique provient de la combinaison de certaines caractéristiques de sa structure de bande, telles que : (i) un large gap optique qui empêche une transition inter-bande dans le domaine du visible et (ii) la présence de porteurs de charges, induits par les défauts intrinsèques et/ou extrinsèques, notamment des électrons sur la bande de conduction. Il peut aussi exister certains niveaux sous la bande de conduction provenant d'impuretés qui vont faciliter le passage d'un ainsi un électron de la bande de valence à la bande de conduction, mais ne vont cependant pas permettre des transitions optiques directes dans le domaine du visible [153]. Ainsi, SnO_2 peut avoir une concentration de porteurs élevée avec des effets mineurs sur sa transparence.

Pour ce type d'application, SnO_2 est généralement dopé à l'antimoine, **Figure 26**, ou au fluor.

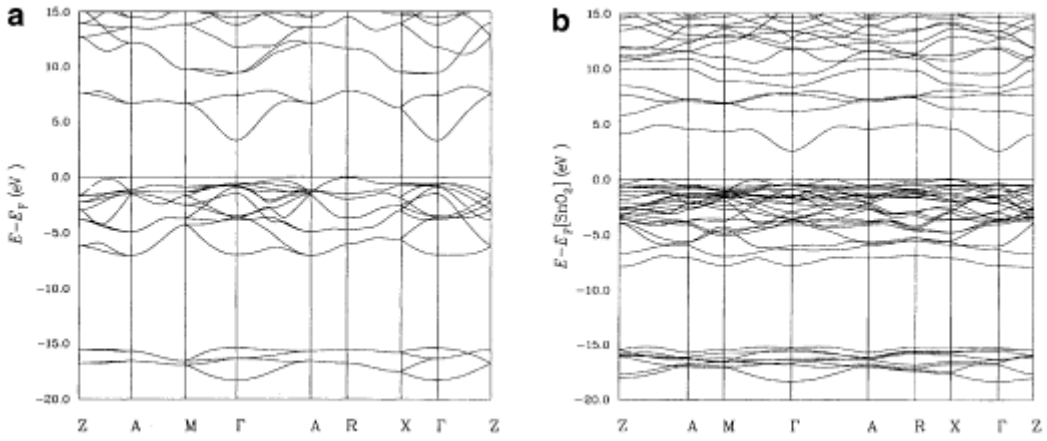


Figure 26: Structure de bande de (a) SnO_2 et (b) SnO_2: Sb [158]

IV.2.2. APPLICATION POUR LES BATTERIES LITHIUM-ION

Le fonctionnement des batteries lithium-ion est basé sur l'échange réversible d'ions entre une électrode positive et une électrode négative. Les premières batteries Li-ion commercialisées étaient constituées d'une électrode négative en graphite. La structure du graphite permet le stockage de lithium entre ses feuilles hexagonales jusqu'à une stœchiométrie de LiC_6, ce qui correspond à une capacité spécifique de 372 mAh/g. Toutefois, en raison de la formation de couches de passivation pendant la charge initiale, le graphite utilisé dans les piles au lithium fabriquées commercialement conduit à des capacités réversibles sensiblement inférieures à la quantité théorique [159].

Les électrodes négatives composées de SnO_2 offrent des capacités spécifiques plus réversibles que le carbone, et le potentiel plus élevé par rapport à Li qui est atteint, contribue à une plus grande marge de sécurité contre la formation de dendrites de lithium métallique [160].

Les réactions (42) et (43) représentent les premières étapes de la réaction électrochimique du lithium avec l'oxyde d'étain [161].

$4\ Li + SnO_2 \rightarrow Sn + 2\ Li_2O$ (42)

$2\ Li + SnO \rightarrow Sn + Li_2O$ (43)

Il s'en suit une réaction électrochimique réversible d'alliage/désalliage entre Sn et Li qui permet le fonctionnement de la batterie (équilibre 44).

$4.4\ Li + Sn \rightleftarrows SnLi_{4.4}$ (44)

Les recherches se sont tournées vers l'élaboration de composés mixtes, tel que $SnAlO_{3.5}$ [160], dont SnO_2, utilisé comme composé actif, est lié à un autre élément permettant une plus grande stabilité thermique, mécanique et électrochimique.

IV.2.3. Application pour la catalyse hetérogene

De nombreux oxydes sont utilisés pour servir de support à des métaux nobles aux propriétés catalytiques. Dans le cas de l'oxydation du monoxyde de carbone, SnO_2 montre lui-même une bonne activité catalytique [132, 162, 163]. Cette réaction suit le mécanisme de Mars-van Krevelen : le CO adsorbé à la surface de SnO_2 est oxydé par un atome d'oxygène provenant de la maille de SnO_2. SnO_2 est ensuite ré-oxydé par l'oxygène gazeux. Ce mécanisme est rendu possible grâce au double degré d'oxydation possible de l'étain (Sn(IV) et Sn(II)).

L'activité catalytique ainsi que la sélectivité de SnO_2 peuvent être améliorées par l'incorporation d'un autre élément. Par exemple l'ajout d'antimoine [164-166], ou de vanadium [167, 168] permet de partiellement oxyder des hydrocarbures. Le dopant va modifier l'état de surface pour permettre à l'hydrocarbure d'être adsorbé à la surface de l'oxyde. Un électron est transféré du couple redox de l'hydrocarbure à l'oxyde. Cet échange est possible uniquement si la plus haute orbitale moléculaire occupée de l'hydrocarbure est au-dessus du niveau le plus bas de la bande de conduction de l'oxyde. L'extraction de cet électron sera possible uniquement si la plus basse orbitale moléculaire inoccupée de l'oxygène est localisée sous le niveau le plus haut de la bande de valence [169], voir **Figure 27**.

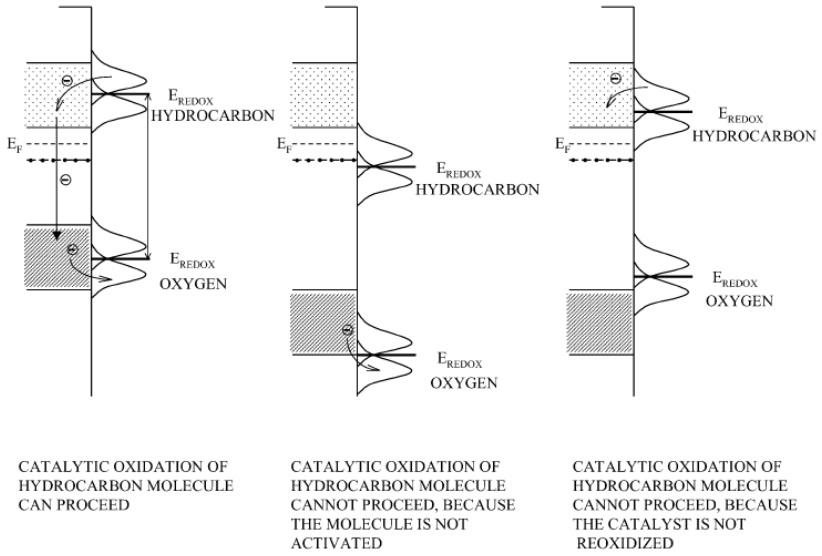


Figure 27: Schéma du transfert d'électrons entre l'adsorbat et l'oxyde durant le mécanisme d'oxydation catalytique hétérogène [169]

IV.2.4. Application comme capteur de gaz

Les capteurs de gaz sont constitués de matériaux dont certaines de leurs propriétés, généralement leur conductivité, peuvent être modifiées au contact de gaz. Les matériaux les plus utilisés pour ce type d'application sont ZnO et SnO_2 et font partie de la catégorie des capteurs de surface [170-173]. SnO_2 a par ailleurs montré une bonne efficacité de détection de gaz réducteurs tel que CO, H_2, NO_2…

Ce sont les mécanismes de chimisorption qui provoquent une réponse du capteur au contact du gaz adsorbé. Lorsque les molécules de gaz sont adsorbées à la surface de l'élément sensible chauffé à une température déterminée en fonction du gaz cible, il s'établit un équilibre thermodynamique entre les ions du réseau de l'oxyde, les défauts et le gaz [174]. La réaction d'oxydo-réduction entre le couple Sn(IV)/Sn(II) et la molécule chimisorbée provoque une évolution de la concentration en défauts et par conséquent une évolution de la concentration en porteurs de charge à la surface de SnO_2 et donc un champ électrique apparait [175]. Une courbure des bandes de valence et de conduction de SnO_2 se produit alors, voir **Figure 28**. Cette courbure de bande va avoir pour conséquence de modifier la conductivité à la surface de l'oxyde. C'est ce changement de conductivité qui sera mesuré et utilisé comme signal pour les dispositifs de capteurs de gaz.

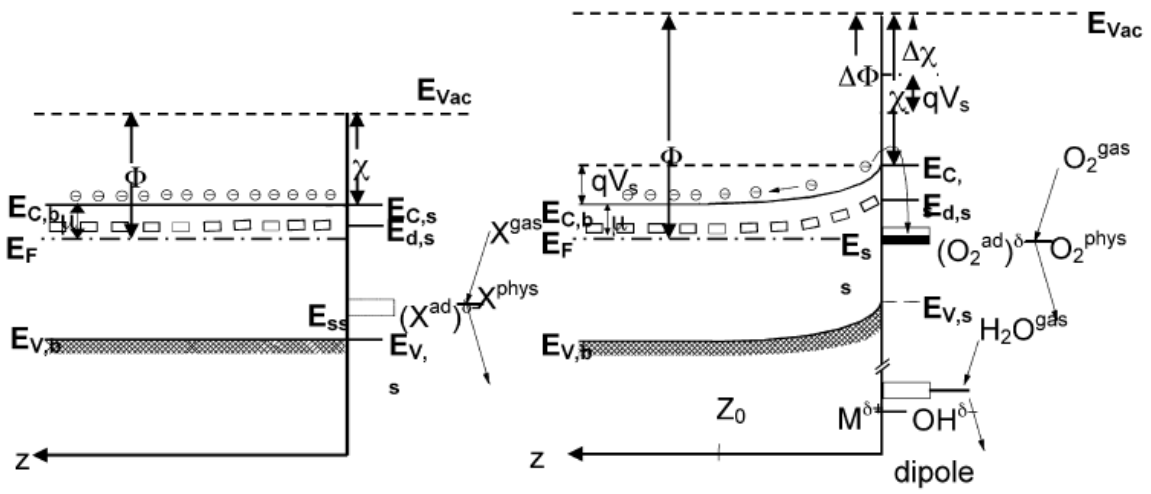


Figure 28: Représentation schématique de la structure de bande de (a) un semi-conducteur de type n à bandes plates et (b) de la courbure des bandes résultantes de l'adsorption d'une molécule sur le semi-conducteur de type n [175]

Il est à noter que comme lors de la catalyse hétérogène, le transfert d'électrons ne peut se produire qu'à certaines conditions ; les électrons de la surface peuvent être transférés à la molécule adsorbée si la plus basse orbitale moléculaire inoccupée du composé adsorbé est située sous le niveau de Fermi du solide (niveaux accepteurs) et vice-versa les électrons sont donnés au solide si la plus haute orbitale occupée de l'adsorbat se situe au-dessus du niveau de Fermi du solide (niveaux donneurs).

L'ajout d'un autre élément peut parfois améliorer la sensibilité du capteur pour certains gaz. Par exemple l'ajout de clusters de Pd ou Pt dispersés à la surface de l'oxyde permet d'améliorer la sensibilité et la détection de CO et CH_4 [172, 176]. Deux mécanismes permettant une amélioration de la sensibilité ont été mis en avant (i) une sensibilisation catalytique (comme c'est le cas pour Pd et Pt) où ce sont les produits de la réaction entre le gaz et le cluster qui sont détectés par l'oxyde et (ii) une sensibilisation électronique (comme c'est la cas avec Ag) qui se produit lorsque l'élément ajouté interagit avec l'oxyde comme accepteur ou donneur d'électron [177].

IV.2.5. Conclusion

L'étude des applications relatives au dioxyde d'étain permet de mettre en évidence les propriétés remarquables de ce matériau pouvant être bénéfiques pour l'utilisation de celui-ci comme support de catalyseur cathodique des PEMFCs. L'utilisation comme oxyde transparent conducteur a permis de montrer que bien que SnO_2 soit un semi-conducteur, de fortes conductivités électroniques peuvent être obtenues par l'augmentation de la concentration de défauts intrinsèques ou la création de défauts extrinsèques. Cette

propriété est d'une importance capitale pour pouvoir acheminer les électrons, jusqu'aux différents sites actifs du platine présents sur la cathode.

Les applications comme capteur de gaz et matériau pour la catalyse hétérogène ont montré que par sa structure électronique semi-conductrice, la création aisée de lacunes en oxygène et les deux degrés d'oxydation possibles de Sn (+II et +IV), le matériau SnO_2 peut efficacement oxyder le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone. Or le monoxyde de carbone est connu pour avoir la faculté de se fixer sur les sites actifs du platine. Cela explique les fortes intolérances au CO observées lorsque le Pt est dispersé sur du noir de carbone. Le remplacement de ce support par du SnO_2 permet donc, comme il a été montré dans la partie III.2. *SnO2 comme support de catalyseur pour PEMFC* du chapitre 1, une meilleure tolérance au CO (se trouvant souvent dans les gaz de reformage lors de la production d'hydrogène) et pouvant se retrouver à la cathode en traversant la membrane.

IV.3. AEROGELS DE SnO_2

Comme vu précédemment, le dioxyde d'étain utilisé comme support de catalyseur a de nombreux avantages. Pour améliorer les activités catalytiques des électrocatalyseurs résultants, qui restent généralement très faibles, on se propose d'étudier la formation d'aérogels de SnO_2. Comme nous le verrons par la suite, les aérogels permettent entre autres de bénéficier de grandes surfaces spécifiques avec des tailles de pore qui peuvent être ajustées et contrôlées. Dans cette partie les étapes et les mécanismes réactionnels nécessaires à la formation d'aérogels de SnO_2 seront présentés, puis les propriétés résultantes de cette forme seront mises en avant au travers d'un état de l'art sur les aérogels de SnO_2 déjà synthétisés et décrits dans la littérature.

Il est à noter que ce travail sur ces aérogels pourrait aussi être utilisé pour améliorer les performances des applications de SnO_2, et plus particulièrement celles résultantes des propriétés de surface (catalyse hétérogène, détection de gaz et batteries Li-ion).

IV.3.1. SYNTHESE DE DIOXYDE D'ETAIN PAR VOIE SOL-GEL [178, 179]

Dans la littérature, plusieurs précurseurs ont été utilisés avec succès pour la synthèse sol-gel de SnO_2 : (i) $SnCl_4$. $5H_2O$ [173, 180-183] (ii) $SnCl_4$ anhydre [173] (iii) $SnCl_2$. $2H_2O$ [184-188] (iv) Sn granulé [171, 189], (v) $Sn(OBu)_4$ [190] (vi) $Sn(OiPr)_4$ [171, 191-195]. Il a été montré que les ions chlorures peuvent bloquer les sites d'adsorption de l'oxygène à la surface du platine et ainsi inhiber considérablement l'activité catalytique pour la réaction de réduction de l'oxygène de l'électrode [17]. De plus la synthèse sol-gel à partir de chlorure est difficile à

controler, ce qui peut induire des problèmes de reproductibilité. Pour notre étude, nous avons donc décidé de ne pas utiliser des précurseurs chlorés, mais de se concentrer particulièrement sur les alcoxydes métalliques pour la synthèse de SnO_2 par voie sol-gel.

Le terme sol-gel est l'abréviation de « solution-gélification ». Un sol est une dispersion colloïdale d'oligomères possédant un diamètre de quelques nanomètres pouvant se former après l'ajout d'eau, en milieu acide ou basique, à, dans notre cas, un alcoxyde métallique. Par le biais de diverses réactions chimiques telles que l'hydrolyse, la condensation et la polymérisation, ce sol peut ensuite évoluer pour former un gel, constitué de particules s'organisant en un réseau tridimensionnel et emprisonnant le solvant. Ces réactions se font généralement à température ambiante, d'où le terme souvent employé de « chimie douce ».

Le mécanisme de la transformation d'un alcoxyde en un gel d'oxyde métallique peut être décomposé en deux étapes, (i) l'hydrolyse de l'alcoxyde (l'activation du précurseur) et (ii) la condensation et la polymérisation (croissance des chaines).

IV.3.1.1. HYDROLYSE / CONDENSATION / VIEILLISSEMENT

Le pH du milieu (acide ou basique) détermine le mécanisme de croissance du réseau inorganique. En catalyse acide les réactions d'hydrolyse s'effectuent selon le mécanisme présenté à la **Figure 29**. L'acide permet la protonation d'un groupement alcoxyde, qui devient alors un meilleur groupe partant. Cependant, l'intermédiaire réactionnel étant chargé positivement, plus les groupements alcoxydes sont remplacés par des groupements hydroxydes (plus électronégatifs), moins l'intermédiaire devient stable. Cela implique une diminution de la cinétique d'hydrolyse avec le nombre de groupements hydroxydes. La catalyse acide favorise donc les réactions de condensation en bout de chaine conduisant à des polymères faiblement réticulés.

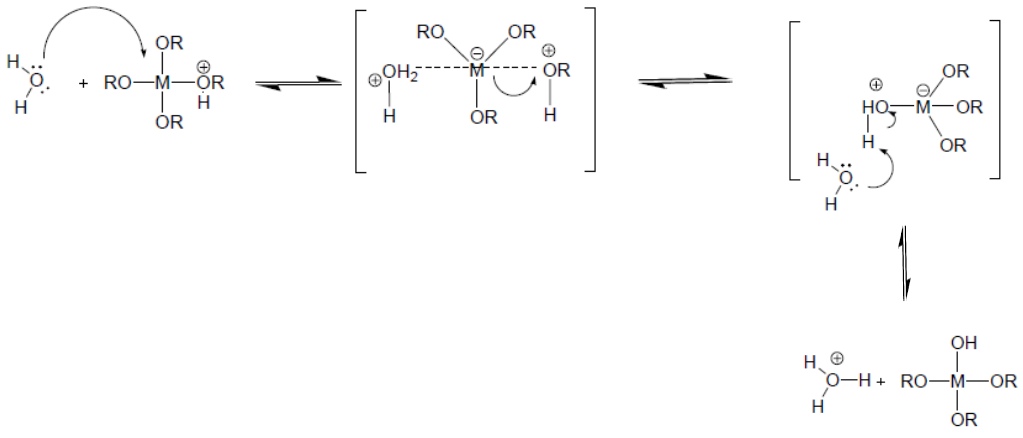


Figure 29: Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes en milieu acide [178]

Dans le cas de la catalyse basique, c'est l'ion hydroxyde, plus nucléophile que l'eau, qui attaque directement le centre métallique, voir **Figure 30**. Au contraire de la catalyse acide, l'intermédiaire réactionnel est cette fois chargé négativement, et donc plus stable avec l'ajout de groupements hydroxydes. Cela implique que les cinétiques des réactions d'hydrolyse successives augmenteront avec le nombre de groupements hydroxydes. La catalyse basique favorise donc la formation de polymères fortement ramifiés.

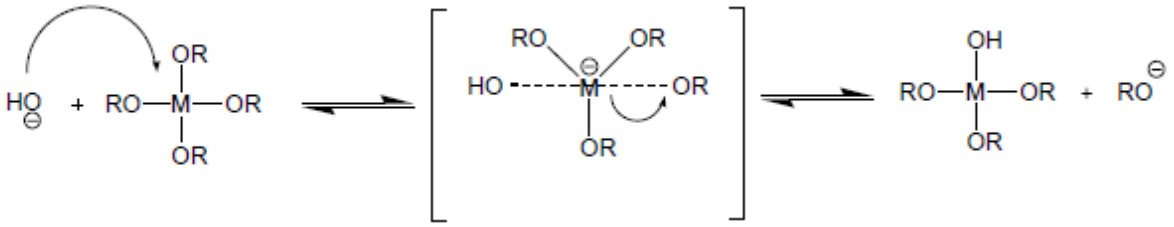


Figure 30: Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes en milieu basique [178]

Après la réaction d'hydrolyse, des réactions de condensation prennent place par l'intermédiaire du groupement hydroxyde, plus électronégatif que l'alcoxyde, qui va attaquer une autre molécule de précurseur et ainsi former des ponts métalloxanes (M-O-M). Deux réactions de mécanismes similaires sont alors possibles (i) l'alcoxolation et (ii) l'oxolation, voir **Figure 31**, avec la formation d'un alcool pour le premier et la formation d'une molécule d'eau pour le second. La succession de ces réactions va former des chaînes de plus en plus longues, dont la taille varie selon les cinétiques de polymérisation et de dépolymérisation.

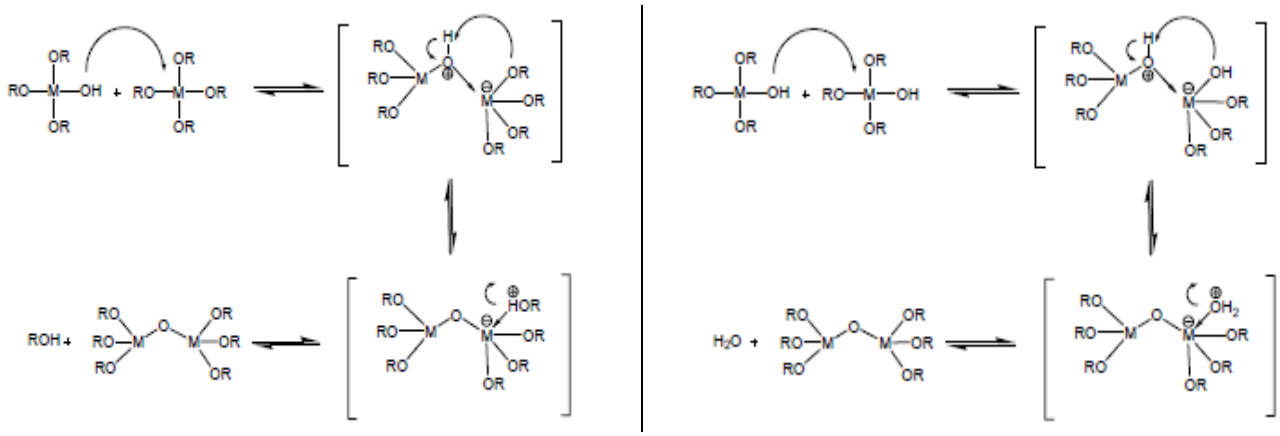


Figure 31: Mécanismes réactionnels de l'alcoxolation (gauche) et l'oxolation (droite) [178]

Après la transition sol-gel, le gel contient encore des groupes M-OH voisins qui peuvent condenser entre eux. La formation de ces nouveaux ponts métalloxanes provoque une réticulation du gel et une contraction du réseau solide qui va expulser le solvant. C'est la synérèse. La distribution de tailles de pores, la surface spécifique ainsi que la perméabilité des gels sont ainsi modifiées.

De plus des mécanismes de dissolution-reprécipitation ont aussi lieu lors du vieillissement du gel. On peut citer des phénomènes de dissolution de la surface des particules et leur reprécipitation au niveau des jonctions interparticulaires, ou encore, la dissolution des particules de petites tailles et leur reprécipitation à la surface de plus grosses, ou comme nous l'avons vu précédemment dans le cas des nanoparticules de platine, cf *Migration et coalescence des nanoparticules de platine*, le mûrissement d'Ostwald.

L'association de ces deux mécanismes de dissolution-reprécipitation engendre un décalage de la distribution de taille de pores vers les plus grands pores et induit ainsi une augmentation de la dimension caractéristique du réseau poreux et de sa perméabilité. Parallèlement, ces mécanismes conduisent à une réduction de la surface spécifique des gels.

IV.3.1.2. Influence des parametres de synthese

Lors d'une synthèse sol-gel, trois cinétiques de réaction sont à considérer ; (i) la vitesse d'hydrolyse, (ii) la vitesse des réactions de condensation et (iii) la vitesse de dépolymérisation. En fonction des paramètres de synthèse, ces cinétiques pourront varier et ainsi modifier les temps de gélification, mais aussi la morphologie du gel. En augmentant le ratio atomique H_2O/M il a été montré que, dans le cas de l'utilisation de TEOS comme précurseur, les temps de gélification diminuaient jusqu'à une certaine limite, puis augmentaient passée cette limite [178]. Les cinétiques de réaction peuvent aussi être abaissées en diluant la solution et donc en augmentant le ratio atomique Solvant/M. De plus le type de solvant joue aussi un rôle important. Un solvant protique est un solvant qui est susceptible de donner un proton et donc de diminuer les temps de gélification au contraire d'un solvant aprotique.

Bien évidemment, le précurseur de départ, et donc la nature du groupement alcoxyde joue aussi un rôle fondamental sur les temps de gélification et la morphologie du gel. Les alkyls étant des donneurs d'électrons, un alcool tertiaire sera un meilleur groupe partant qu'un alcool secondaire, lui-même meilleur groupe partant qu'un alcool primaire. De plus il a été montré que l'ajout d'agents de chelation tels que l'acide acétique ou l'acétylacétone, modifiait la sphère de coordination du métal et ainsi les mécanismes d'hydrolyse/condensation [179, 196-198].

IV.3.1.3. Le séchage des gels

Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents à partir d'un même gel, voir **Figure 32**.

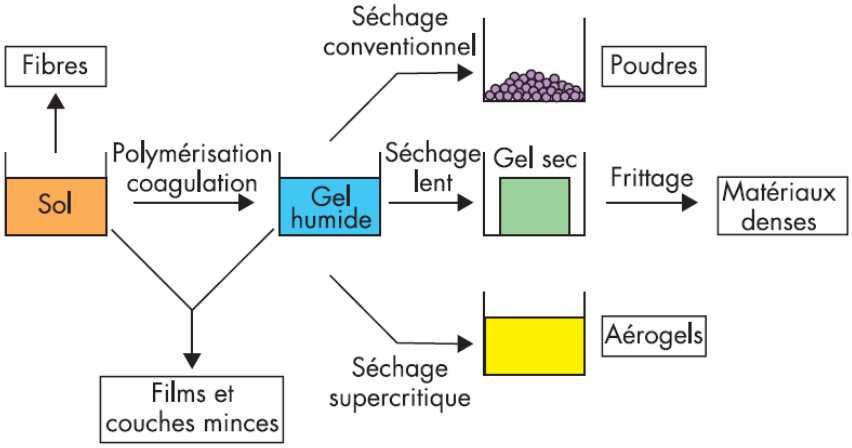


Figure 32: Représentation schématique des différents types de séchage des gels [199]

L'élimination du solvant lors d'une évaporation classique conduit à une densification et même à une fissuration du matériau notamment à cause de l'apparition de fortes tensions capillaires au sein des pores résultants de la présence d'une interface liquide-gaz. Un xérogel est alors formé.

Pour éviter ces contractions des gels, Kistler et al. ont été les premiers à introduire le séchage supercritique [200]. Au contraire d'un séchage évaporatif classique, ce type de séchage conduit à la formation d'un matériau, ayant subi très peu, voire aucune densification. La morphologie du gel est alors préservée et un matériau très poreux et de grande surface spécifique peut être obtenu, ce qui représente un avantage certain en vue de l'application. Ce matériau est appelé aérogel.

L'une des possibilités pour former un aérogel est donc d'effectuer un échange entre le solvant présent au sein du gel et un fluide en condition supercritique. Pour cela, le CO_2 est largement utilisé en raison de ses conditions supercritiques relativement faciles à atteindre (T = 31°C, P = 73.8 bar), voir **Figure 33**. A titre de comparaison, l'eau atteint son état supercritique pour T = 374°C et P = 220 bar. Pour un séchage efficace, le solvant doit être miscible avec le CO_2 en conditions supercritiques.

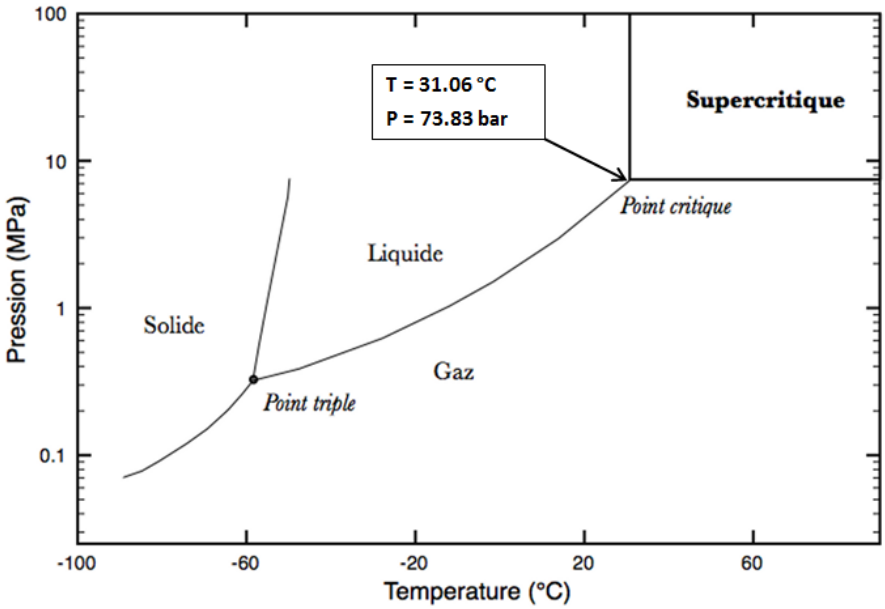


Figure 33: Diagramme de phase du dioxyde de carbone

IV.3.2. Proprietes des aerogels / xerogels de SnO_2

Dans la littérature, peu d'études font état de la synthèse d'aérogels de dioxyde d'étain. Il est assez difficile de comparer l'influence des méthodes de synthèse car d'une étude à l'autre les aérogels n'ont été calcinés ni aux mêmes températures, ni avec les mêmes durées. De hautes surfaces spécifiques ont tout de même été reportées pour des aérogels de SnO_2 non dopés et non calcinés avec des valeurs atteignant 290 $m^2 . g^{-1}$ [182], ou encore 357 $m^2 . g^{-1}$ comprenant des pores de diamètre 11.7 nm [190]. Des aérogels de SnO_2 calcinés à 500 °C pendant 2h, possédant des surfaces spécifiques de 209 $m^2 . g^{-1}$ et des tailles de pores de 3.7 nm, ont aussi été préparés [201]. Harreld et al. ont étudié l'influence de la température de calcination d'aérogels obtenus à partir du mélange de deux précurseurs d'étain, un halogénure et un alcoxyde [160]. Les auteurs observent une chute des surfaces spécifiques avec l'augmentation de la température de calcination et des valeurs passant de 290 $m^2 . g^{-1}$ pour T = 150 °C à 40 $m^2 . g^{-1}$ pour T = 600 °C. Il est à noter que ces matériaux possèdent tous des tailles de pores de plus de 150 nm, et ne peuvent rigoureusement pas être considéré comme des aérogels.

Baena at al. ont aussi étudié l'influence de la température de calcination mais aussi celle du dopage au Sb sur la morphologie des aérogels [147]. Il en ressort une nouvelle fois que les conditions de calcination ont une grande influence sur les surfaces spécifiques, et particulièrement pour les aérogels non dopés. La surface spécifique passe en effet de 206 $m^2 . g^{-1}$ pour une calcination à 450 °C pendant 30 min à seulement 14 $m^2 . g^{-1}$ pour une

calcination à 800 °C pendant 6h. Les tailles de pores du matériau sont peu influencées par la température de calcination et restent proche de 15 nm après calcination. Il semble que les mécanismes provocant cette nette diminution des surfaces spécifiques soient différents pour les aérogels dopés au Sb. Dans les mêmes conditions de calcination que précédemment, l'aérogel SnO_2: Sb (15 %at.) passe en effet de 103 $m^2.g^{-1}$ à 30 $m^2.g^{-1}$, ce qui constitue une chute beaucoup moins drastique que pour les aérogels purs. Concernant les tailles de pores de ce matériau, celles-ci ne varient quasiment pas avec la calcination et gardent pour valeur environ 16 nm. De plus les auteurs ont montré que la taille des particules était plus petite pour les aérogels dopés comparé aux aérogels purs.

Wang et al. ont quant à eux étudié les phénomènes de compression des gels SnO_2 pendant le lavage et l'échange entre l'eau et le solvant (étape 1) et pendant le séchage au CO_2 supercritique (étape 2) en basant leurs interprétations sur la théorie DLVO (du nom de ses inventeur ; Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek), permettant de décrire quantitativement les phénomènes d'agrégation d'une dispersion colloïdale [182]. Durant l'étape 1, le taux de compression dépend directement de l'état de surface des particules et de leur potentiel de surface. La stabilité de la structure des gels de ce genre est connue pour dépendre largement des forces de répulsion électrostatique agissant entre particules et de la capacité du solvant à « neutraliser » les charges de surface, tel que OH^-. En particulier, plus le pH est éloigné du point isoélectrique des particules, plus le potentiel zêta sera élevé. Durant l'étape 2, lors du remplacement du solvant par le CO_2 des phénomènes de contraction peuvent aussi intervenir. Le CO_2 étant non polaire, il n'aura que très peu d'affinité avec les charges de surface. Si le solvant initial est polaire, plus la concentration en CO_2 augmente, moins les charges de surface des particules seront facilement neutralisées. L'énergie d'interface liquide/solide va alors augmenter. Le gel aura alors tendance à expédier vers l'extérieur la phase liquide et des compressions osmotiques apparaitront.

VI. CONCLUSION

Nous avons vu dans ce chapitre que pour rendre la pile à combustible de type PEM économiquement viable deux améliorations technologiques majeures doivent être apportées au niveau des assemblages membrane-électrodes : réduire la quantité de platine et augmenter la durabilité.

Les pertes de performance au cours du temps sont principalement observées à la cathode. Elles sont en grande partie dues à des phénomènes de corrosion du support de catalyseur en noir de carbone, de dissolution du platine et de migration et de coalescence des nanoparticules de platine. Ces différents phénomènes peuvent avoir des influences diverses selon le mode de fonctionnement de la PEMFC. Lors de conditions de fonctionnement anormales, où des zones anodiques sont appauvries en combustible, un courant inverse peut se former. Ceci est fréquemment le cas pour les applications transport avec en particulier la répétition de cycles de démarrage / arrêt. Ce courant inverse va avoir pour conséquence directe d'augmenter le potentiel à la cathode jusqu'à 1.44 V vs. ENH, ce qui est largement supérieur à sa valeur en circuit ouvert. A cette tension les cinétiques de corrosion du carbone deviennent très rapides, ce qui impacte négativement les performances de la PEMFC.

Pour augmenter la durabilité des PEMFC, une solution est de modifier certaines propriétés physico-chimiques du support de catalyseur. Pour cela l'étude menée au cours de cette thèse avait pour objectif de modifier la nature chimique du support, et de remplacer le carbone par du dioxyde d'étain. Cet oxyde métallique étant thermodynamiquement stable dans les conditions de fonctionnement des PEMFCs, même aux potentiels élevés, la durabilité sera en théorie améliorée.

Le dioxyde d'étain possède de fortes interactions avec le platine, phénomène connu sous le nom de « Strong Metal Support Interaction » (SMSI). Ces fortes interactions peuvent avoir un effet bénéfique sur les taux de dissolution et de migration du platine. Enfin, toujours lié au phénomène SMSI, les électrocatalyseurs Pt/SnO_2 ont parfois montré des activités catalytiques massiques pour la réaction de réduction de l'oxygène supérieures à celles obtenues pour les électrocatalyseurs Pt/C. Ce dernier point, s'il se vérifie, permettrait de diminuer la charge en platine au sein des AMEs.

Cependant pour être un support de catalyseur efficace, le matériau devra permettre une accessibilité maximale des nanoparticules de platine à la fois à l'oxygène, aux électrons et aux protons ainsi qu'une bonne évacuation de l'eau produite. La forme aérogel peut

permettre l'obtention de matériaux composés d'agrégats de nanoparticules possédant des surfaces spécifiques élevées avec des distributions de tailles de pore pouvant être ajustées en jouant sur les paramètres sol-gel lors de la synthèse du dioxyde d'étain. Cette morphologie serait alors particulièrement adaptée pour favoriser le transport des fluides (oxygène et eau) ainsi qu'une bonne distribution de l'ionomère, nécessaire pour permettre le transport des protons. Le dioxyde d'étain étant un semi-conducteur, sa conductivité électronique doit être améliorée. Une solution pour cela est le dopage par un élément hypervalent. Trois dopants ont été utilisés dans cette étude, à savoir Nb^{5+}, Sb^{5+} et Ta^{5+}.

CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES

Ce chapitre présente les moyens mis en place pour tester les performances et la durabilité d'électrocatalyseurs à base de dioxyde d'étain en conditions de fonctionnement quasi-réelles d'une PEMFC.

Dans cette étude des gels SnO_2 purs et dopés ont été synthétisés par voie sol-gel en milieu acide à partir d'alcoxydes métalliques en suivant un protocole que nous détaillerons au Chapitre 3. Ces gels ont ensuite été séchés au CO_2 en condition supercritique pour former des aérogels. Des nanoparticules de platine ont été déposées sur les supports selon différentes méthodes pour former l'électrocatalyseur. Ces méthodes de dépôt sont décrites au Chapitre 4.

Dans ce chapitre, les moyens de caractérisation des propriétés physico-chimiques des aérogels et des électrocatalyseurs sont présentés.

Une encre catalytique a été formulée avec les électrocatalyseurs résultants les plus adaptés. Ceux-ci ont ainsi pu être testés sur électrode à disque tournant (RDE, pour Rotating Disk Electrode).

Les électrocatalyseurs possédant les meilleures activités catalytiques pour la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) ont été utilisés comme matériaux d'électrode pour des tests en pile.

La cathode a été élaborée par spray de l'encre catalytique sur la couche microporeuse de la couche de diffusion. Des assemblages membrane-électrodes (AMEs) sont ensuite formés par pressage avec une membrane et une anode commerciale de référence. Ces moyens sont décrits au *Chapitre 5*. Les performances électrochimiques en début de vie, ou *bot* (beginning of test), directement liées aux propriétés physico-chimiques du support de catalyseur ont été mesurées sur banc de test monocellule. Des cycles de vieillissement accéléré ont ensuite été appliqués aux AMEs pour déterminer leur durabilité, et en particulier la résistance à la corrosion du SnO_2.

Ces différentes étapes sont représentées sur la **Figure 34**.

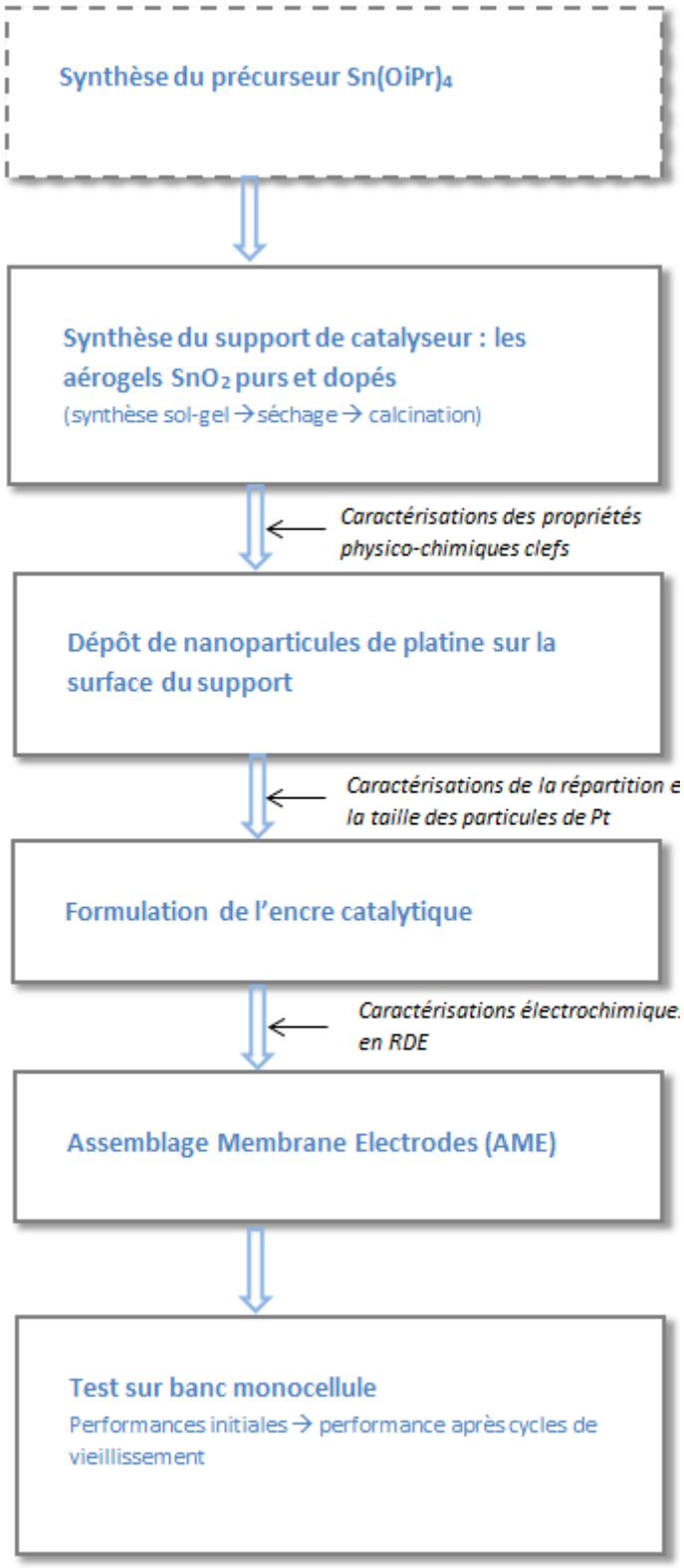


Figure 34: Etapes chronologiques de l'étude

I. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

Les méthodes de caractérisation des propriétés physico-chimiques des matériaux sont présentées dans cette section. La structure cristalline des aérogels de dioxyde d'étain ainsi que celle des nanoparticules de platine déposées sur leur surface a été caractérisée par diffraction des rayons X. La morphologie des aérogels a été visualisée par microscopie électronique à balayage (MEB) et analysée par sorption d'azote. La microscopie électronique à balayage est peu adaptée pour visualiser des nanoparticules de diamètre de 3 à 4 nm. Des analyses de microscopie électronique en transmission ont alors été réalisées sur les électrocatalyseurs.

Des mesures de composition chimique semi-quantitatives ont été réalisées par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) et par spectroscopie photoélectronique X (XPS) pour avoir des informations sur la teneur en dopant ainsi que sa répartition au sein de la matrice SnO_2. Pour les électrocatalyseurs, les chargements en platine a été quantifiés par spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

Enfin les mesures de conductivité électronique ont été réalisées par spectroscopie d'impédance et par mesure de la tension sous courant à l'aide d'une cellule dédiée mise en place dans cette étude que nous détaillerons par la suite.

I.1. STRUCTURE ET MORPHOLOGIE

I.1.1. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

Les mesures de diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées en utilisant un diffractomètre pro X'Pert, Philips (Cu Ka de λ = 1,5405 Å). Le diffractomètre a été exploité à 45 kV et 30 mA. Les données ont été recueillies avec un pas de 0,05 ° sur un intervalle de 20 ° à 90 ° en mode 2-θ avec un compteur de pixels.

I.1.2. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

La morphologie des aérogels a été visualisée par Microscope Electronique à Balayage (MEB) en utilisant un modèle Supra 40 de la marque ZEISS, avec une colonne Gemini fonctionnant à 3,00 kV. Les poudres d'oxyde sont déposées sur des bandes de carbone adhésives conductrices. Les oxydes n'étant pas suffisamment conducteurs, ils ont été revêtus d'une couche de platine d'une épaisseur de quelques nm, déposée en utilisant un quorum (Q150T), pour éviter les effets de charges.

I.1.3. SORPTION D'AZOTE

Pour obtenir des données complémentaires chiffrées sur les morphologies, des analyses de sorption d'azote ont été effectuées (Micromeritics ASAP 2020). Les échantillons ont d'abord été dégazés pendant 120 min à une température de 100 ° C et une pression de 10 µmHg. Les surfaces spécifiques ont été calculées sur la base du modèle BET (du nom de ses inventeurs Brunauer, Emmett et Teller). Ce modèle est une extension de la théorie de Langmuir. Les distributions de tailles de pores ont été calculées en appliquant la méthode Barrett-Joyner-Halenda (BJH) à la partie des isothermes correspondant à la désorption. Les volumes microporeux ont été évalués à partir de la construction t-plot en utilisant la corrélation de Harkins-Jura.

En ce qui concerne la détermination de la distribution de la taille des pores à l'aide de cette technique, nous avons supposé que les échantillons étaient suffisamment résistants mécaniquement après calcination pour résister aux tensions exercées au cours de l'analyse.

I.1.4. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)

Les électrocatalyseurs ont été observés par microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM, High Resolution Transmission Electronic Microscopy) ou avec le mode HAADF / STEM (High-angular dark field scanning TEM) à l'aide d'un microscope FEI-Tecnai Osiris fonctionnant à 200 kV et équipés d'un système Super-X (4 détecteurs au silicium Drift) optimisé pour des hautes vitesses de mesure X-EDS. La poudre a été dispersée dans de l'isopropanol et une goutte a été déposée sur une grille de *lacey MET*.

Ces mesures ont toute été réalisées au CEA/Liten de Grenoble.

I.2. COMPOSITION CHIMIQUE

I.2.1. EDX / XPS

La composition chimique en volume a été analysée par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) en utilisant un microscope électronique à balayage Philips XL30 fonctionnant à 15 kV.

La composition chimique de surface a été analysée par spectroscopie photoélectronique X (XPS) en utilisant un système Thermo Scientific K-alpha. Le spectromètre est équipé d'une source monochromatique AlKα et une énergie *flood-gun* faible pour la compensation de charge. La taille du spot ellipsoïde est d'environ 350 µm x 700 µm.

I.2.2. Spectrometrie d'absorption atomique (SAA)

Afin d'obtenir la charge en platine réelle dans nos électrocatalyseurs, des mesures de spectrométrie d'absorption atomique (SAA) ont été effectuées. Les électrocatalyseurs ont été préalablement plongés dans de l'eau régale pendant 20 heures pour dissoudre le platine. Une centrifugation a alors été effectuée pour séparer le support, non dissout, et la solution de Pt a été recueillie. Cette solution a été injectée dans l'appareillage (Perkin Elmer) avec un mélange air/acétylène. La charge en Pt a été calculée en se basant sur une courbe d'étalonnage obtenue préalablement par l'intermédiaire de solutions de platine étalons.

Ces mesures ont été réalisées au Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) de Grenoble.

I.3. Conductivite electronique

I.3.1. Spectroscopie d'impedance-Xerogels

Pour les analyses de spectroscopie d'impédance, un potentiostat biologic-HCP803 a permis d'appliquer à la fois un courant continu et un courant alternatif avec des fréquences allant de 100 Hz à 1 MHz, un potentiel de 200 mV et une amplitude de 100 mV.

La cellule de mesure est constituée de deux électrodes de surface 0.0346 cm², voir **Figure 35**.

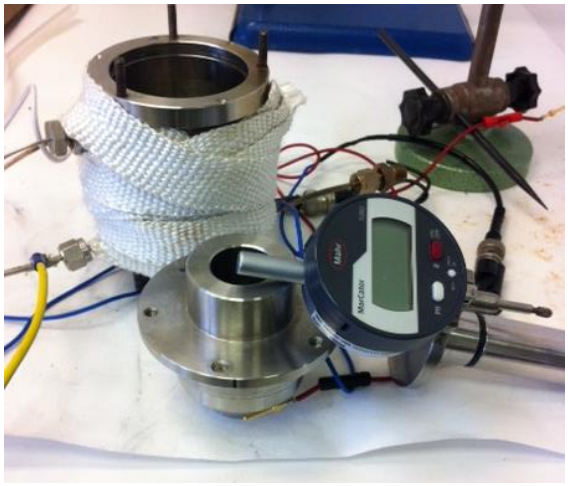


Figure 35: Cellule de mesure pour les analyses de spectroscopie d'impédance

I.3.2. Mesure de tension sous courant - Cellule dediee

La réalisation de pastilles étant difficile, voire impossible sans l'ajout d'agent démoulant, pour les échantillons aérogels de SnO_2, une cellule de mesure de conductivité « maison » a été utilisée. Celle-ci est constituée de deux électrodes en cuivre de surface 0,785 cm² entourées d'une bague en Téflon. Les échantillons ont été introduits entre ces deux électrodes (voir **Figure 36**). Un potentiostat biologic-HCP803 a été utilisé pour appliquer successivement un courant de 105 mA, -105 mA et 400 mA et la tension a été mesurée pour chaque courant. La cellule a été placée sous presse et les mesures ont été réalisées sous pression de 0 kg. cm^{-2}, 6,37 × 10^2 kg. cm^{-2} et 12,74 × 10^2 kg. cm^{-2} (en appliquant respectivement 0 kg, 500 kg et 1000 kg). Toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante.

La conductivité (σ) a été calculée en suivant la formule $\sigma = e / (R \times S_{electrode})$, où e est l'épaisseur de l'échantillon, R la résistance mesurée et $S_{electrode}$ la surface de l'électrode ($S_{électrode}$ = 0,785 cm²).

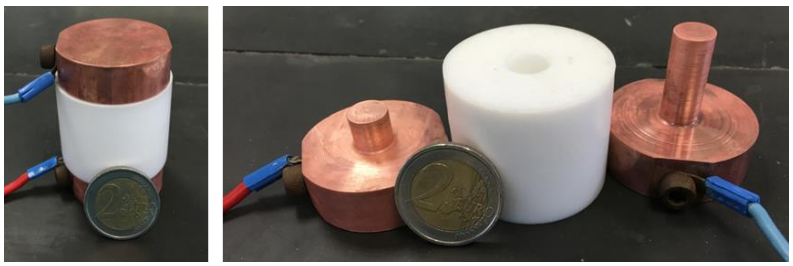


Figure 36: Photo de la cellule maison assemblée (gauche) et désassemblée (droite)

II. MESURES DES PERFORMANCES DES ELECTROCATALYSEURS

Dans le cadre de cette thèse, deux méthodes ont été utilisées pour caractériser les performances électrochimiques pour la réaction de réduction de l'oxygène de nos électrocatalyseurs à base de dioxyde d'étain : par électrode à disque tournant et sur banc de test monocellule.

Les mesures de surfaces spécifiques électrochimiques actives, notées S_{Pt}, et les activités catalytiques massiques ont dans un premier temps été mesurées sur électrode à disque tournant. Bien que n'ayant pas lieu dans les conditions de fonctionnement des PEMFC, cette première série d'analyse, ne nécessitant « que » 5 mg d'électrocatalyseur, permet de juger de l'efficacité des différents types de support de catalyseur utilisé ainsi que de la méthode de dépôt des nanoparticules de platine. Les électrocatalyseurs possédant les meilleures performances électrochimiques pour l'ORR ont été sélectionnées et ensuite analysés sur banc de test monocellule simulant les conditions de fonctionnement des PEMFCs.

II.1. ELECTRODE A DISQUE TOURNANT (RDE)

Des mesures électrochimiques ont été effectuées à l'aide d'une électrode à disque tournant (EDT), ou encore appelée RDE pour Rotating Disk Electrode, technique mise en place au laboratoire dans le cadre de cette thèse.

Des encres catalytiques ont alors été formulées comme suit. L'électrocatalyseur et le Nafion® ont été dispersés dans de l'eau (plus une petite quantité d'isopropanol dans le cas de Pt/C) et passés sous ultrasons (Elma S40, 140 W) jusqu'à l'obtention d'une encre catalytique homogène. Les encres catalytiques ont été formulées de sorte à obtenir toujours la même charge de Pt sur l'électrode de travail, 60 $\mu g_{Pt}. cm_{geom}^{-2}$. Les quantités de Nafion® ont été ajustées afin d'obtenir la même épaisseur de film sur le support (2 mg_{nafion} / $m_{support}^2$) quelle que soit sa surface spécifique.

II.1.1. PRESENTATION DU MONTAGE EXPERIMENTAL

Le montage RDE est représenté sur la **Figure 37.**

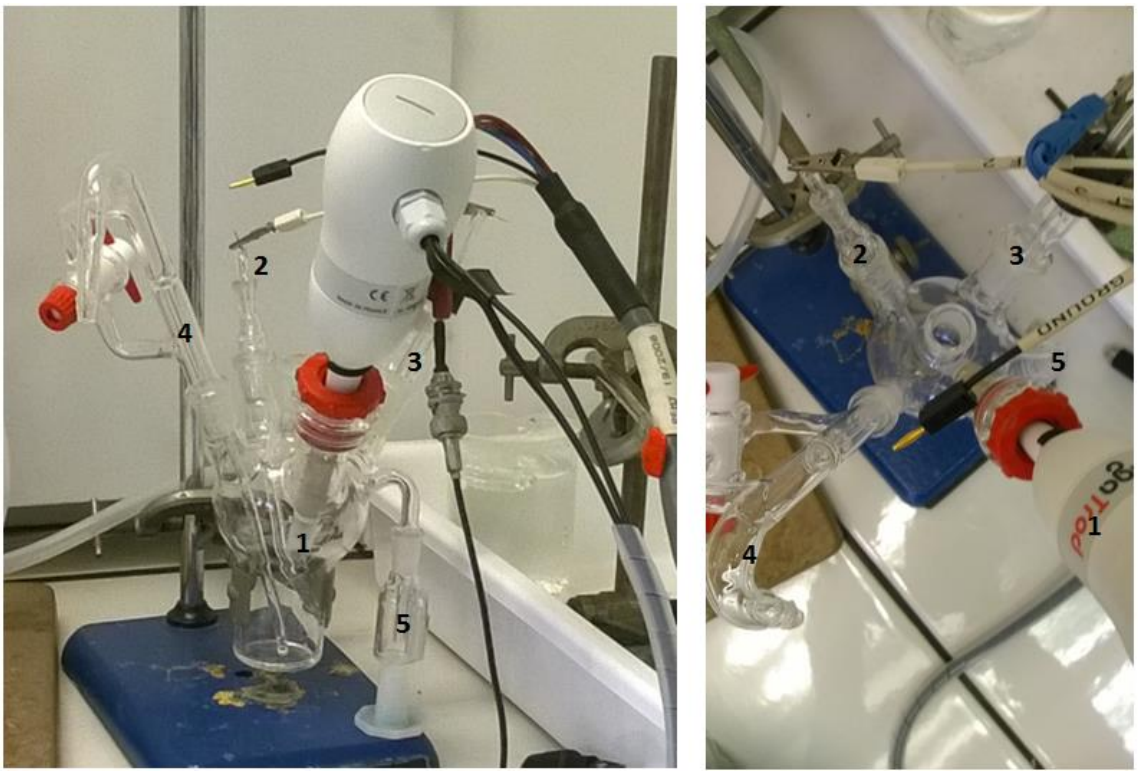


Figure 37: Photos du montage RDE

Les quatre électrodes qui constituent le montage sont :

- **(1)** Une électrode de travail (WE) à disque tournant. L'embout utilisé est du carbone vitreux (surface géométrique de 0.196 cm^2)
- **(2)** Une électrode de référence normale à hydrogène (ENH) munie d'une garde. La préparation de cette électrode est détaillée en ANNEXE 1*: Protocole de préparation de l'électrode de référence*
- **(3)** Une contre-électrode de platine (fil)

Ce montage comprend aussi une arrivée de gaz **(4)** réglée pour permettre aux gaz d'être injectés au sein de la cellule soit en bullage dans l'électrolyte, soit en balayage du ciel de la cellule, où le gaz arrive au-dessus de l'électrolyte pour ne pas perturber les mesures. Pour être sûr de toujours être en balayage, un bulleur **(5)** est ajouté au montage.

L'électrolyte est consitué d'une solution de H_2SO_4 à 0.1 M dans l'eau ultrapure, préparée par dillution de d'acide sulfurique ultrapur (96% %, VWR).

II.1.2. Protocole experimental

Avant chaque mesure, les électrodes de travail doivent être polies afin d'obtenir une surface parfaitement plane sans impuretés provenant de mesures antérieures. Pour cela, une pate diamantée de 1 µm est appliquée sur la surface des électrodes, des 8 sont alors tracés (10 fois) sur un tissus de polissage, puis l'électrode est tournée d'un quart de tour, jusqu'à faire un tour complet. Des lavages à l'acétone, à l'éthanol et enfin à l'eau sont réalisés. A chaque lavage, les électrodes sont passées sous ultrason (Elma S40, 140 W) pendant 15 min.

Toute la verrerie est laissée dans l'acide de Caro (voir Annexe 2 pour le protocole de synthèse), au moins 24 h. Les électrodes en Pt sont quant à elles plongées dans l'acide de Caro seulement 30 min (car le Pt dissocie l'acide de Caro). Cette durée est par ailleurs aussi suffisante pour les électrodes de travail en carbone. Tout le matériel est ensuite rincé à l'eau ultrapure 5 fois.

II.1.2.1. Preparation de l'electrode de travail

L'électrode de travail, constituée des électrocatalyseurs à caractériser, est préparée comme suit. 40 µL de l'encre catalytique préalablement formulée sont déposés avec soin sur partie en carbone vitreux de l'embout, voir **Figure 38**. Le tout est placé à l'étuve à 110 °C jusqu'à totale évaporation du solvant. Cette opération est réalisée une nouvelle fois de sorte à déposer un total de 80 µL d'encre catalytique.

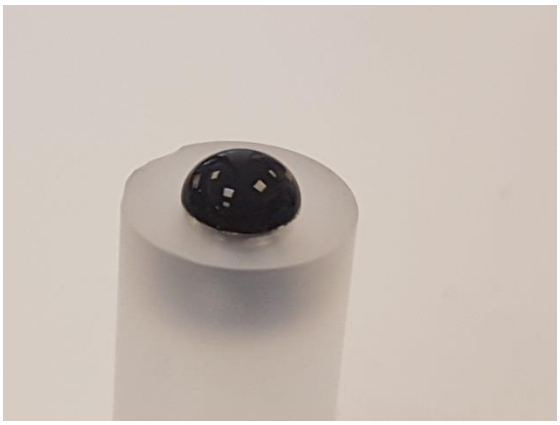


Figure 38: 40 µL d'encre catalytique déposé sur l'embout de l'électrode de travail.

Cette électrode est ensuite placée sur le support RDE relié avec un fil de platine pour assurer la conductivité électrique.

II.1.2.2. PREPARATION DE LA CELLULE

La cellule de RDE est remplie de l'électrolyte de sorte à ce que la moitié de l'embout en téflon de l'électrode de travail soit immergé et les électrodes (E_{ref}, CE, WE) sont branchées au potentiostat (biologic-HCP803). Un potentiel de 0.4 V vs. ENH (potentiel d'abandon) est appliqué entre chaque mesure.

II.1.2.3. MESURE DE LA SURFACE ELECTROCHIMIQUE ACTIVE (ECSA) - VOLTAMETRIES CYCLIQUES SOUS ARGON,

Pour ces mesures, un bullage à l'argon est préalablement effectué pendant 15 min pour saturer à l'Ar la solution d'électrolyte. Le flux d'argon est ensuite placé en balayage du ciel de la cellule et les voltammogrammes peuvent être enregistrés pour des potentiels balayant un intervalle compris entre 0.05 V et 1.23 V vs. ENH à une vitesse v_b = 100 mV. s^{-1}. 15 voltammogrammes sont réalisés à la suite.

II.1.2.4. MESURE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE POUR LA REACTION DE REDUCTION DE L'OXYGENE - VOLTAMETRIES CYCLIQUES SOUS OXYGENE

Pour ces mesures, un bullage à l'O_2 est préalablement effectué pendant 15 min pour saturer à l'O_2 la solution d'électrolyte. L'électrode de travail est soumise à une vitesse de rotation de 400 tours par minute et le flux d'O_2 est placé en balayage du ciel de la cellule. Le voltammogramme peut alors être enregistré pour des potentiels balayant un intervalle compris entre 1.05 V et 0.4 V vs. ENH à une vitesse de 5 mV. s^{-1}. Ce balayage est réalisé de nouveau deux fois pour conditionner l'électrode de travail. Les mesures peuvent alors être réalisées. Un voltammogramme est enregistré successivement à des vitesses de rotation de 400, 900, 1600 et 2500 tours par minute. Afin que l'électrolyte soit toujours saturé, un bullage en O_2 est réalisé pendant 60 secondes entre chaque voltammogramme.

II.1.3. EXPLOITATION DES RESULTATS

Les analyses RDE permettent de calculer, entre autre, deux grandeurs représentatives des performances électrochimiques des électrocatlyseurs. Comme nous le décrirons en détail dans la partie qui suit, les surfaces électrochimiques actives et les activités catalytiques massiques pour l'ORR sont calculées à partir des courbes de voltamétrie cyclique obtenues respectivement sous argon et sous oxygène.

II.1.3.1 Calcul de la surface specifique du platine (S_{PT})

La **Figure 39** réprésente une courbe de voltammétrie cyclique enregistrée sous argon pour un électrocatalyseur de référence, Pt/HSAC (référence TEC10E40E de la société TANAKA). Ce type de courbe permet de faire la distinction entre les réactions induites par le balayage de potentiel positif et celles induites par le balayage de potentiel négatif. Pour les réactions réversibles, les mêmes pics, de sens opposé et légèrement décalés, seront observés des deux côtés.

Lors du passage en balayage de potentiels positif les courbes de voltammétrie cyclique comportent une région correspondant à la désorption des hydrogènes, noté H_{upd} (UPD pour underpotential desorption), entre 0,05 V et 0,40 V vs. ENH. Markovic´ et al. ont étudié la relation entre l'orientation des plans cristallins du platine et la position des pics correspondant à la désorption des H_{upd} en milieu acide [202]. La **Figure 40** montre alors que la forme des voltamogrammes est différente selon l'orientation des plans cristallins du platine. L'orientation (110) induit la présence d'un pic à 0.12 V vs ENH alors que l'orientation (100) induit la formation de deux pics, un à 0.27 V vs. ENH et l'autre à 0.39 V vs. ENH. L'orientation (111) n'induit quant à elle aucun pic significatif dans la zone de potentiels comprise entre 0.05 V et 0.4 V vs ENH.

Ces résultats permettent de montrer que le platine présent au sein de l'electrocatalyseur TEC10E40E est composé des orientations cristallines (110) et (100).

Une zone correspondant à la formation d'oxyde de surface à des potentiels compris entre 0,75 V et 1,2 V vs. ENH est aussi observable sur la **Figure 39**. Un pic peu intense peut être observé entre 0.5 et 0.8 V vs. ENH et correspond à la formation de groupement quinone/hydroquinone à la surface du carbone.

En retour, lors du passage en balayage de potentiels négatif la réduction de l'oxyde de surface se produit pour des potentiels compris entre 1,2 V et 0,45 V vs. ENH. Il a été montré que lorsque la taille des particules de platine diminue, les groupements oxygénés adsorbés à la surface du platine sont plus difficilement désorbable. Le pic de potentiel est alors décalé vers les bas potentiels [30, 32, 33]. L'adsorption des ions hydrogène produit un pic de courant entre 0,40 V et 0,05 V vs. ENH.

Enfin dans la zone de potentiel comprise entre 04 V et 0.6 V vs. ENH un courant quasi-constant est mesuré. Ce courant correspond à la zone dite de double couche, (phénomènes capacitifs).

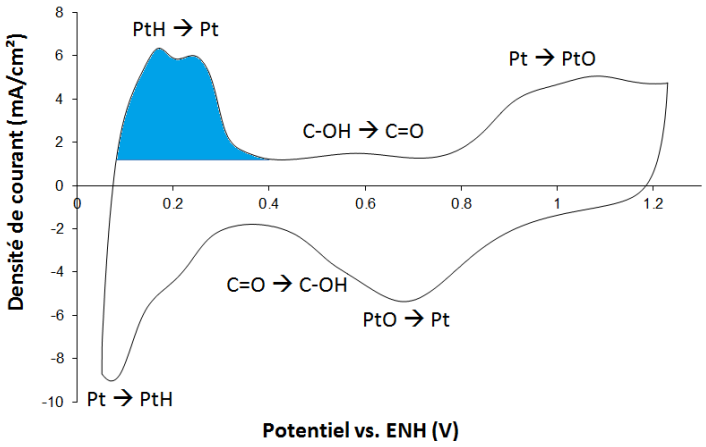


Figure 39: Courbe de voltammétrie cyclique réalisée sur TEC10E40E à température ambiante avec H_2SO_4 0.1 M pour électrolyte.

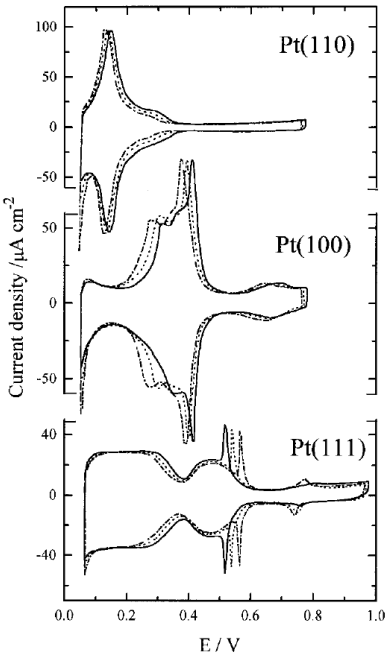


Figure 40: Voltammétries cycliques réalisées sur du Pt (hkl) monocristallin obtenues en RDE en électrolyte H_2SO_4 0.05 M

Dans la littérature, l'ECSA, qui représente la surface électrochimique active et devrait donc en toute rigueur s'exprimer en m², est souvent confondue avec la surface spécifique du platine dont l'unité est le m^2/g_{Pt}. Dans la suite de ce mémoire nous utiliserons le terme de surface spécifique du platine S_{Pt}. Cette grandeur est obtenue par la formule (45).

$$S_{Pt} = \frac{Q_H}{m_{Pt}.qH} \quad (45)$$

qH correspond à la coulométrie spécifique de la désorption d'une monocouche d'hydrogène sur le platine cristallin. Il est admis que dans le cas du platine polycristallin cette grandeur est égale à 210 $\mu C.cm^{-2}$ [202-204]. Cette valeur a été prise considérant les valeurs de coulométrie spécifique calculées pour chaque orientation des plans cristallins du platine (225 $\mu C.cm^{-2}$ pour (100), 241 $\mu C.cm^{-2}$ pour (111) et 147 $\mu C.cm^{-2}$ pour (110))

$\mathbf{m_{Pt}}$ (en $\mu g.cm^{-2}$) représente le chargement en platine déposé sur l'électrode de travail.

$\mathbf{Q_H}$ (en $\mu C.cm^{-2}_{électrode}$) correspond à la charge coulombique spécifique nécessaire à la désorption des ions hydrogène. Un seul électron est engagé (Un atome d'hydrogène adsorbé pour un atome de platine), Q_H peut donc s'écrire comme (46) ou encore comme (47)

$$Q_H = \int I.dt \qquad (46)$$

$$Q_H = \int \frac{1}{vb} . I.dE \qquad (47)$$

$\mathbf{V_b}$, la vitesse de balayage, étant une constante, celle-ci peut être sortie de l'intégrale, ce qui donne la formule (48).

$$Q_H = \frac{1}{vb} \int I.dE \qquad (48)$$

Or $\int I.dE$ peut être calculée en intégrant la partie de la courbe de voltammétrie cyclique correspondant à la désorption des hydrogènes comprise entre 0.05 V et 0.4 V vs. ENH (partie bleutée sur la **Figure 39**).

Il est à noter que les analyses de CO stripping, considérées comme plus précises et largement utilisées pour déterminer les surfaces électrochimiques actives des électrocatalyseurs Pt/C, ne peuvent pas être utilisées [205]. Les surestimations des S_{Pt} mesurées sont alors vraisemblablement dues aux interactions Pt/support ainsi qu'au fait que le matériau SnO_2 est capable de catalyser la réaction d'oxydation CO, *IV.2.3. Application pour la catalyse hétérogène*.

II.1.3.2. Calcul des activites catalytiques massiques

Lors du balayage en potentiel, l'oxygène préalablement dissout dans l'électrolyte va se réduire à la surface de l'électrode de travail.

Dans le cas d'une réaction cinétiquement limitée par le transfert d'électron, la densité de courant cathodique J_c résultant de la réaction considérée peut s'écrire selon l'équation (49) et selon (50_1) ou (50_2) si la réaction est limitée par les phénomènes de diffusion [206] :

$$J_c = nFk_h C_{O_2}^S \tag{49}$$

$$J_c = nFD_{O_2}\frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} \tag{50_1}$$

$$J_c = nFD_{O_2}\frac{C_{O_2}^b - C_{O_2}^s}{\delta} \tag{50_2}$$

Où :

n est le nombre d'électrons transférés,

F la constante de Faraday (96487 C.mol^{-1}),

πr^2 est la surface géométrique de l'électrode de travail,

k_h représente la constante cinétique du transfert d'électron,

C_{O2}^S et **C_{O2}^b** sont les concentrations en oxygène respectivement à la surface de l'électrode et au sein de l'électrolyte,

D_{O2} est le coefficient de diffusion de l'oxygène,

δ représente l'épaisseur de la couche de diffusion à la surface de l'électrode de travail.

Toujours pour les espèces ayant une faible diffusivité δ peut être décrit selon l'équation (51)

$$\delta = \frac{D_{O_2}^{\frac{1}{3}} v^{\frac{1}{6}}}{0.620\omega^{\frac{1}{2}}} \tag{51}$$

Où :

v est la viscosité cinématique de la solution d'électrolyte

ω représente la vitesse de rotation de l'électrode de travail.

Pour la réaction de réduction de l'oxygène, notons deux cas, (i) pour les fortes surtensions négatives appliquées ($E_{app} << E^0_{O2/H2O}$), C^s_{O2} tend vers 0 et le courant cathodique est limité par la diffusion de l'oxygène (ii) pour les faibles surtensions négatives appliquées (E_{app} légèrement inférieur à $E^0_{O2/H2O}$), C^s_{O2} tend vers $C^b_{O2,}$ le courant cathodique est alors limité par le transfert d'électron. Cela peut être observable sur la **Figure 41,** représentant les courbes de voltammétrie cyclique obtenues sous oxygène pour l'électrocatalyseur TEC10E40E avec les 4 vitesses de rotation de l'électrode de travail. Chacune des courbes présente un palier de saturation pour les fortes surtensions négatives appliquées. Ce palier de saturation est donc dû aux limitations de diffusion et prend logiquement des valeurs absolues de densité de courant plus grandes avec l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode de travail.

L'expression générale représentant l'expression du courant cathodique correspondant à la réaction de réduction de l'oxygène (équation (52)) peut alors être décrite en combinant les équations (49) et (50_2) pour éliminer C^s_A. L'équation ainsi obtenue est aussi appelée équation de Koutecky-Levich.

$$J_c = \frac{nFD_{O_2}C^b_{O_2}}{\delta + \frac{D_{O_2}}{k_h}} \tag{52}$$

L'équation (4) peut alors aussi s'écrire selon les équations (53_1) et (53_2).

$$\frac{1}{J_c} = \frac{\delta}{nFD_{O_2}C^b_{O_2}} + \frac{1}{nFk_hC^b_{O_2}} \tag{53_1}$$

$$\frac{1}{J_c} = \frac{v^{\frac{1}{6}}}{0.62nFD^{\frac{2}{3}}_{O_2}\omega^{\frac{1}{2}}C^b_{O_2}} + \frac{1}{nFk_hC^b_{O_2}} \tag{53_2}$$

Les équations (53) permettent ainsi de différencier les contributions du courant de diffusion (partie gauche) et du courant de cinétique du transfert d'électron (partie droite).

Ainsi, on peut écrire :

$$\frac{1}{J_c} = \alpha \frac{1}{\omega^{\frac{1}{2}}} + \beta \tag{54}$$

$$\alpha = \frac{v^{\frac{1}{6}}}{0.62nFD_{O_2}^{\frac{2}{3}}C_{O_2}^b} \tag{55}$$

$$\beta = \frac{1}{nFk_hC_{O_2}^b} = \frac{1}{J_k} \tag{56}$$

$$\frac{1}{J_{diff}} = \frac{v^{\frac{1}{6}}}{0.62nFD_{O_2}^{\frac{2}{3}}\omega^{\frac{1}{2}}C_{O_2}^b} \tag{57}$$

A potentiel appliqué fixe, les points de la courbe $1/Jc = f(1/\omega^{1/2})$ obtenus pour différentes valeur de vitesse de rotation de l'électrode de travail, dans notre cas 400 rpm, 900 rpm, 1600 rpm et 2500 rpm (ces valeurs représentent les carrés de respectivement 20, 30, 40 et 50), devraient être alignés. La droite ainsi générée, de coefficient directeur α (équation (55)) coupe l'axe des ordonnés en β (équation (56)), proportionnel à $1/k_h$. En connaissant la charge massique de platine déposé sur l'électrode de travail, cela permet donc de remonter à l'activité catalytique massique de l'électrocatalyseur.

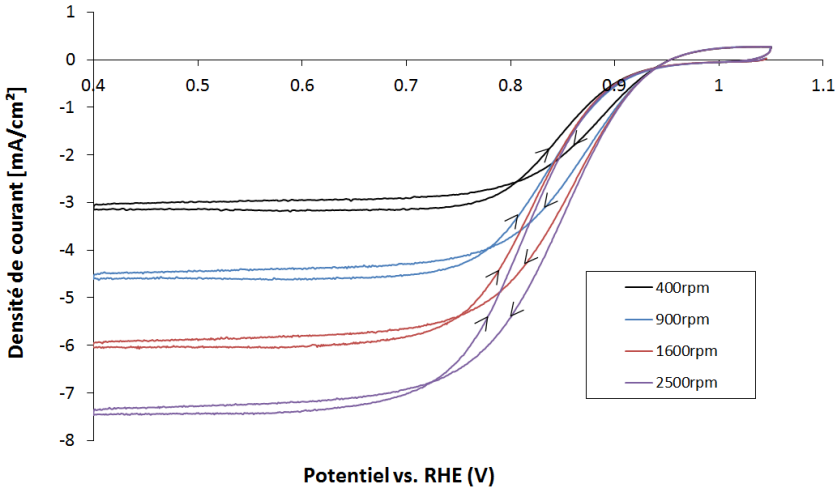


Figure 41: Courbes de voltammétrie cyclique obtenues sur le TEC10E40E pour des vitesses de rotation de l'électrode de travail de 400 rpm, 900 rpm, 1600 rpm et 2500 rpm, à température ambiante avec H_2SO_4 0.1 M pour électrolyte.

II.2. BANC DE TEST MONO-CELLULE

Les électrocatalyseurs présentant les meilleures performances catalytiques pour la réaction de réduction de l'oxygène en électrode à disque tournant ont été utilisés pour préparer les cathodes des AMEs. Après leur formation (décrite au *Chapitre 5*), les performances et la durabilité des AMEs ont été évaluées sur un banc de test mono-cellule. La partie qui suit consiste à décrire les caractéristiques des appareillages constituant ce banc. Les protocoles de test, c'est-à-dire les courbes de voltamétrie cyclique, les mesures de résistance et les tests de vieillissement accéléré, seront détaillés.

Pour être testés, les AMEs sont introduits dans une cellule intégrant des plaques graphites permettant l'arrivée et la sortie des gaz, le chauffage et le passage des électrons.

La cellule est alors connectée au banc de test mono-cellule, illustré sur la **Figure 42**.

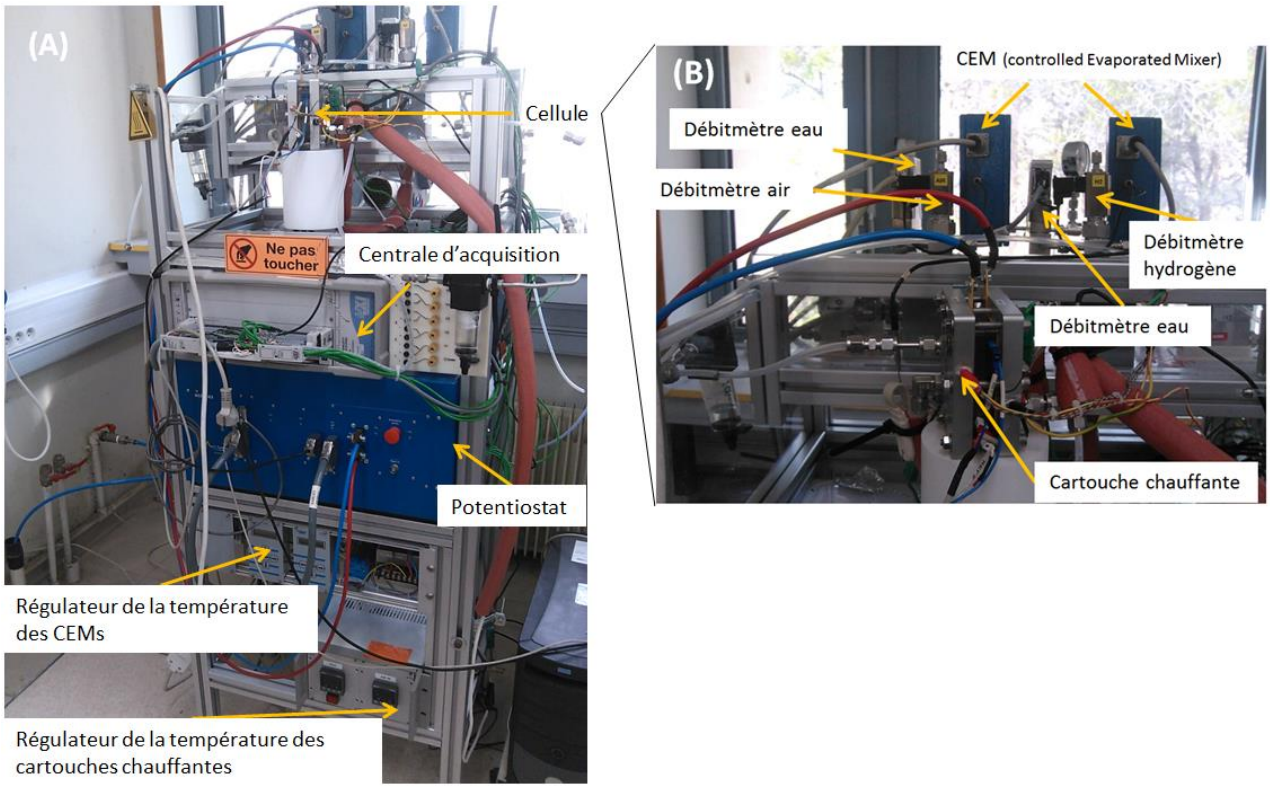


Figure 42: Photos du banc de test monocellule

Lors de ces tests les gaz (hydrogène et air) sont injectés dans la cellule par l'intermédiaire de débitmètres, ou RDM pour Régulateurs de Débit Massique. Les débits de gaz injectés sont proportionnels au courant électrique que débite la cellule et aux stœchiométries appliquées. Ils sont calculés selon la formule générale (57).

$$Q_{gaz} = \frac{I}{n_{e-}.F}\lambda_{gaz} \qquad (57)$$

Avec :

Q_{gaz} : Débit de gaz (en mol/s)

I : Intensité débitée (A)

n_{e-} : Nombre d'électrons mis en jeu dans les demis équations d'oxydoréduction

F : constante de Faraday (F = 96485 C/mol)

λ_{gaz} : Sur-stœchiométrie imposée sur les gaz d'entrée

Les débits de gaz injectés à l'anode suivent donc la formule (58) et ceux injecté à la cathode suivent la formule (59).

$$Q_{H2} = \frac{I}{2.F}\lambda_{H2} \qquad (58)$$

$$Q_{air} = \frac{1}{0.21}\frac{I}{4.F}\lambda_{O2} \qquad (59)$$

Le débit d'eau injecté (en mol/s) est calculé par la formule (60).

$$Q_{v,eau} = \frac{R_H\, P_0(\mathrm{T})}{P_{tot} - R_H\, P_0(\mathrm{T})} Q_{gaz} \qquad (60)$$

Avec :

R_H : Humidité relative souhaitée

P_0(T) : Pression de vapeur saturante de l'eau

P_{tot} : Pression totale

L'eau liquide est alors évaporée et mélangée au gaz au niveau des CEM (Controlled Evaporated Mixer), puis envoyée dans le compartiment correspondant de la cellule.

Les caractéristiques limites des différents appareils de ce banc sont :

- Débitmètre hydrogène : 2 à 20 NL/h
- Débitmètre eau coté hydrogène : 0.7 à 7 g/h
- Débitmètre air : 10 à 100 NL/h
- Débitmètre eau coté air : 2.8 à 28 g/h
- Potentiostat (intensité maximale pouvant être acceptée) : 80 A soit 3.2 A/cm²

Il est alors possible de calculer les limites du banc en fonction de la densité de courant, pour les conditions fixées suivantes T = 80°C, P_{tot} = 1.5 bar, λ_{H2} = 1.2, λ_{air} = 2.5, R_H = 100 %.

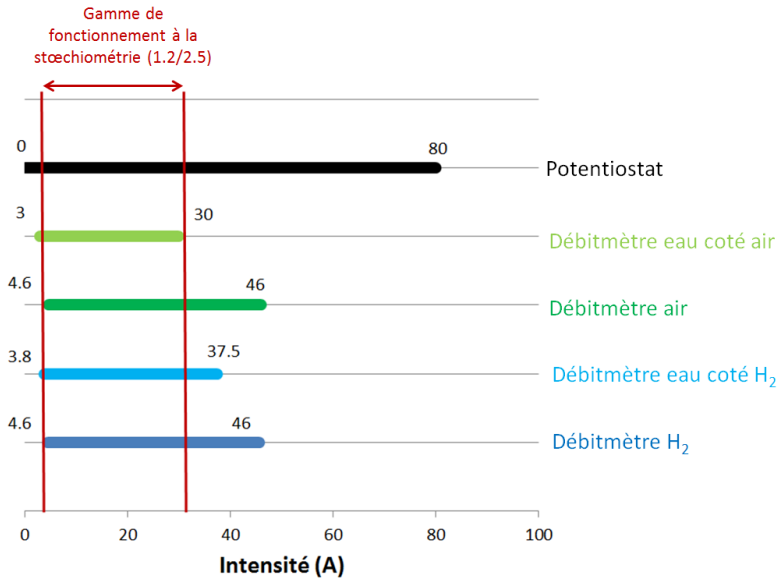


Figure 43: Illustration des gammes de fonctionnement en densité de courant des différents appareils

La **Figure 43** montre que la limite basse de courant est imposée par les débitmètres air et hydrogène. En dessous de 4.6 A les conditions stœchiométriques (H_2 / air = 1.2 / 2.5) ne peuvent donc pas être respectées. Les analyses ayant lieu à des valeurs de courant inférieures à 4.6 A se feront en sur-stœchiométrie. Cela ne devrait toutefois pas avoir d'impact significatif sur les analyses. Aux faibles courants, les performances de la cellule sont limitées par la cinétique de transfert de charge de la réaction de réduction de l'oxygène.

La limite haute de courant (30 A) est, quant à elle, imposée par le débitmètre eau du côté de la cathode. A des courants supérieurs, une humidité relative de 100 % ne peut donc plus être assurée.

CHAPITRE 3 : SUPPORT DE CATALYSEUR A BASE D'AEROGEL DE DIOXYDE D'ETAIN

Ce chapitre présente la synthèse du support de catalyseur, c'est-à-dire les aérogels de dioxyde d'étain pur et dopés. Les propriétés physico-chimiques, relatives à l'application visée, des matériaux synthétisés ont été caractérisés. Comme nous l'avons spécifié précédemment, pour être un support de catalyseur efficace, le matériau doit posséder une grande surface spécifique avec des diamètres de pore dans le domaine des mésopores ainsi qu'une conductivité électronique élevée.

Les éléments dopants sélectionnés pour cette étude sont le niobium (Nb), le tantale (Ta) et l'antimoine (Sb). Ces deux premiers éléments sont des métaux de transition faisant partie de la colonne 5 et du bloc d du tableau périodique. L'antimoine est quant à lui un métalloïde de la colonne 15 du bloc p. Sa structure électronique est plus proche de celle de l'étain que ne le sont celles du niobium ou du tantale.

Une première partie présentera la synthèse sol-gel avec les paramètres utilisés pour obtenir des gels présentant une bonne tenue mécanique. Les morphologies macroscopiques des aérogels de dioxyde d'étain pur et dopés seront comparées pour des mêmes paramètres sol-gels.

Les propriétés physico-chimiques des aérogels : structure cristalline, morphologie, composition chimique et conductivité électronique seront présentées dans une deuxième partie. A titre de comparaison, les matériaux sous forme de xérogels obtenus par séchage évaporatif classique seront aussi présentés.

Dû à un problème d'approvisionnement du précurseur de tantale, les échantillons SnO_2: Ta n'ont été caractérisés que partiellement. Seules les caractérisations de type morphologique et celles concernant la composition chimique ont été réalisées. Bien qu'il nous manque des informations concernant la structure et la conductivité électronique de ces matériaux, les résultats nous ont semblé suffisamment intéressants pour être mentionnés dans ce mémoire.

I. LA SYNTHESE

Tous les produits chimiques utilisés pour la synthèse des aérogels et des xérogels ainsi que leur provenance, sont récapitulés dans le **Tableau 6**.

Tableau 6: Produits chimiques, nom et provenance, utilisés pour la synthèse des aérogels

Produits chimiques	**Fournisseur**	**Référence**
Isopropoxyde d'étain, 99% (metals basis), 10 % w/v dans l'isopropanol	Alfa-Aesar	45480
Isopropoxyde de niobium, 99% (metals basis), 10% w/v dans isopropanol/hexane (50:50)	Alfa-Aesar	36572
Isopropoxyde de tantale, 99.9% (metals basis), 10% w/v dans isopropanol/hexane (50:50)	Alfa-Aesar	40038
Isopropoxyde d'antimoine, 99.9% (metals basis)	Alfa-Aesar	36589
Isopropanol, 99.5 %	Acros Organics	
Acide nitrique 2N	Alfa-Aesar	44528

Les matériaux de dioxyde d'étain purs et dopés ont été synthétisés par voie sol-gel à partir d'alcoxydes métalliques : l'isopropoxyde d'étain ($Sn(OiPr)_4$), l'isopropoxyde de niobium ($Nb(OiPr)_5$), l'isopropoxyde de tantale ($Ta(OiPr)_5$) et l'isopropoxyde d'antimoine ($Sb(OiPr)_3$) achetés chez Alfa Aesar.

Afin d'éviter des réactions d'alcoolyse avec le précurseur avant même le début des réactions sol-gel, le solvant ne doit pas être un alcool primaire. A ce titre l'isopropanol a été choisi comme solvant.

Deux solutions (A et B) ont été préparées.

Dans la première (solution A) de l'isopropanol et de l'isopropoxyde d'étain (10 w/v % dans l'isopropanol) ainsi qu'éventuellement une quantité choisie du précurseur de l'élément dopant, sont introduits et mis sous agitation magnétique. Comme nous le montrerons par la suite, l'isopropoxyde d'étain est très sensible et très réactif à l'eau contenue dans l'air. Ainsi, afin d'éviter tout contact avec l'air atmosphérique, le bouchon de la bouteille a été remplacé par un bouchon jupe, et le produit a été prélevé à l'aide d'une seringue. La dépressurisation due à la diminution du volume contenue est compensée par un ballon gonflé à l'argon et connecté à la bouteille.

Dans la solution B, de l'eau, de l'acide nitrique et de l'isopropanol sont introduits en quantités de façon à ajuster les ratios H_2O/Sn, HNO_3/Sn et iPrOH/Sn aux valeurs choisies. La solution B a ensuite été versée au goutte à goutte dans la solution A. L'agitation magnétique est maintenue quelques dizaine de seconde avant formation d'un gel, lequel est recouvert d'isopropanol et laissé 48 h à température ambiante. Le gel a ensuite été lavé à l'isopropanol trois fois par jour pendant deux jours. Le lavage est une étape importante car en plus des impuretés, il va permettre de retirer le restant d'eau n'ayant pas réagi et toujours présent dans le gel. Or l'eau n'est pas miscible avec le CO_2 en conditions supercritiques, et ne sera pas évacuée lors du séchage correspondant.

Le gel est alors fin prêt pour l'étape de séchage. Deux voies de séchage ont été considérées : (i) Un séchage évaporatif, où le gel a été laissé une semaine dans une boite close, voir **Figure 44**, un xérogel est ainsi formé et (ii) un séchage sous CO_2 en condition supercritique (80 bar, 40 °C), voir **Figure 45**. Un aérogel est alors formé.

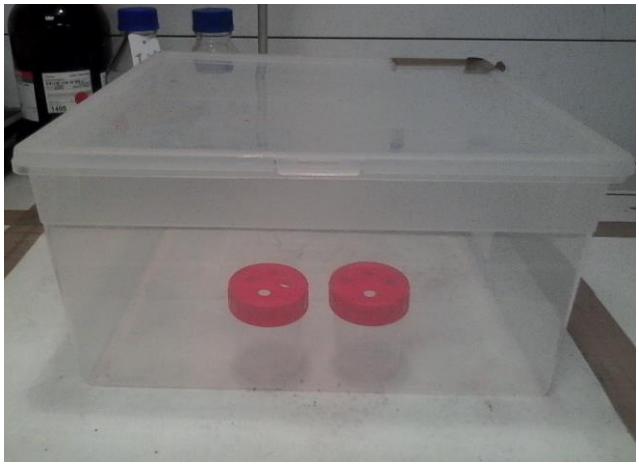


Figure 44: Photo de la boite de séchage pour la formation de xérogels



Figure 45: Photo de (a) la boucle CO_2 et de l'autoclave du séchage au CO_2 supercritique (b) un panier contenant un gel placé dans l'autoclave

Après séchage le matériau résultant a été calciné sous air à 600 °C pendant 5h dans un four (Carbolite AAF1100) avec une rampe de température de 10 °C/min.

Pour la suite de ce mémoire, les échantillons ont été étiquetés selon une nomenclature spécifique. Par exemple, l'aérogel SnO_2: Nb (10 %at.) est nommé A6SN100, où A représente un aérogel (X pour xérogel), 6 la température de calcination à 600 ° C sous air, S pour SnO_2, N pour le dopant Nb (S pour Sb, T pour Ta) et 100 pour un dopage à 10 %at. Un exemple de nomenclature, dans le cas de l'aérogel SnO_2: Sb (10 %at.) calciné à 600 °C pendant 5 h sous air, est fourni **Figure 46**.

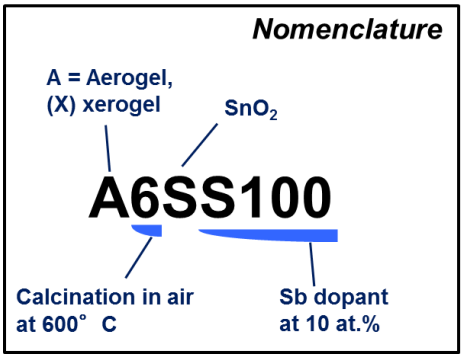


Figure 46: Exemple de nomenclature pour l'aérogel SnO_2: Sb (10 %at.) calciné à 600 °C pendant 5 h sous air

De nombreux gels de SnO_2 ont été synthétisés suivant ce protocole.

Les gels possédant la meilleure tenue mécanique et ayant parfaitement réduit (bonne synérèse), voir **Figure 47**, ont été synthétisés avec les ratios suivants :

- S = iPrOH/Sn = 120
- R = H_2O/Sn = 3
- C = HNO_3/Sn= 0.07

L'influence du taux de solvant a été étudiée en fixant fixant les ratios R à 3 et C à 0.07. Un ratio S supérieur à 175 ne conduit pas à la formation d'un gel, mais d'un liquide visqueux, alors qu'une quantité de solvant inférieure à 100 conduit à une gélification instantanée. Pour obtenir des gels homogènes avec des propriétés reproductibles le taux de solvant S doit être compris entre 100 et 175.

Pour la suite de cette étude, ces ratios (S = iPrOH/Sn = 120, R = H_2O/Sn = 3 et C = HNO_3/Sn= 0.07) ont été fixés.

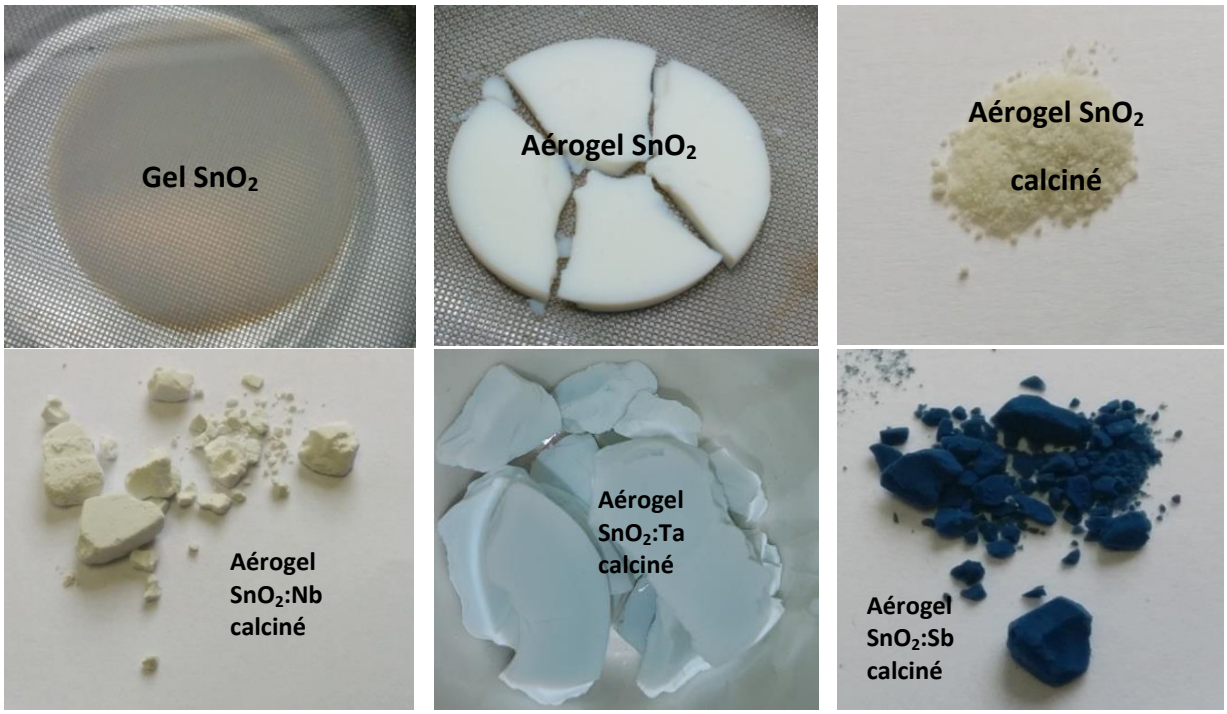


Figure 47: Photo d'un gel SnO_2 (a) d'un aérogel amorphe (b) et d'aérogels cristallins de SnO_2 pur (c), SnO_2: Nb (10 %at.) (d), SnO_2: Ta (10 %at.) (e) et SnO_2: Sb (10 %at.) (f)

Comme le montre la **Figure 47,** après la calcination la couleur des aérogels purs et dopés au Nb est restée blanche. Les aérogels SnO_2: Ta deviennent bleutés alors que la couleur des aérogels SnO_2: Sb vire au bleu foncé. Cela implique que les aérogels, lorsqu'ils sont dopés au Ta ou au Sb, peuvent absorber les photons dans le domaine du visible du spectre électromagnétique. Le dopage au Ta ou au Sb permet donc soit une diminution de la bande interdite du semi-conducteur soit la création d'états d'énergie discrets dans cette bande interdite. Ce changement de couleur est une bonne indication concernant une amélioration de la conductivité électronique.

Concernant les xérogels, les échantillons ont viré au noir pour SnO_2: Sb. Les xérogels SnO_2: Nb sont devenus vert-clair. Par rapport aux aérogels, les xérogels sont de couleur plus foncée du fait qu'ils ont une densité plus élevée, résultant de la méthode de séchage.

L'influence du taux et de la nature chimique du dopant a été étudiée. Afin de trouver le matériau le mieux adapté, les propriétés physico-chimiques résultantes des formes xérogels et aérogels ont été comparées.

II. CARACTERISATION DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

II.1. STRUCTURE ET MORPHOLOGIE

Etant donné que la conductivité électronique dans un semi-conducteur est permise par la structure périodique du système cristallin, la cristallinité des matériaux SnO_2 purs, calcinés à différentes températures, a été analysée par DRX, voir **Figure 48.** Par commodité, cette étude a été réalisée sur les xérogels. La nature chimique des aérogels étant identique à celle des xérogels, très peu de différence devrait apparaitre sur les diagrammes DRX.

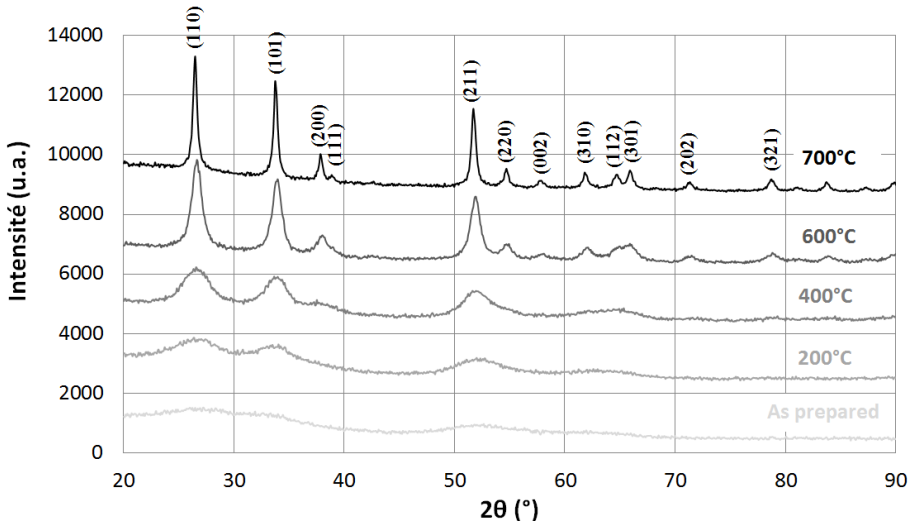


Figure 48: Diagrammes de diffraction des rayons X des xérogels SnO_2 purs avant et après calcination à 200 °C, 400 °C, 600 °C et 700 °C sous air pendant 5 h.

Avant calcination, le matériau SnO_2 ne présente aucun pic marqué et est donc à l'état amorphe. Après une calcination à 200 °C pendant 5 h sous air, les pics (110), (101) et (211) de la structure rutile de SnO_2 font leur apparition mais restent très peu intenses. Avec l'augmentation de la température de calcination, ces pics deviennent de plus en plus intenses et les autres pics correspondant aux autres orientations cristallines font tour à tour leur apparition. Finalement, à 600 °C, les xérogels de SnO_2 présentent une bonne cristallinité.

Les diagrammes DRX, présentés sur la **Figure 48**, montrent aussi une diminution des largeurs à mi-hauteur pour chacun des pics avec l'augmentation de la température de calcination. Cette observation traduit le fait que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la température de calcination.

L'augmentation de la température de calcination influe aussi vraisemblablement de façon négative sur les valeurs de surfaces spécifiques. Or un support de catalyseur doit posséder

non seulement une conductivité électronique élevée, mais également une grande surface spécifique. Afin donc d'éviter une diminution trop sévère de la surface spécifique, les matériaux ont été calcinés à 600 °C pour la suite de l'étude.

Que ce soit en insertion ou en substitution, l'introduction d'un élément dopant dans la maille de SnO_2 doit modifier les paramètres de maille et peut influer sur la structure du matériau. Les aérogels dopés ont donc aussi été analysés par DRX après calcination à 600 °C pendant 5h sous air (voir la **Figure 49** pour des taux de dopage au niobium ou à l'antimoine à 10 % atomique).

Quelle que soit la nature chimique du dopant, les diagrammes DRX présentent uniquement les pics caractéristiques de la forme rutile de SnO_2. Aucune nouvelle phase cristalline n'a pu être détectée et mise en évidence. Cependant, comparé à SnO_2 pur, un décalage des pics vers les plus petits angles est observable pour les composés dopés. Ce décalage est plus prononcé pour le dopage à l'antimoine que pour le dopage au niobium. Cela traduit une modification des paramètres de maille de SnO_2 avec l'ajout d'un dopant plus importante avec l'antimoine qu'avec le niobium. Ces deux derniers résultats (absence de nouveaux pics et déplacement des pics de SnO_2 avec le dopage) sont donc une bonne indication d'un dopage efficace. Ces résultats ont par ailleurs été confirmés pour des taux de dopage allant de 5 %at. à 15 %at..

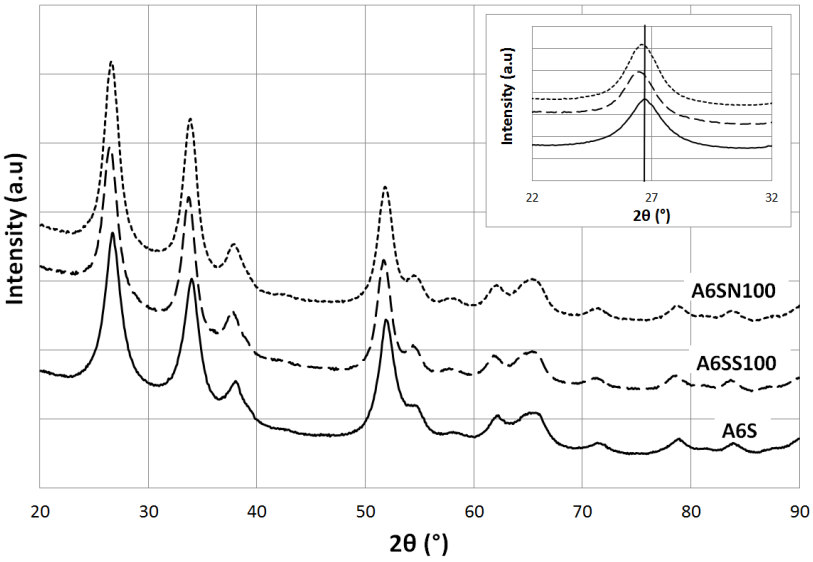


Figure 49: Diagrammes de diffraction des rayons X d'aérogels: SnO_2 pur (A6S), SnO_2: Nb (10 %at.) (A6SN100) et SnO_2: Sb (10 % at.) (A6SS100). Tous ces échantillons ont été calcinés sous air à 600 °C pendant 5h.

La morphologie des aérogels de SnO_2 pur (A6S) résulte de l'agglomération et/ou de l'agrégation de particules assez petites (environ 10 nm), voir **Figure 50**. Cette organisation se traduit par la formation de pores larges. Des images MEB ont été réalisées afin de visualiser les différences de morphologie entre aérogels, **Figure 51**, et xérogels, **Figure 53**, ainsi qu'un éventuel impact des dopants.

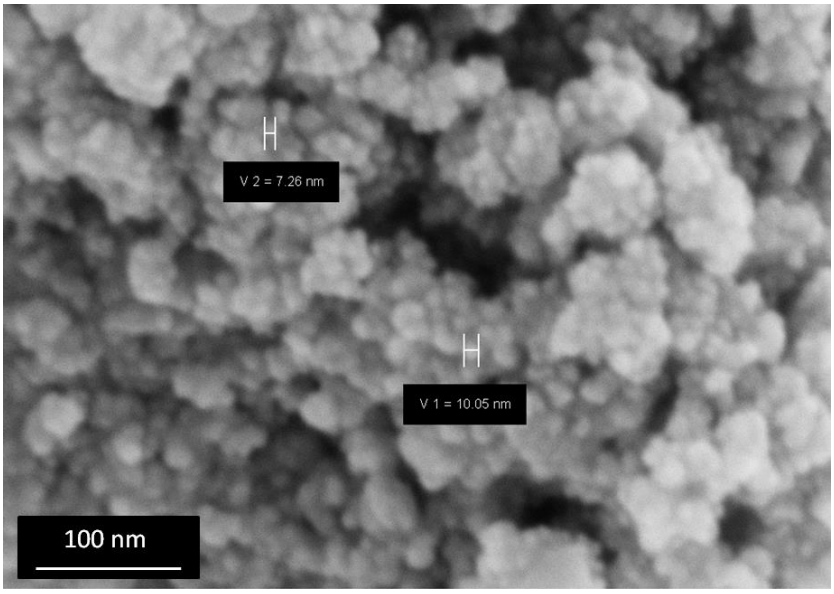


Figure 50: Image MEB de l'aérogel SnO_2 pur (A6S)

Le dopage au Nb ou au Ta ne modifie pas significativement la morphologie des aérogels même si les agglomérats semblent légèrement plus petits.

Au contraire, la morphologie des aérogels de SnO_2 dopés au Sb (A6SS100) est sensiblement différente. Les images MEB montrent une morphologie très aérée, basée sur un réseau tridimensionnel constitué de particules interconnectées. Il est à noter que cette morphologie est assez similaire à celle des aérogels de carbone déjà synthétisés au sein de notre groupe [207]. Les aérogels de SnO_2 dopés Sb sont de ce point de vue plus intéressants que les aérogels purs et ceux dopés au Nb.

Le dopage semble inhiber la croissance des particules au cours du procédé sol-gel. Les aérogels dopés au Nb, au Ta ou au Sb sont en effet constitués de particules plus petites que les aérogels de SnO_2 pur. Ce contrôle de la nucléation et de la croissance des particules de SnO_2 avec l'ajout d'un dopant a déjà été observé et rapporté [139, 146, 147, 155].

Les images MEB d'aérogels de SnO2 dopé à des taux différents de 10 % atomique présentent des résultats intéressants. L'aérogel SnO_2 dopé Sb à 5 % atomique (A6SS050) présente une morphologie similaire à celle du dopé à 10 % atomique, voir **Figure 52**. Cela confirme l'influence positive du dopage à l'antimoine sur la morphologie du matériau.

Une observation remarquable et intéressante a été faite sur les images MEB de l'aérogel SnO_2 : Ta à 7.5 %at. Contrairement aux autres aérogels synthétisés dans cette étude, de nombreux bâtonnets sont présents au sein du réseau de particules, voir **Figure 52**. Les bâtonnets ont un diamètre compris entre 10 et 20 nm, soit une valeur équivalente aux diamètres des particules, et une longueur d'environ 100 nm. Ces bâtonnets ont par ailleurs aussi été observés dans le cas des xérogels dopés au même taux (X6ST075). Bien que les mécanismes ne soient, pour le moment, pas compris, il apparait évident que la formation de ces bâtonnets résulte d'un processus de croissance des particules favorisé dans une seule dimension de l'espace lors de l'étape de condensation. En plus de modifier la morphologie, la présence de ces bâtonnets pourrait avoir une influence sur la conductivité.

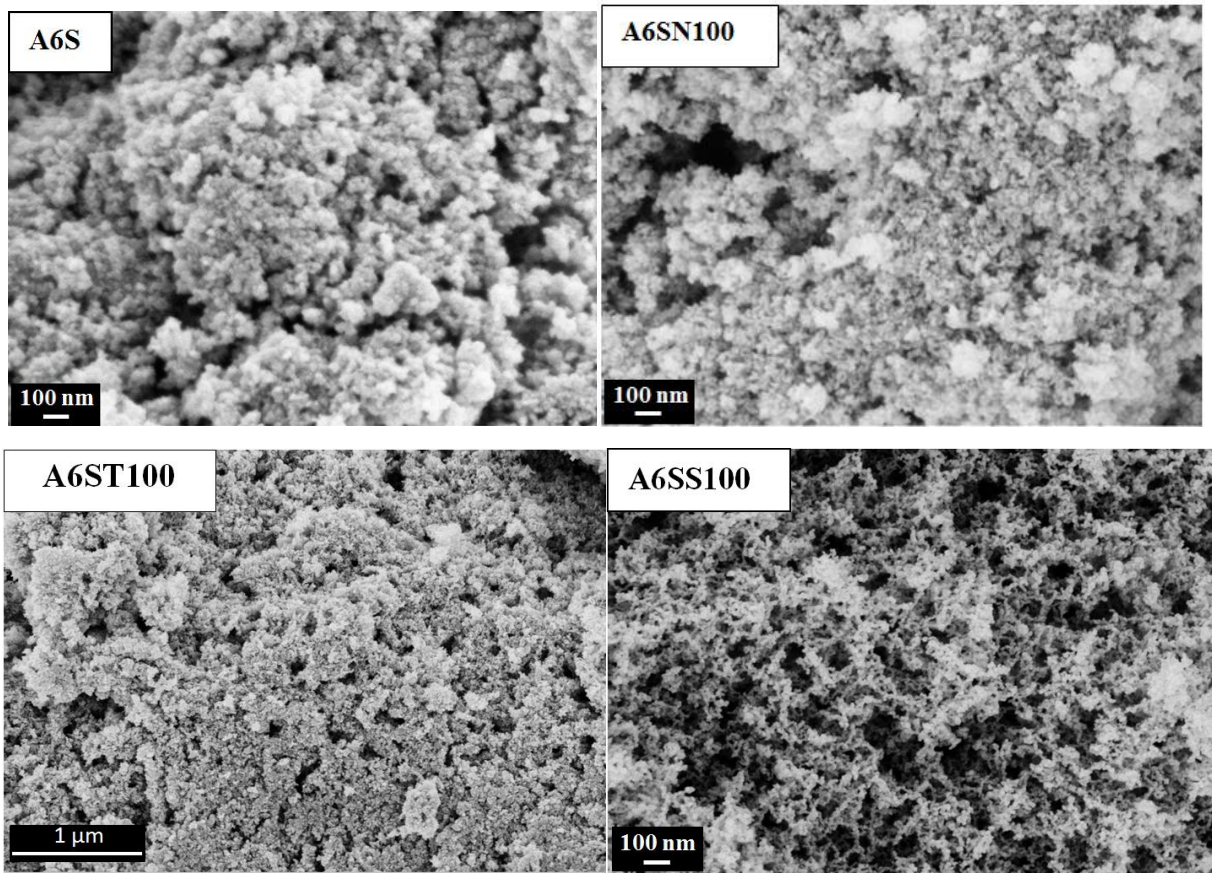


Figure 51: Images MEB d'aérogels: SnO_2 pur (A6S), SnO_2: Nb (10 %at.) (A6SN100), SnO_2: Ta (10 %at.) (A6ST100), et SnO_2: Sb (10 %at.) (A6SS100). Tous les échantillons ont été calcinés à 600 °C pendant 5 h sous air. (pas d'image disponible au même grossissement pour SnO_2: Ta (10 %at.))

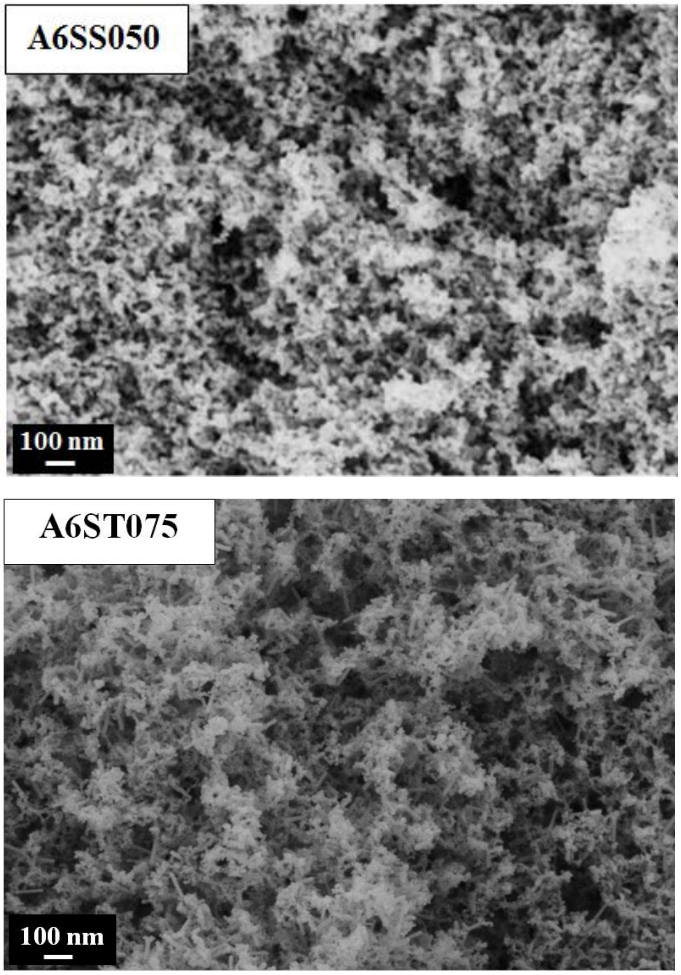


Figure 52: Images MEB d'aérogels SnO_2: Ta (7.5 %at.) (A6ST075) et SnO_2: Sb (5 %at.) (A6SS050). Les échantillons ont été calcinés à 600 °c pendant 5 h sous air.

Comme on pouvait s'y attendre, de par leur mode de séchage, les xérogels ont une morphologie très différente. X6SS050 et X6SS100 sont beaucoup plus denses et possèdent moins de porosité que leurs homologues aérogel.

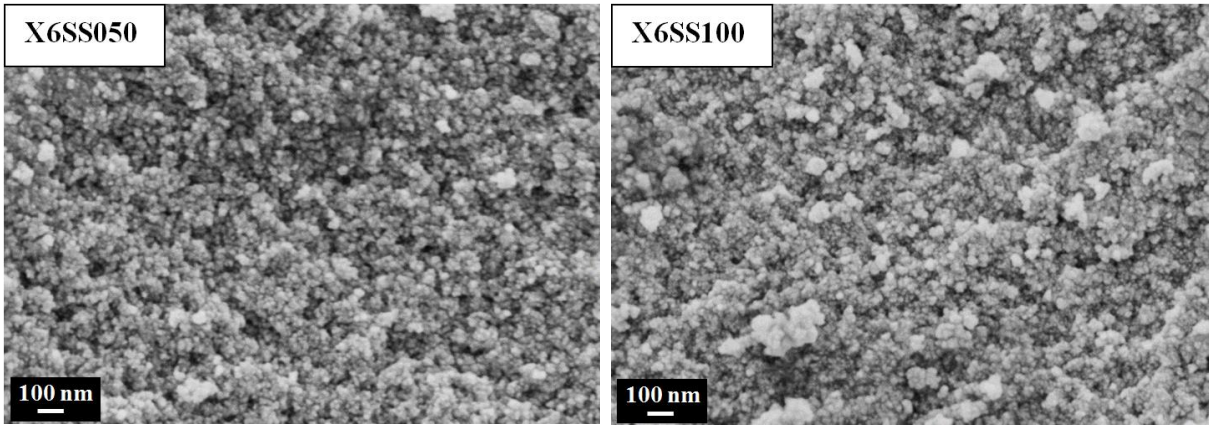


Figure 53: Images MEB de xérogels: SnO_2: Sb (5 %at.) (X6SS050) and SnO_2: Sb (10 %at.) (X6SS100). Tous les échantillons ont été calcinés à 600 °C pendant 5 h sous air.

Pour obtenir plus de données concernant la morphologie de nos matériaux, des analyses de sorption d'azote ont été effectuées. Tous les matériaux présentent un isotherme d'adsorption de type IV, voir **Figure 54** pour l'exemple de l'aérogel SnO_2: Sb (10%at.). Ce type d'isotherme reflète un remplissage de mésopores avec condensation capillaire. Ces isothermes ne possèdent cependant pas de palier de saturation en fin d'adsorption. Cela peut être dû à une porosité non rigide qui peut être obtenue pour des agrégats gonflant sous l'effet de la condensation capillaire. Les analyses de sorption d'azote devraient être complétées par des analyses de porosimétrie au mercure pour caractériser la distribution des tailles de pores, en particulier dans le domaine microporeux. Étant donné la nature pulvérulente des échantillons, une telle analyse ne peut pas être effectuée. Cependant, l'analyse de sorption d'azote a permis de mettre en évidence des différences morphologiques entre les différents échantillons d'aérogels et de xérogels.

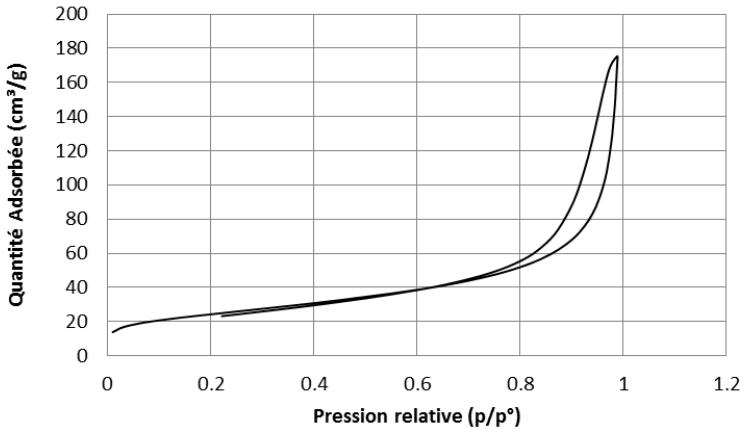


Figure 54: Isotherme d'adsorption de l'aérogel SnO_2: Sb (10 %at.)

Les surfaces spécifiques ont été calculées sur la base du modèle BET, les distributions de tailles de pores par la méthode BJH et le volume microporeux en utilisant le modèle t-plot. Les résultats sont récapitulés **Tableau 7** pour les aérogels et **Tableau 8** pour les xérogels.

Comme observé sur les images MEB, ici encore il est possible d'observer un impact du dopant sur la morphologie du matériau. Malgré une nette diminution à la fois de la surface spécifique et du volume mésoporeux des aérogels pour de faibles taux de dopage, ces deux paramètres atteignent un maximum pour un taux de dopage à 10 %at.. A6SN100, A6SS100 et A6ST100 possèdent alors des surfaces spécifiques similaires respectivement de 87 $m^2. g^{-1}$, 85 $m^2. g^{-1}$ et 86 $m^2. g^{-1}$ contre 81 $m^2. g^{-1}$ pour les aérogels purs, voir **Figure 55 (a)**.

Dans le cas des aérogels dopés au Ta à 7.5 %at., dont la morphologie comprend de nombreux bâtonnets au sein du réseau de nanoparticules voir **Figure 52**, la valeur de surface spécifique mesurée est de 93 $m^2. g^{-1}$. Cette valeur est un peu plus élevée que celles des autres échantillons.

Le volume microporeux de tous les aérogels (de l'ordre de 10^{-2} cm^3/g) est négligeable par rapport à leur volume mésoporeux. Ceci représente un certain avantage pour l'application visée puisque la majorité de la surface du support sera ainsi accessible pour le dépôt des nanoparticules de platine et leur utilisation. Là encore, les aérogels dopés au Sb, montrent le plus faible volume microporeux (de l'ordre de 10^{-3} cm^3/g), et apparaissent plus prometteurs que les aérogels purs ou dopés au Nb ou au Ta.

Les résultats de distributions de tailles de pore montrent que les aérogels purs possèdent une distribution multimodale avec un pic étroit à environ 15 nm et deux pics larges centrés à 20 et 40 nm, voir **Figure 56 (a)**. La distribution de tailles de pore observée pour les échantillons dopés est notablement modifiée. Tout d'abord, les principaux pics à 15, 20 et 40 nm observés pour SnO_2 pur se sont déplacés vers des diamètres plus grands, à savoir 20, 30 et 45 nm. Deuxièmement, les contributions à 30 et 45 nm sont significativement plus faibles pour les échantillons dopés (Nb, Sb ou Ta) que pour SnO_2 pur. Proportionnellement au pic à 20 nm, l'intensité du pic à 45 nm suit l'ordre SnO_2: Nb > SnO_2: Sb > SnO_2: Ta. La diminution du volume poreux correspondant aux pores d'environ 45 nm de diamètre peut être reliée aux observations MEB et à la variation de la taille des agglomérats de particules, plus gros dans le cas du dopage au niobium et au tantale que dans le cas du dopage à l'antimoine.

En accord avec les observations faites à partir des images MEB, les xérogels montrent des surfaces spécifiques et des volumes poreux plus faibles que les aérogels (0.1 $cm^3.g^{-1}$ contre 0.3 $cm^3.g^{-1}$ pour les aérogels). Pour SnO_2 pur, la surface spécifique du xérogel est environ 4 fois plus faible que celle de l'aérogel (20 $m^2.g^{-1}$ contre 81 $m^2.g^{-1}$ pour l'aérogel). Dans le cas du dopage à l'antimoine la surface spécifique augmente avec l'augmentation du taux de dopage et atteint même une valeur relativement élevée et proche de celles des aérogels avec 60 $m^2.g^{-1}$ pour X6SS150 contre 20 $m^2.g^{-1}$ pour X6SS010, **Figure 55 (b)**.

Le volume microporeux des xérogels est une nouvelle fois négligeable comparé au volume poreux, et même plus faible de deux ordres de grandeur comparé à celui des aérogels avec des valeurs de l'ordre de 10^{-4} $cm^3.g^{-1}$.

Concernant la distribution de tailles de pore, tous les xérogels montrent un seul pic, centré à environ 13 nm pour SnO_2 pur, voir **Figure 55 (b)**. Avec le dopage à l'antimoine, ce pic se déplace vers des diamètres de plus en plus petits avec l'augmentation de la teneur en Sb. X6SS150 possède alors une distribution de taille de pores monomodale centrée autour de 4 nm.

Ainsi, bien que les volumes microporeux soient négligeable et que les surfaces spécifiques soient relativement élevées, les xérogels apparaissent moins appropriés pour l'application en raison de la distribution de tailles de pores centrées sur les petits mésopores (tous < 15 nm).

Tableau 7: Résultats des analyses de sorption d'azote sur aérogels

Echantillons	Taux de dopant (at.%)	S_{BET} (m^2/g)	DTP (BJH) (nm)	Volume poreux (BJH) (cm^3/g)	Volume µporeux (t-plot) (cm^3/g)
A6S	x-x	81	15-20-40	0.31	1.5×10^{-2}
A6SN050	Nb-5	76	20-30-45	0.21	1.2×10^{-2}
A6SN100	Nb-10	87	20-30-45	0.29	1.3×10^{-2}
A6ST050	Ta-5	76	20-30-45	0.19	1.0×10^{-2}
A6ST075	Ta-7.5	93	15-35	0.22	1.1×10^{-2}
A6ST100	Ta-10	86	20-45	0.25	0.9×10^{-2}
A6SS050	Sb-5	56	20-30-45	0.21	0.4×10^{-2}
A6SS100	Sb-10	85	20-45	0.27	0.8×10^{-2}
A6SS150	Sb-15	42	15-25-40	0.13	0.5×10^{-2}

Tableau 8: Résultats des analyses de sorption d'azote sur xérogels

Echantillons	**Taux de dopant (at.%)**	**S_{BET} (m^2/g)**	**DTP (BJH) (nm)**	**Volume poreux (BJH) (cm^3/g)**	**Volume µporeux (t-plot) (cm^3/g)**
X6S	x-x	21	13	0.10	1.6×10^{-4}
X6SS010	Sb-1	20	13	0.09	1.0×10^{-4}
X6SS020	Sb-2	23	11	0.09	1.7×10^{-4}
X6SS050	Sb-5	32	7	0.09	1.6×10^{-4}
X6SS100	Sb-10	57	6	0.09	1.6×10^{-4}
X6SS150	Sb-15	63	4	0.08	1.6×10^{-4}

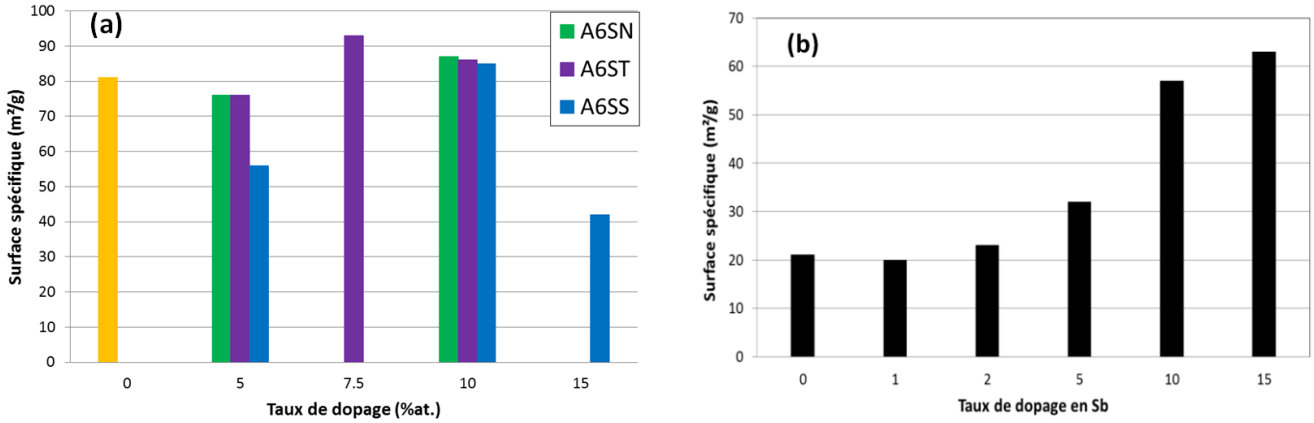


Figure 55: Evolution des surfaces spécifiques avec (a) le taux de dopage en niobium, tantale et antimoine des aérogels et (b) le taux de dopage en antimoine des xérogels

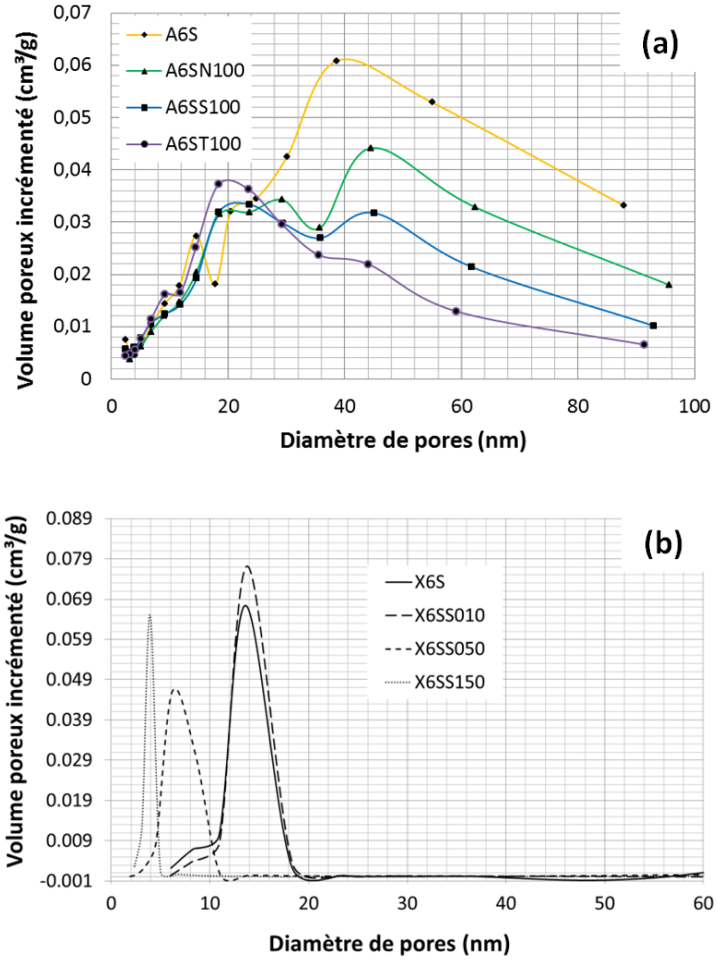


Figure 56: Distribution de tailles de pore des aérogels SnO_2 purs et dopés (a) (A6S: SnO_2 pur, A6SN100: SnO_2: Nb 10 %at., A6SS100: SnO_2: Sb 10 %at.) et des xérogels SnO_2 purs et dopés (b) (X6S: pure SnO_2, X6SS010: SnO_2: Sb 1 % at., X6SS050: SnO_2: Sb 5 % at., X6SS150: SnO_2: Sb 15 % at.)

II.2. Composition chimique

La composition chimique a de toute évidence un impact important sur la conductivité électronique.

Bien que la quantité de précurseur du dopant puisse être parfaitement contrôlée pendant le procédé sol-gel, la concentration de dopant et sa répartition dans la matrice SnO_2 doivent être analysées. Il est en effet possible que l'homogénéité du sol puisse ne pas être optimale, mais également que certains précurseurs puissent précipiter partiellement au cours de la transition sol-gel. De plus, lors de la calcination, l'énergie thermique transmise peut induire une certaine diffusion atomique du dopant dans la matrice SnO_2.

Ainsi, les compositions chimiques en volume et en surface ont été mesurées respectivement par EDX, voir **Figure 57**, et XPS pour les spectres globaux et pour les spectres focalisés sur l'élément dopant, voir **Figure 58**. Notons que ces deux méthodes sont semi-quantitatives et sont utilisées pour comparer les différents échantillons entre eux plutôt que pour fournir une valeur exacte des compositions chimiques. Ainsi les taux de dopant sont calculés en appliquant la formule (61) aux valeurs de % atomique fournis par les appareillages.

$$\text{Taux de dopant} = \frac{\%\ \text{at.du dopant}}{\%\ \text{at.du dopant} + \%\ \text{at.d'étain}} \qquad (61)$$

D'après les mesures EDX (**Tableau 9**), les concentrations en volume de niobium et de tantale correspondent aux valeurs attendues pour les échantillons dopés entre 5 et 10 %at.. La concentration en niobium ou en tantale à la surface, mesurée par XPS, est cependant légèrement plus élevée que la concentration en volume (respectivement 7 et 13 %at. pour A6SN050 et A6SN100 et respectivement 7, 10 et 11.e %at. pour A6ST050, A6ST075 et A6ST100). Ainsi la composition chimique ne semble pas être parfaitement homogène au sein des matériaux dopés au Nb ou au Ta. Cet enrichissement de surface a déjà été rapporté pour le Nb par Szczuko et al. [155] et par Baena et al. après des températures de calcination élevées (800 °C pendant 6 h) [147].

En ce qui concerne les échantillons dopés au Sb, les pics EDX caractéristiques de Sn et Sb ont des valeurs d'énergie très proches en raison de la structure électronique similaire de ces deux éléments (**Figure 57**). Le calcul du taux de dopage est donc plus difficile. Après déconvolution, la concentration en volume s'avère être plus élevée que prévu. Il peut cependant simplement s'agir d'une surestimation due à une mauvaise déconvolution des pics Sn et Sb. La tendance est toutefois cohérente pour les taux de dopage à 5 et 10 %at. dont les valeurs de concentration de dopant en volume sont respectivement de 7,5 et 12 %at..

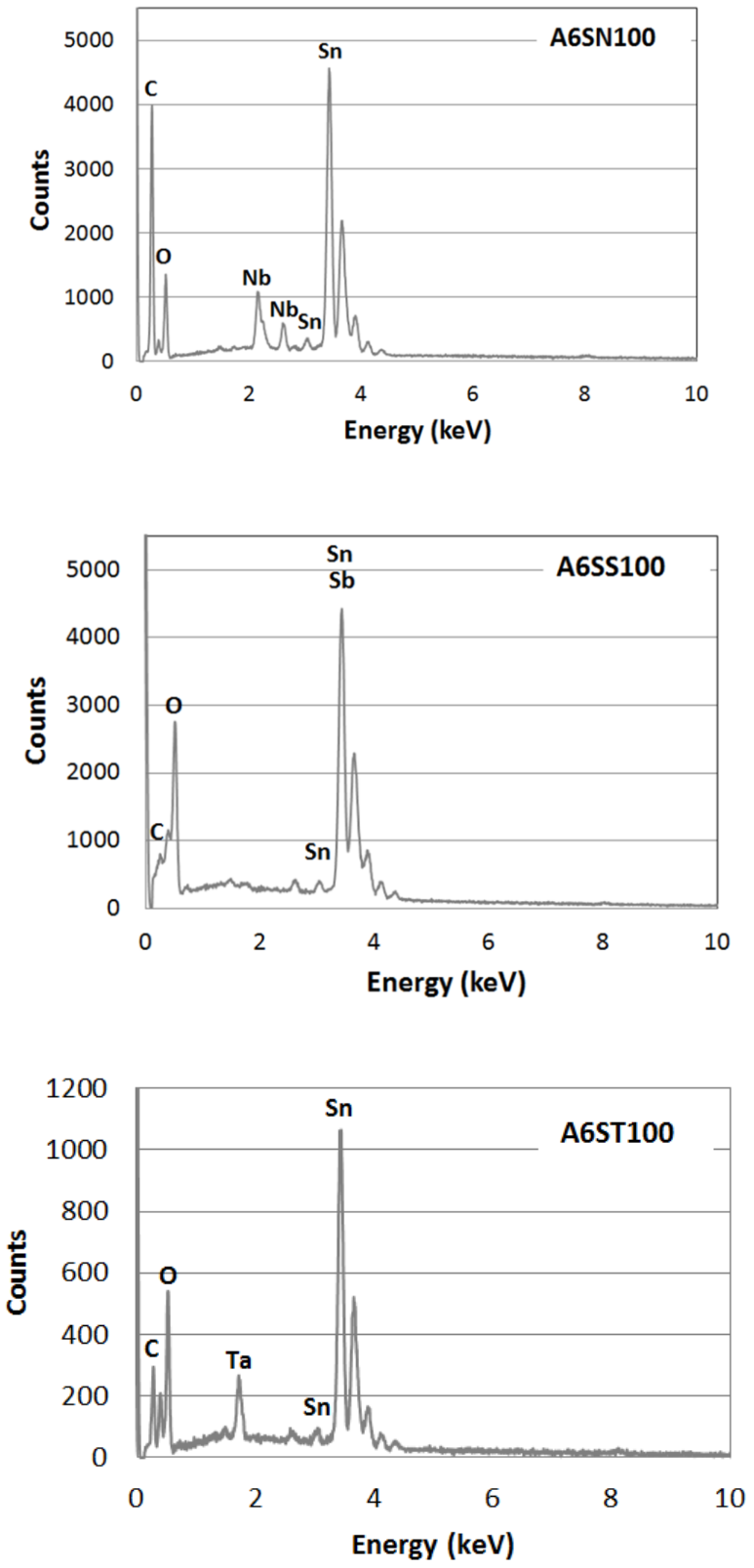


Figure 57: Spectres EDX des aérogels SnO_2: Nb (A6SN100), SnO_2: Sb (A6SS100) et SnO_2: Ta (A6ST100)

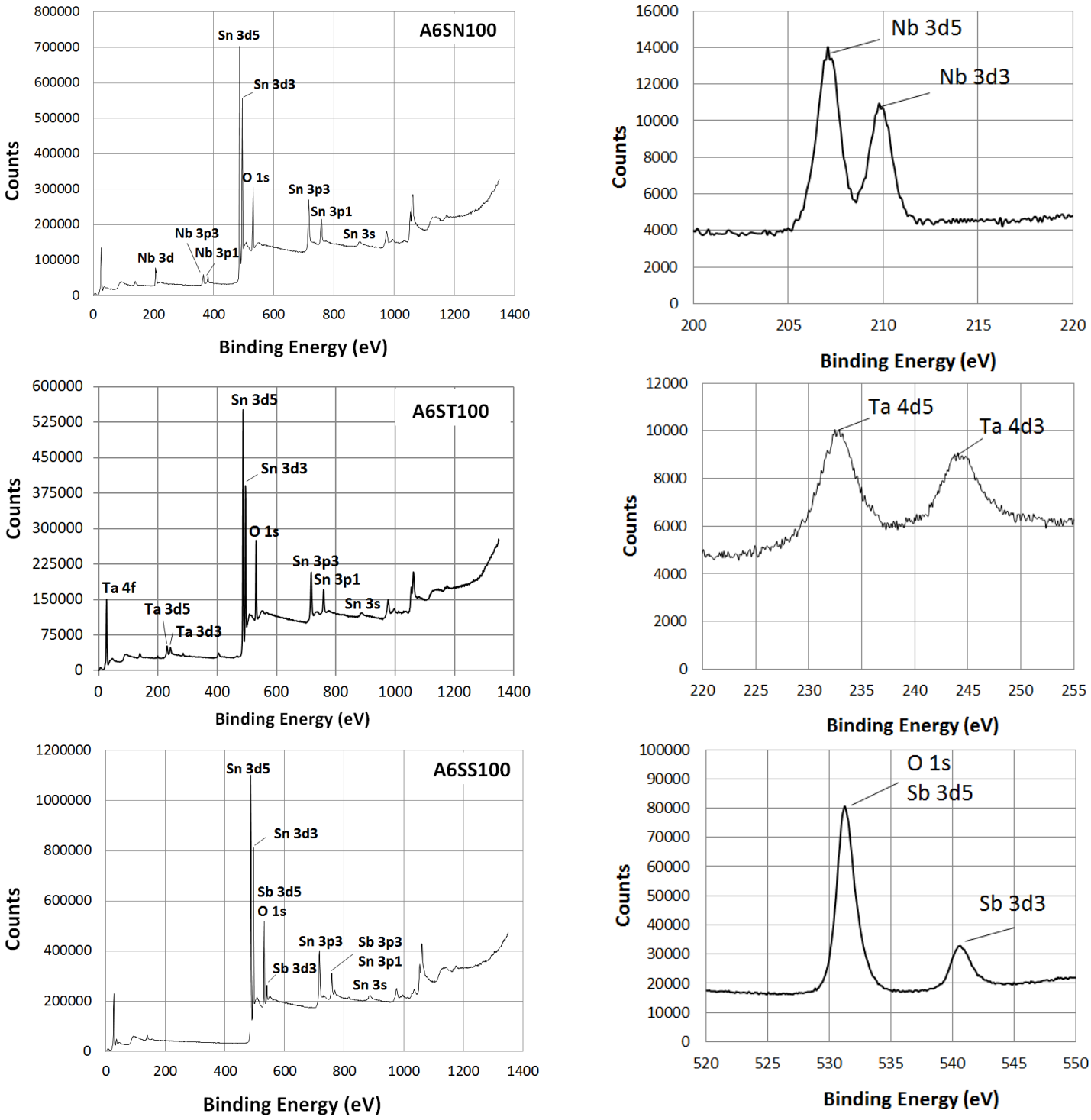


Figure 58: Spectres XPS globaux des aérogels SnO2: Nb (A6SN100), SnO2: Sb (A6SS100) et SnO2: Ta (A6ST100) (gauche) et spectre XPS focalisés sur Nb 3d, Ta 4d et Sb 3d (droite)

Tableau 9: Composition chimique des aérogels mesurée par EDX et XPS

Echantillons	Taux de dopant (%at.)	x/(x+Sn)* EDX (at.%)	x/(x+Sn)* XPS (at.%)
A6SN050	Nb-5	5.5	7
A6SN100	Nb-10	10	13
A6ST050	Ta-5	4.5	7
A6ST075	Ta-7.5	8	10
A6ST100	Ta-10	10	11.5
A6SS050	Sb-5	7.5	8
A6SS100	Sb-10	12.0	13.5

* x = Nb, Ta ou Sb

Les spectres XPS globaux des aérogels de SnO_2 dopés sont représentés sur la **Figure 58**. Des difficultés similaires que pour l'analyse EDX sont apparues pour quantifier le taux en Sb à la surface des particules. Le pic le plus intense de Sb (Sb 3d5) a la même énergie de liaison que le pic 1s de l'oxygène. Les quantifications se sont alors reposées sur le pic Sb 3d3, moins intense que le pic Sb 3d5, comme le montre la **Figure 58.** Ainsi comme ce fût le cas pour les analyses EDX, la précision de la quantification des échantillons dopés au Sb est plutôt faible, mais une comparaison entre échantillons reste possible. Comme le montre le **Tableau 9**, le taux en Sb est également plus élevé que prévu en surface des particules, et ce quel que soit la quantité de précurseur initialement introduite (respectivement 8 et 13.5 %at. pour A6SS050 et A6SS100). D'après ces analyses EDX et XPS, il semble que les concentrations en surface de Sb sont légèrement plus grandes que celles en volume. Comme déjà observé [208, 209], Sb semble également sujet à une ségrégation dans la matrice SnO_2 des aérogels (environ 10% de plus en surface qu'en volume), mais en moins grande quantité que dans le cas du dopage au Nb (plus de 30% de plus en surface qu'en volume).

Si de telles ségrégations se révèlent être problématiques pour l'application, nous essayerons de les atténuer en modifiant, par exemple, les précurseurs métalliques. Cette ségrégation en surface peut en effet résulter de différentes cinétiques d'hydrolyse ou de condensation avec les précurseurs utilisés. Dans notre cas, l'isopropoxyde d'étain peut être plus réactif que l'isopropoxyde de niobium, de tantale et d'antimoine. La ségrégation peut probablement être atténuée en sélectionnant, ou même en synthétisant de nouveaux précurseurs possédant des cinétiques d'hydrolyse ou de condensation similaires.

II.3. CONDUCTIVITE ELECTRONIQUE

Pour être un support de catalyseur efficace, un matériau doit posséder une conductivité électronique élevée. Afin d'augmenter la conductivité électronique de nos aérogels, il est important de vérifier comment la nature chimique du dopant ainsi que sa teneur influencent cette propriété.

Dans cette section, la conductivité électronique a été mesurée pour différentes concentrations de Nb et Sb et comparée à celle de SnO_2 pur, ainsi qu'à celle d'un noir de carbone (Vulcan XC72). Tous les matériaux ont été analysés dans les mêmes conditions.

Afin de limiter l'impact de la résistance aux joints de grains, les mesures ont d'abord été effectuées par spectroscopie d'impédance sur des morceaux de xérogels compacts de SnO_2, purs et dopés au Nb et au Sb. Les mesures ont à chaque fois été réalisées pour trois lots d'échantillons différents et sur deux morceaux par lot. Les erreurs de mesure sont très élevées en raison de la rugosité de la surface des échantillons, impossible à atténuer.

Les courbes d'impédance obtenues pour les xérogels dopés au Nb forment un demi-arc de cercle caractéristique du comportement d'un semi-conducteur (**Figure 59**). La résistance à haute fréquence est représentative de la résistance du volume, tandis que le diamètre du demi-cercle correspond à la résistance aux joints de grains. Les conductivités électroniques en volume et aux joints de grain correspondant à différents taux de dopant sont récapitulées dans le **Tableau 10**.

Tableau 10: Conductivités électroniques obtenues par spectroscopie d'impédance sur xérogels SnO_2: Nb

Echantillons	Taux de dopage (%at.)	Conductivité du bulk 10^{-5} (S/cm)	Conductivité globale 10^{-5} (S/cm)
X6S	-	53 ± 2	1.9 ± 1.3
X6SN020	Nb - 2	63 ± 11	1.0± 0.4
X6SN100	Nb - 10	490 ± 360	4.5 ± 3.6

La conductivité en volume de SnO_2 pur est très faible (5×10^{-4} S. cm^{-1}). La résistance aux joints de grains est aussi très élevée et entraîne une conductivité globale encore plus faible (2×10^{-5} S. cm^{-1}). Ce phénomène est aussi présent pour les échantillons dopés au Nb même si ils présentent une amélioration significative de la conductivité électronique en volume. Celle-ci atteint un maximum pour un taux de dopage à 10 %at. à 5×10^{-3} S. cm^{-1}, c'est à dire un ordre de grandeur supérieur à celle de SnO_2 pur. L'amélioration de la conductivité globale

est très faible comparée à celle de la conductivité en volume, là encore en raison des résistances aux joints de grains. Nous avons montré, cf *II.1. Structure et morphologie*, que le dopage inhibe la croissance des grains au cours du procédé sol-gel. Par conséquent, le nombre d'interfaces doit être plus grand pour les matériaux dopés, ce qui explique l'amélioration limitée de la conductivité globale.

Les conductivités en volume des échantillons dopés au Nb restent très faibles et loin de celle du Vulcan XC-72 (4 S. cm^{-1}).

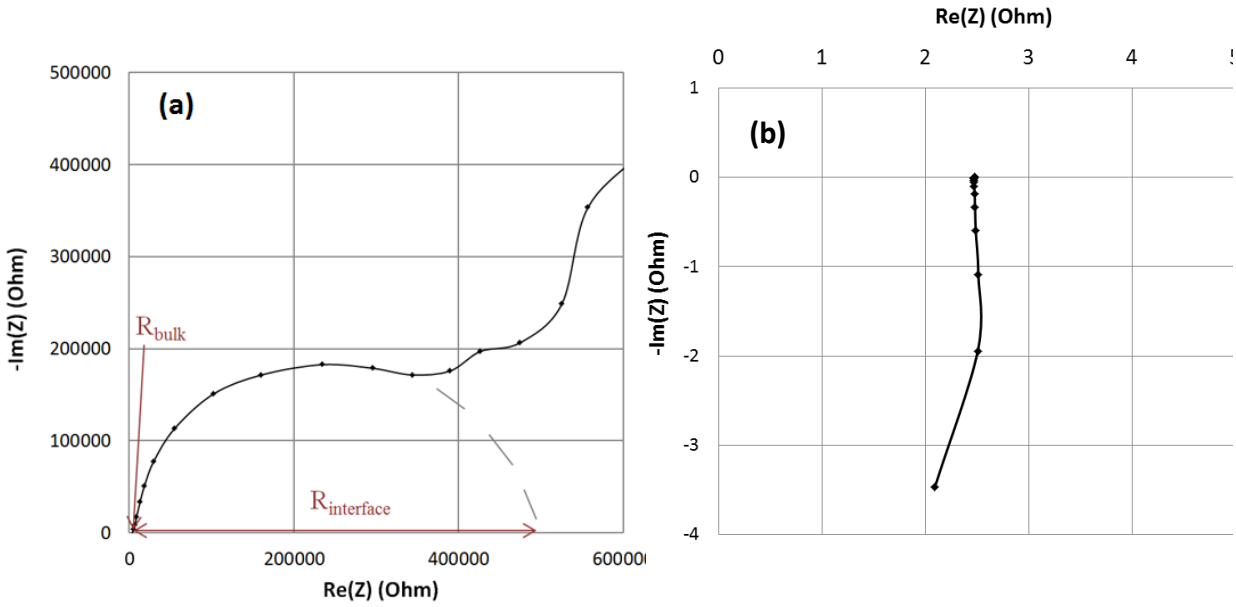


Figure 59: Représentation de Nyquist (a) du xérogel SnO_2: Nb 10%at et (b) du xérogel SnO_2: Sb 10%at.

En accord avec d'autres études [141, 143, 155, 210-212], une amélioration impressionnante de la conductivité électronique a été observée pour les matériaux SnO_2 dopés au Sb (**Tableau 11**). Une observation intéressante est que les xérogels SnO_2: Sb montrent un comportement typique d'un matériau conducteur comme le montre la courbe de Nyquist pour X6SS100 (**Figure 59)**. Ainsi, l'impact des joints de grains sur la conductivité n'est pas observé. En accord avec l'étude de Bruneau et al. [213], ceci peut être expliqué par une densité de porteurs de charges libres plus élevée que dans le cas du dopage Nb. Quel que soit le taux en Sb compris entre 2 %at. et 15 %at., les conductivités électroniques ont été améliorées d'au moins 4 ordres de grandeur par rapport à SnO_2 pur. La conductivité électronique atteint un maximum d'environ 1 S. cm^{-1} X6SS050, une valeur très proche de celle rapportée pour le Vulcan XC-72 (4 S. cm^{-1}).

Tableau 11: Conductivités électroniques obtenues par spectroscopie d'impédance sur xérogels SnO_2: Sb

Echantillons	Taux de dopage (%at.)	Conductivité (S/cm)
X6S	-	$1.9 \times 10^{-5} \pm 1.3 \times 10^{-5}$
X6SS020	Sb - 2	0.41 ± 0.16
X6SS050	Sb - 5	0.97 ± 0.14
X6SS100	Sb - 10	0.81 ± 0.4
X6SS150	Sb - 15	0.71 ± 0.39

Sur la base de cette première série de résultats encourageants, Sb a été choisi comme dopant pour améliorer la conductivité des aérogels de SnO_2.

Les aérogels ne sont pas assez monolithiques après calcination pour permettre des mesures de spectroscopie d'impédance et l'élaboration de pastilles s'est avérée être très difficile. Une cellule dédiée a alors été réalisée pour mesurer la résistance des aérogels. Lors des mesures, l'échantillon est pressé entre deux électrodes de cuivre insérées dans un cylindre en téflon. A titre de comparaison, on a également mesuré la résistance des xérogels dans les mêmes conditions.

L'évolution de la conductivité en fonction de la pression appliquée sur l'échantillon par les électrodes est illustrée sur la **Figure 60** pour les xérogels et la **Figure 61** pour les aérogels.

Cette première série de mesure sur les xérogels a permis de valider les mesures en comparant les résultats à ceux obtenus par spectroscopie d'impédance.

Comme attendu, la conductivité augmente avec la pression appliquée. Aucune différence significative n'a été observée suite à une variation du courant (-105 mA, 105 mA ou 400 mA). Dans la plupart des cas, un plateau est atteint à partir de 6×10^2 kg. m^{-2} de pression appliquée.

La **Figure 62** représente les évolutions de la conductivité en fonction du taux de dopage en Sb pour les aérogels et les xérogels. Les deux méthodes utilisées dans cette étude (1: Spectroscopie d'impédance, 2: calcul de la résistance avec la cellule dédiée) sont aussi représentées. Tout d'abord, les valeurs de conductivité électronique obtenues avec la cellule dédiée (avec une pression appliquée de 13×10^2 kg. m^{-2}, référencées (2)) sont 4 fois plus élevées que celles obtenues par spectroscopie d'impédance (données référencées (1)). Ceci est probablement dû à un meilleur contact entre les particules ainsi qu'entre l'échantillon et les électrodes résultant de la pression appliquée relativement élevée. Ce graphique montre aussi que la conductivité des xérogels est entre un et deux ordres de grandeur supérieure à

celle des aérogels. Enfin, quelle que soit la technique de mesure, et malgré des erreurs de mesure assez importantes, la conductivité atteint un maximum pour un taux de dopage de 5 %at. en Sb dans le cas des xérogels et entre 5 et 10 %at. pour les aérogels.

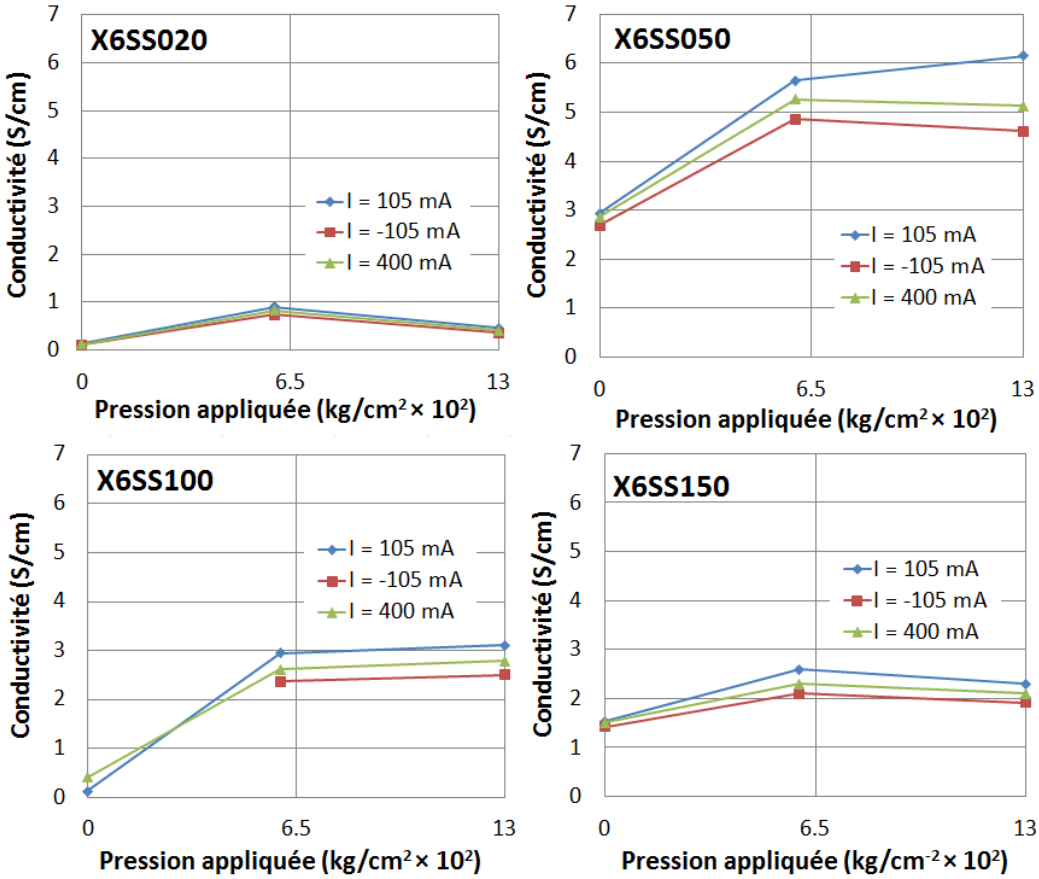


Figure 60: Evolution de la conductivité électronique des xérogels SnO_2: Sb en fonction de la pression appliquée

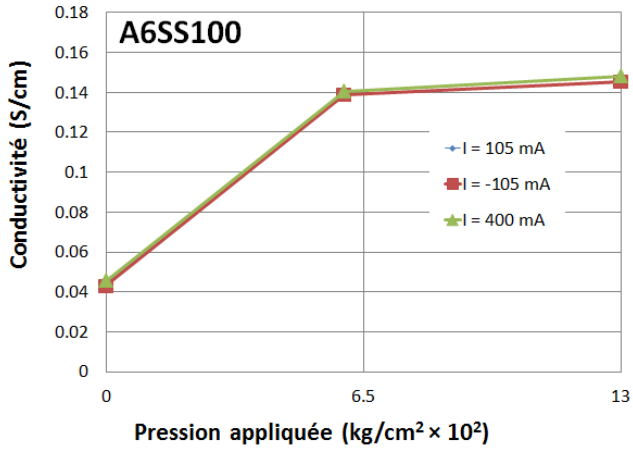


Figure 61: Evolution de la conductivité électronique de l'aérogel SnO_2: Sb 10%at. en fonction de la pression appliquée

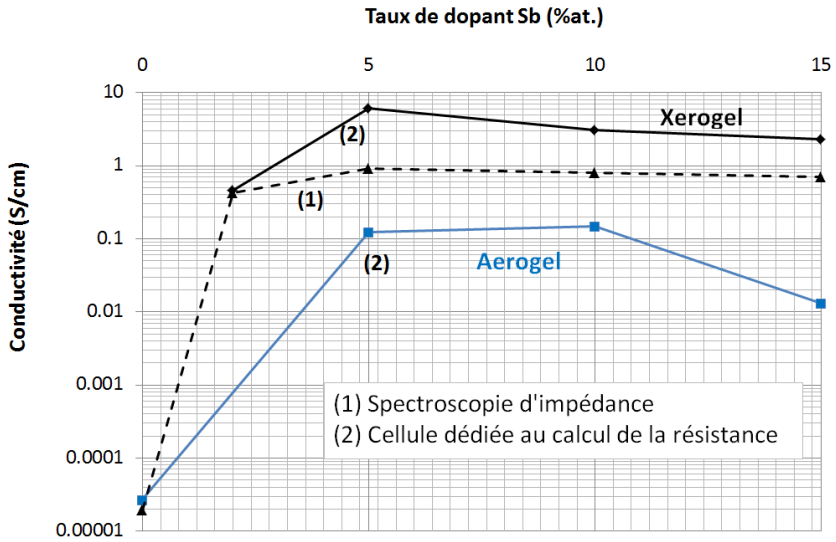


Figure 62: Conductivité électronique des xérogels et des aérogels en fonction du taux de dopage en Sb ((2) : P = 13 × 10^2 kg/cm^2)

Cette évolution observée de la conductivité électronique en fonction du taux de dopage en antimoine et la présence d'un maximum ont déjà été rapportés [139, 141, 143, 155, 210, 211]. Ce phénomène est lié au degré d'oxydation du dopant au sein de la matrice SnO_2.

SnO_2 est connu pour être un oxyde non stœchiométrique déficient en oxygène ($SnO_{2-\delta}$) [214]. Ces lacunes d'oxygène ($VO^{\bullet\bullet}$) sont alors compensées par des porteurs de charges négatives libres (e'), responsables de la conductivité électronique intrinsèque de SnO_2 (équilibre (62)). Par conséquent, la non-stœchiométrie de SnO_2 donne lieu à une conductivité de type n.

$$2\,O_O^x \leftrightarrows O_2(g) + 4\,e' + 2\,V_O^{\bullet\bullet} \qquad (62)$$

Lorsque SnO_2 est dopé par l'antimoine, une compétition possible entre les deux états d'oxydation de l'antimoine a été suggérée [184, 215-217]. Il a été démontré que lorsque Sb^{3+} est incorporé dans la matrice SnO_2, ce composé est oxydé pendant la calcination sous air [218]. Cette oxydation en Sb^{5+} est favorisée en présence de SnO_2, qui agit à la fois comme catalyseur et comme stabilisant de l'état Sb^{5+}. Plus la teneur en Sb est faible, plus le rapport Sb^{5+} / Sb^{3+} est grand. Autrement dit, pour les faibles taux de dopage, l'antimoine est majoritairement stabilisé à l'état Sb^{5+} après calcination. De plus Sb^{5+} possède un rayon ionique compatible pour permettre la substitution des ions Sn^{4+}. Cette substitution conduit à la génération de défauts $Sb_{Sn}^{\bullet}$ chargés positivement qui sont compensés par la création de lacunes d'étain, comme représenté par l'équation (63).

$$2\,Sb_2O_5 \xrightarrow{SnO2} 4\,Sb_{Sn}^{\bullet} + 10\,O_O^x + V_{Sn}^{4\prime} \qquad (63)$$

Ces lacunes d'étain peuvent alors réagir avec les lacunes « natives » d'oxygène, résultant de l'équilibre (62), ce qui diminue leur concentration. Une diminution de la concentration en lacunes d'oxygène permet de décaler l'équilibre (62) vers la droite en faveur de la formation d'électrons. Par conséquent, l'introduction de Sb^{5+} dans la maille rutile de SnO_2 va conduire à une augmentation de la concentration en porteurs de charges e' et donc à l'augmentation de la conductivité, comme nous l'avons observé pour les faibles taux de dopages en Sb.

Pour les taux de dopage plus élevés, Sb^{5+} est en trop grande quantité pour être totalement stabilisé et le ratio Sb^{5+} / Sb^{3+} diminue. Ainsi lorsque Sb^{3+} se substitue à Sn^{4+}, des lacunes en oxygène sont produites selon l'équilibre (64).

$$Sb_2O_3 \xrightarrow{SnO2} 2\,Sb'_{Sn} + 3\,O_O^x + V_O^{\circ\circ} \qquad (64)$$

Ces lacunes en oxygène ainsi formées vont avoir pour effet de déplacer l'équilibre (62) vers la gauche et donc de diminuer la concentration en porteurs de charges e'. Par conséquent, la conductivité électronique diminue, comme observé expérimentalement lors des dopages supérieurs à 5-10 %at..

Cette hypothèse, basée sur la théorie des défauts ponctuels, pourrait ainsi expliquer en partie la tendance observée sur la conductivité. Elle est cependant incomplète, car elle ne tient pas compte de différents paramètres, tels que le changement de morphologie entre les échantillons avec différents taux de dopage (plus le matériau est dense, plus la conductivité est élevée), et l'effet de la transition Sn^{4+} / Sn^{2+}. Il a également été rapporté que Sb^{3+} ne peut pas s'incorporer aussi bien que Sb^{5+} dans la coordination octaédrique de Sn^{4+}, ce qui induit des dopages moins efficace pour Sb^{3+} [213].

III. DISCUSSION (MATERIAU LE PLUS ADAPTE POUR L'APPLICATION)

Des matériaux SnO_2 dopé Sb, Ta et Nb ont pu être synthétisés sous forme xérogel et aérogel et leurs propriétés physico-chimiques caractérisées. Tant la morphologie que la conductivité électronique sont d'une importance capitale pour obtenir un support de catalyseur efficace.

D'un point de vue **morphologique**, nous avons déjà spécifié que la présence à la fois de méso et de macropores est bénéfique pour la gestion des fluides dans les électrodes [207]. En outre, étant donné que le diamètre optimal des particules de Pt doit être compris entre 3 et 4 nm, un grand volume microporeux doit être évité car ce type de pore est susceptible de se boucher après le dépôt de nanoparticules de platine. Les mésopores au contraire permettent une bonne dispersion des nanoparticules de platine en évitant l'obstruction des pores, tout en permettant une bonne circulation des gaz, même pour des débits élevés. Les macropores sont également bénéfiques pour évacuer efficacement l'eau provenant de gaz humidifiés d'une part et produite par la réaction de réduction de l'oxygène d'autre part.

Sur la base sur ces considérations, les aérogels de SnO_2 montrent une morphologie très intéressante. La combinaison de surfaces spécifiques relativement élevées (proche de 90 $m^2. g^{-1}$), de distributions de tailles de pore dans le domaine des moyens et grands mésopores (20 et 45 nm) ainsi que de volumes microporeux négligeables, fait des aérogels des matériaux particulièrement bien adaptés à l'application ciblée.

Dans la littérature, peu de recherches concernant l'utilisation de SnO_2 comme support de catalyseur pour PEMFC font état d'une telle morphologie, combinant surfaces spécifiques élevées et distributions de tailles de pores multimodales dans le domaine des mésopores pour des matériaux SnO_2 cristallins. Nos matériaux présentent des valeurs de surfaces spécifiques plus élevées que la plupart de celles rapportées dans la littérature pour SnO_2 [137, 138, 143]. En général, une surface spécifique élevée est développée au détriment d'une large distribution de tailles de pore et vice-versa. En effet des matériaux SnO_2 dopés au Sb nanostructurés et possédant de haute surfaces spécifiques ont déjà pu être synthétisés. Lee et al. [219] ont obtenu des valeurs de 100 $m^2. g^{-1}$ par précipitation à partir de chlorure dans des conditions basiques. Des matériaux SnO_2 obtenus par voie sol-gel en utilisant un *template* comme la dodécylamine [141, 144] ou la tétradécylamine [220] fournissent également des surfaces spécifiques élevées avec pour valeurs respectivement 216 $m^2. g^{-1}$ et 263 $m^2. g^{-1}$. Cependant, ces matériaux présentent une distribution de tailles de pore étroite centrée sur quelques nanomètres seulement.

Bien que les surfaces spécifiques développées par nos matériaux restent moins élevées que celles du carbone Vulcan XC-72 (254 $m^2. g^{-1}$), l'une des principales références de noir de carbone comme support de catalyseur, la différence de masse volumique est en faveur de

SnO_2. Nous pouvons effectivement espérer atteindre une surface développée identique pour un même volume d'électrode. Puisque nos aérogels se fissurent après calcination, il n'a malheureusement pas été possible de mesurer leur densité. Cet avantage sera vérifié après caractérisation électrochimique.

Ainsi, d'un point de vue morphologique, les matériaux développés dans cette étude sont des candidats prometteurs pour être utilisés comme support de catalyseur d'électrode de PEMFC.

Des **conductivités électroniques** suffisamment élevées ont été atteintes après un dopage au Sb. Le dopage au Nb a permis d'améliorer la conductivité électronique seulement d'un facteur 2 par rapport à SnO_2 pur, ce qui reste trop faible pour l'application visée. Cela est probablement dû à un dopage moins efficace avec Nb qu'avec Sb. D'une part, le degré de ségrégation à la surface des particules semble être plus grand pour Nb (voir *II.2. Composition chimique*). D'autre part, l'existence de domaines amorphes de Nb_2O_5 dus à une migration partielle de Nb lors de la calcination a été rapporté [221]. La présence de cette phase amorphe, et donc non détectable par DRX, suggère que le dopage au Nb est moins efficace et que les atomes de Nb sont moins bien insérés dans la maille du dioxyde d'étain. Enfin, l'association des défauts dus à l'introduction de dopants dans SnO_2 peut être moins favorable pour augmenter la conductivité électronique dans le cas de Nb que dans le cas de Sb.

La plupart des conductivités rapportées dans la littérature [143, 155, 210, 211] ont été mesurées dans des conditions différentes (valeurs de pressions appliquées sur les échantillons notamment). Etant donné que la conductivité dépend évidemment de la densité de la poudre (plus la densité est élevée, plus la conductivité est haute), il est assez difficile de comparer les valeurs de conductivité rapportées d'une étude à l'autre. Les valeurs obtenues dans notre étude pour les xérogels de SnO_2 dopés au Sb (non compactés) sont parmi les plus élevés rapportées.

Les conductivités électroniques des aérogels mesurées ici sont inférieures d'un ordre de grandeur à celles de leurs homologues xérogels et du noir de carbone. Il faut cependant noter que les matériaux de SnO_2 dopés développés dans cette étude sont destinés à servir de support au platine. Les nanoparticules de platine déposées à la surface de SnO_2 pourraient réduire la couche de déplétion en porteurs de charges, crée par des espèces oxygènes adsorbés (O_2^-, O^{2-} ou O^-) à la surface des particules de SnO_2 [222]. Ainsi, comme rapporté [148, 223], nous pouvons espérer une amélioration de la conductivité après dépôt de Pt.

IV. CONCLUSION

Des xérogels et des aérogels de dioxyde d'étain dopés niobium, tantale et antimoine ont été synthétisés par voir sol-gel à partir d'alcoxydes métalliques. Après une étape de calcination sous air à 600 °C pendant 5 h, seule la phase cristalline rutile de SnO_2 a été détectée par DRX aussi bien pour les matériaux SnO_2 purs que dopés au Sb et au Nb.

De par leur morphologie unique, les aérogels semblent être parfaitement adaptés pour être utilisés comme support de catalyseur. Ces matériaux présentent un réseau tridimensionnel de particules interconnectés, particulièrement aéré dans le cas des aérogels SnO_2: Sb. Les aérogels possèdent aussi des surfaces spécifiques relativement élevées, avec des valeurs d'environ 85 m²/g pour les aérogels dopés Nb, Ta et Sb à 10 %at., et une distribution de tailles de pore bimodale centrée sur 20 nm et 45 nm. Il est par ailleurs remarquable de noter que l'aérogel SnO_2: Ta (7.5 %at.) comprend de nombreux bâtonnets dont les dimensions (10-20 nm de diamètre pour une longueur d'environ 100 nm) permettent vraisemblablement d'envisager une utilisation efficace pour l'application recherchée.

Comme on pouvait s'y attendre, due à la voie de séchage, les xérogels ont montré une morphologie beaucoup plus dense avec seulement de petits mésopores (< 20 nm). Les xérogels fortement dopés à l'antimoine ont présenté une surface spécifique surprenamment élevée (60 m²/g pour SnO_2: Sb 15 %at.).

Tous les échantillons SnO_2 dopés Sb synthétisés dans cette étude ont montré une amélioration très significative de la conductivité électronique. Au moins quatre ordres de grandeur ont été gagnés par rapport au matériau pur. La conductivité électronique a atteint une valeur d'environ 1 S/cm pour le xérogel SnO_2: Sb (5 at%), du même ordre de grandeur que celle du noir de carbone Vulcan. La conductivité électronique des aérogels dopés au Sb est d'environ un ordre de grandeur inférieure à celle de leurs équivalents xérogels. Des conductivités électroniques faibles ont été obtenues dans le cas d'un dopage au Nb ($4.9\ 10^{-5}$ S/cm pour A6SN100 contre $2.9\ 10^{-5}$ S/cm pour le pur).

En se basant sur la couleur, bleutée, des aérogels dopés au Ta, on peut supposer que les valeurs de conductivité de ces échantillons soient comprises entre celle des échantillons dopés au Nb et celle des échantillons dopés au Sb.

Pour conclure, l'aérogel SnO_2: Sb à 10 %at. présente un bon compromis entre morphologie et conductivité électronique. A ce titre, ce matériau est un candidat très prometteur comme support de catalyseur pour les cathodes des PEMFCs.

CHAPITRE 4 : DEPOT DE NANOPARTICULES DE PLATINE SUR LA SURFACE DES AEROGELS DE SnO_2 ET CARACTERISATION DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET ELECTROCHIMIQUES

Trois aérogels dopés à 10%at. ont été sélectionnés pour l'étape de dépôt de platine, SnO_2 dopé à l'antimoine (A6SS100), au niobium (A6SN100) et au tantale (A6ST100).

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

Ce chapitre est divisé en deux parties.

Dans une première partie, la structure et la morphologie des nanoparticules de platine ont été caractérisées par DRX et MET et discutées pour trois méthodes de dépôt différentes, toutes basées sur l'utilisation du même précurseur, le sel de platine H_2PtCl_6, $6H_2O$.

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

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

Comme montré dans le chapitre 3, l'aérogel SnO_2: Sb (10 %at.) présente les propriétés physico-chimiques les plus adaptées en termes de morphologie et de conductivité électronique. Ce matériau a donc été sélectionné comme support pour tester et comparer différentes méthodes de dépôt de nanoparticules de platine.

La méthode de dépôt sélectionnée a ensuite été appliquée sur les supports SnO_2 dopés Nb et Ta. L'influence de la nature chimique du support de catalyseur, ie l'élément utilisé pour doper SnO_2, sur les performances des éléctrocatalyseurs a été étudiée.

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

Tous nos électrocatalyseurs ont été comparés à la référence TEC10E40E (40 % massique de Pt sur du carbone non graphité possédant une haute surface spécifique) de la société TANAKA. Cette référence est composée d'un support en noir de carbone possédant une haute surface spécifique ($S_{BET\ Pt/HSAC}$ = 800 m²/g). Comme nous l'avons vu au chapitre 1, un noir de carbone faiblement graphité possède un nombre de sites d'ancrage pour le platine plus important qu'un noir de carbone graphité. Il est donc particulièrement adapté pour l'obtention d'activités catalytiques élevées en début de vie. A noter tout de même que sa tenue à la corrosion est moins bonne qu'un carbone graphité.

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

Trois méthodes de dépôt ont été étudiées.

La première, nommée EG, est une méthode polyol largement répandue dans la littérature et déjà utilisée pour le dépôt de Pt sur SnO_2. Elle servira de référence et permettra d'évaluer les performances de notre nouveau support de catalyseur, mais aussi l'efficacité des deux autres méthodes de dépôt. Ces deux autres méthodes, nommées A et B sont quant à elles basées sur une première étape d'imprégnation du sel de platine suivie d'une étape de réduction.

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

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

I.1. VOIE POLYOL (METHODE EG)

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

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

Lors de cette méthode, les nanoparticules de platine sont d'abord formées en dissolvant 140 mg de H_2PtCl_6, $6H_20$ (Sigma-Aldrich, ref : 206083) dans 100 ml d'éthylène glycol (Alfa-Aesar, ref : A11591). Le pH a été ajusté à 10 par addition de NaOH en quantité correspondante. La solution a été chauffée par reflux à 160 ° C pendant 30 min sous argon.

A partir d'éthylène glycol (CH_2OH-CH_2OH) un acétaldehyde (CH_3-CHO) peut être formé par une réaction de déshydratation (65). L'acétaldehyde peut alors réduire les ions métalliques selon la réaction (66). Cette réduction douce favorise une croissance de particules métalliques relativement lente. En milieu basique, un glycolate (CH_3-CO-CO-CH_3) est formé par la réaction (67). Les glycolates sont des ligands qui vont stabiliser les nanoparticules ainsi produites et qui s'adsorbent préférentiellement sur certaines facettes du platine. Ainsi, certaines orientations cristallines du platine sont favorisées [229]. Pour cette méthode de dépôt, l'éthylène glycol va donc agir à la fois comme agent réducteur et stabilisant des nanoparticules de Pt.

$CH_2OH\text{-}CH_2OH \rightarrow CH_3\text{-}CHO + H_2O$ (65)

$MO_2 + 4\ CH_3\text{-}CHO \rightarrow M + 2\ CH_3\text{-}CO\text{-}CO\text{-}CH_3 + 2\ H_2O$ (66)

$CH_2OH\text{-}CH_2OH + 2\ OH^- \rightarrow CH_2O^-\text{-}CH_2O^- + H_2O$ $pK_a = 6.5$ (67)

Le support (A6SS100), dispersé dans 4 ml d'eau par sonication (Bandelin Ultrasonic Homogenizer HD 2200, 60 W (30 % valeur de la valeur maximale)), a ensuite été ajouté et le pH a été ramené à 2 par addition de H_2SO_4. Cette étape permet de passer sous le point isoélectrique (pzc) du dioxyde d'étain pour former des groupements de surfaces chargés positivement, ce qui favorise l'adsorption des nanoparticules de platine.

La dispersion a été laissée sous agitation magnétique pendant 3 heures à température ambiante avant filtration et lavage à l'eau. La poudre résultante a été calcinée à 160 ° C sous air pendant 2 h.

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

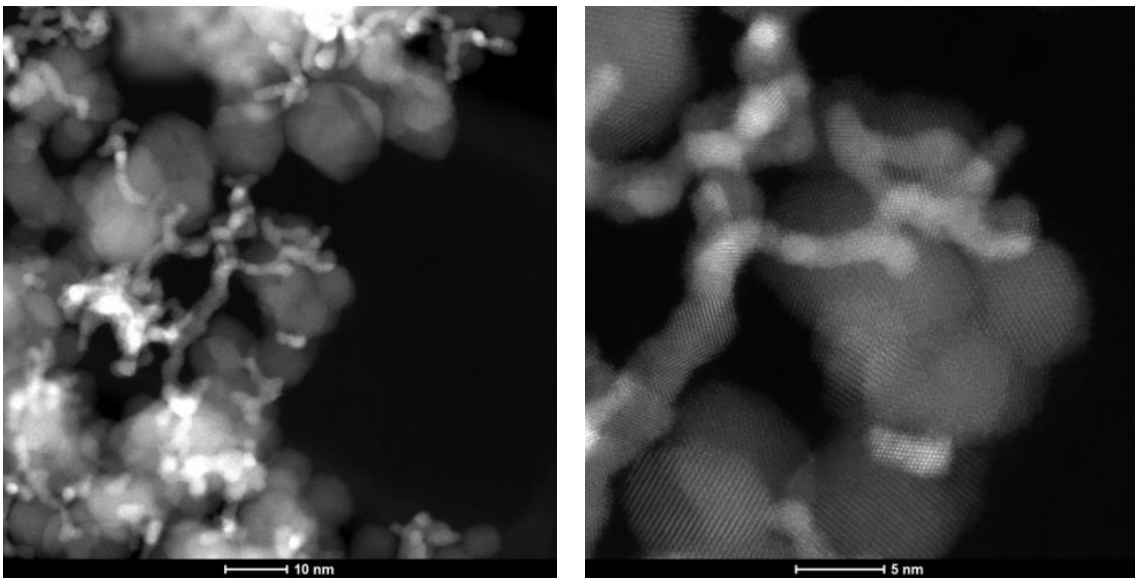


Figure 63: Images MET de Pt/A6SS100 obtenues à partir de la méthode EG

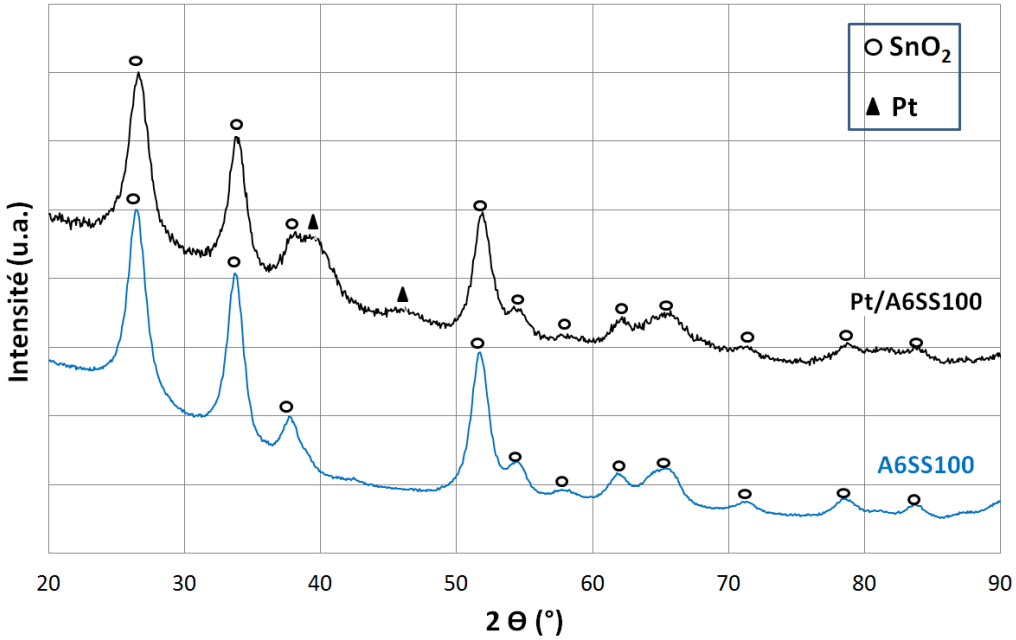


Figure 64: Diagrammes DRX de A6SS100 (bas) et de Pt/A6SS100 obtenus à partir de la méthode EG (haut)

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

I.2. Methode impregnation/reduction (A)

La méthode A est basée sur l'imprégnation d'un sel de platine ; H_2PtCl_6, $6H_20$ sur la surface du support. Le matériau support a d'abord été dispersé dans 4 ml d'eau par sonication. H_2PtCl_6, $6H_20$ a été dissout dans 10 ml d'eau, puis ajouté à la dispersion du support. La dispersion a été chauffée à 60 ° C sous agitation magnétique jusqu'à évaporation totale du solvant (l'eau). La poudre résultante a été calcinée à 350 ° C sous air pendant 1 h pour former un oxyde de platine et éliminer les éventuels composés organiques restants. La poudre est ensuite lavée à l'eau déionisée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'ions Cl- dans les eaux de lavage (les ions Cl- passés dans le filtrat ont été détectés par la formation d'un précipité AgCl avec l'ajout d'une solution de nitrate d'argent).

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

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

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

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

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

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

Enfin un traitement sous atmosphère oxydante a été appliqué après irradiation UV (A-7) et après irradiation UV et calcination sous H_2 (A-8).

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

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

	Voies de réduction et traitements thermiques		
Echantillons	**Irradiation UV**	**Calcination**	**Recuit**
A-1		H_2 (200°C, 3h)	
A-2	300W, 1h		
A-3	300W, 3h		
A-4	300W, 5h		
A-5	300W, 3h	H_2 (200°C, 1h)	
A-6	300W, 3h	H_2 (200°C, 3h)	
A-7	300W, 3h	Air (400°C, 2h)	
A-8	300W, 3h	H_2 (200°C, 3h)	Air (400°C, 2h)

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

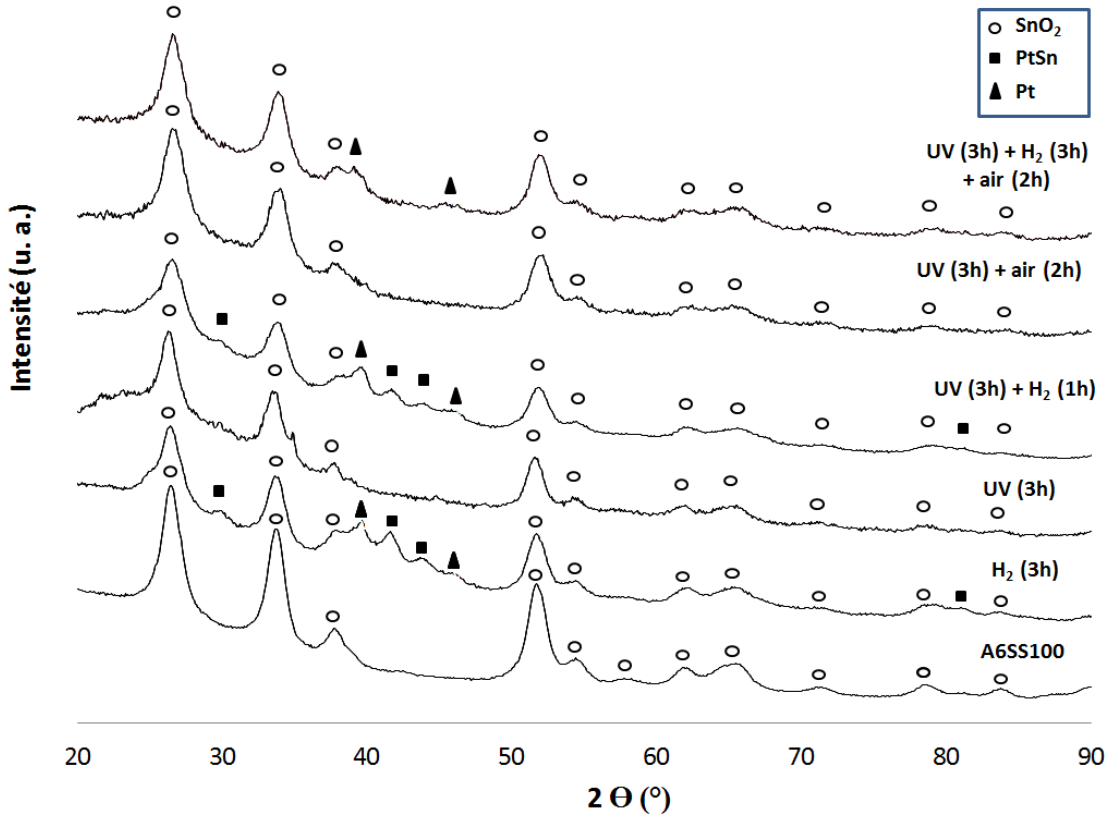


Figure 65: Diagrammes DRX de A6SS100 (l'aérogel SnO2: Sb (10 %at.)) et des électrocatalyseurs Pt/A6SS100 provenant de la méthode A ayant subies différentes voies de réduction et traitements thermiques

I.2.1. Reduction sous atmosphere reductrice – A1

L'échantillon A-1 a été réduit par une calcination sous atmosphère réductrice pendant 3 heures à 200 ° C. Cette température a été choisie de sorte à éviter la fusion de l'étain métallique ($T_{fusion\ de\ Sn}$ = 231 ° C) qui pourrait être présent suite à une éventuelle réduction de SnO_2.

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

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

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

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

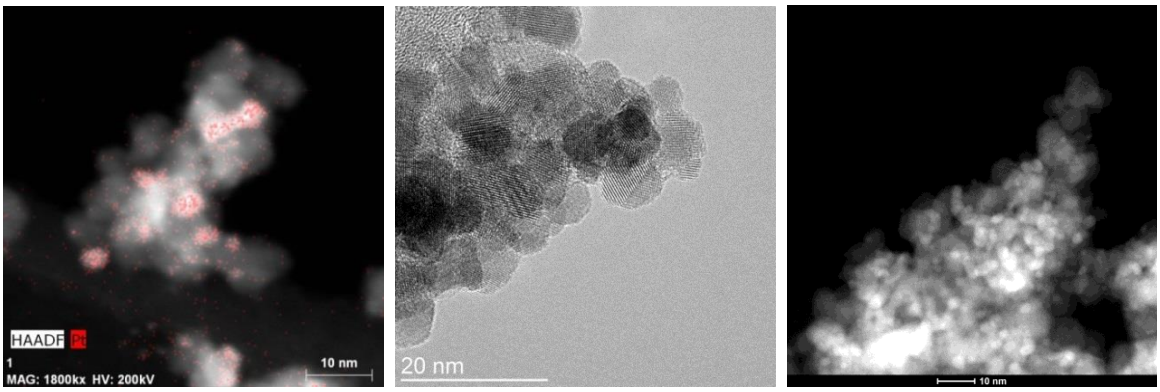


Figure 66: Images MET de Pt/A6SS100 provenant de la méthode A après réduction sous atmosphère réductrice (H_2, 200 °C, 3h), ie A-1

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

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

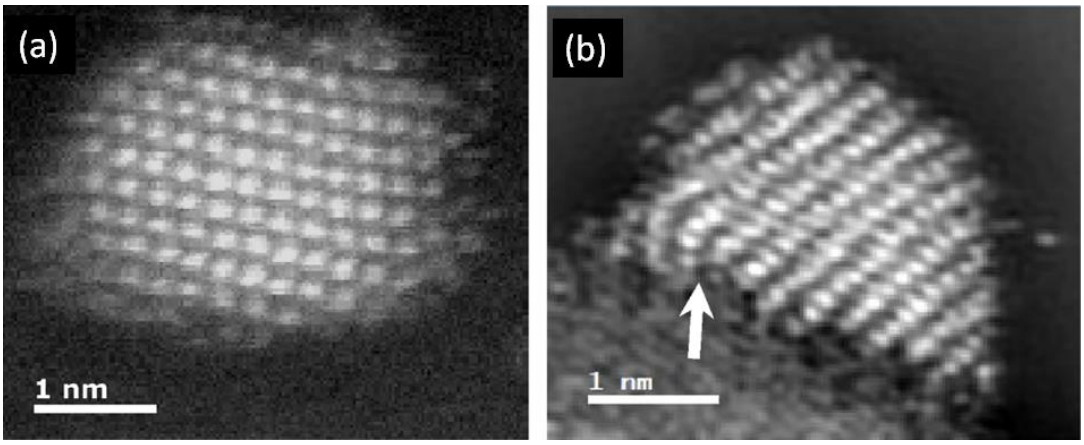


Figure 67: Images STEM-HAADF de (a) Pt/C et (b) Pt/SnO_2 obtenues par Daio et al [150]

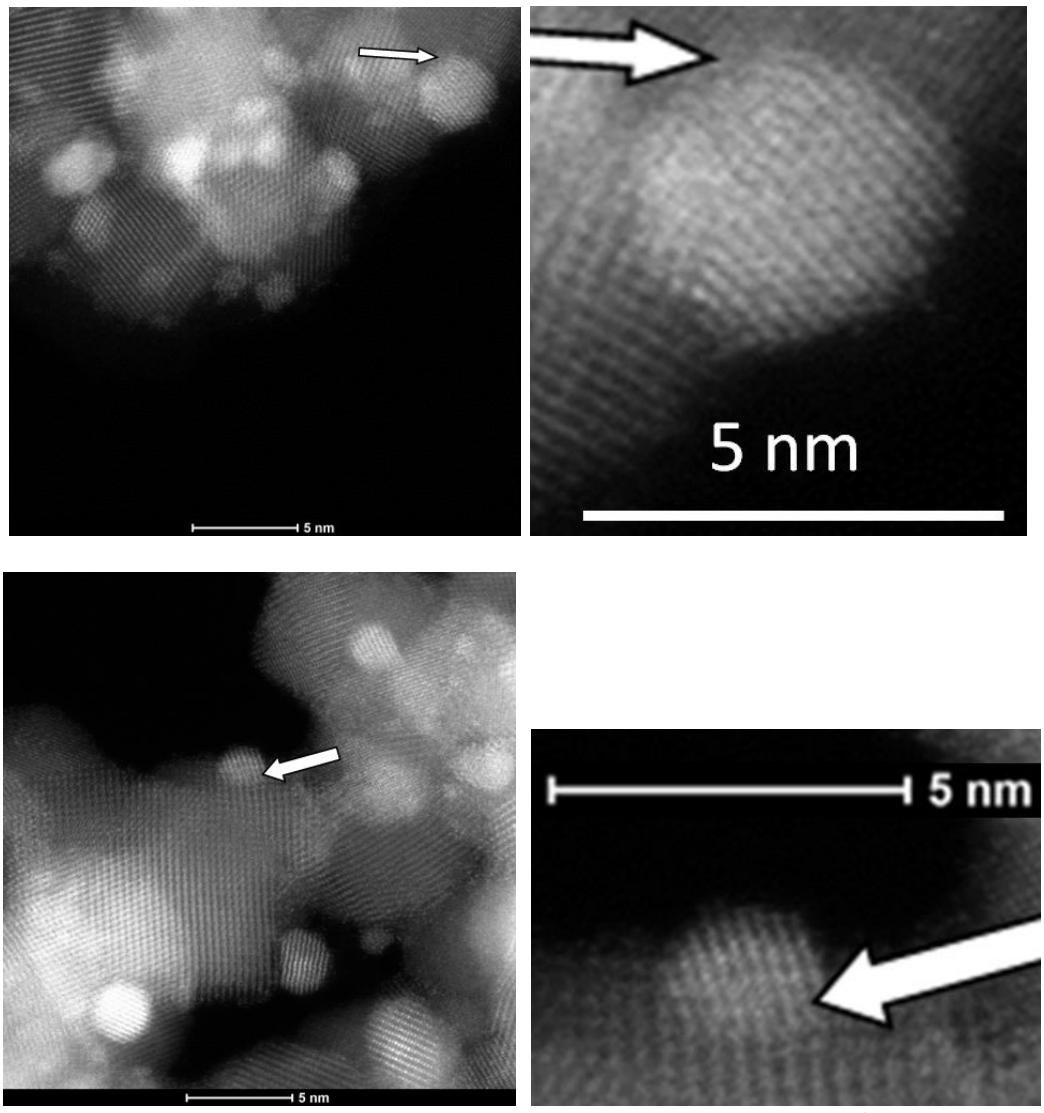


Figure 68: Déformation de la maille de platine observée sur les images MET de Pt/A6SS100 provenant de la méthode A après réduction sous atmosphère réductrice (H2, 200 °C, 3h), ie A-1,

I.2.2. Reduction sous rayonnement ultra-violet- A2 → A4

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

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

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

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

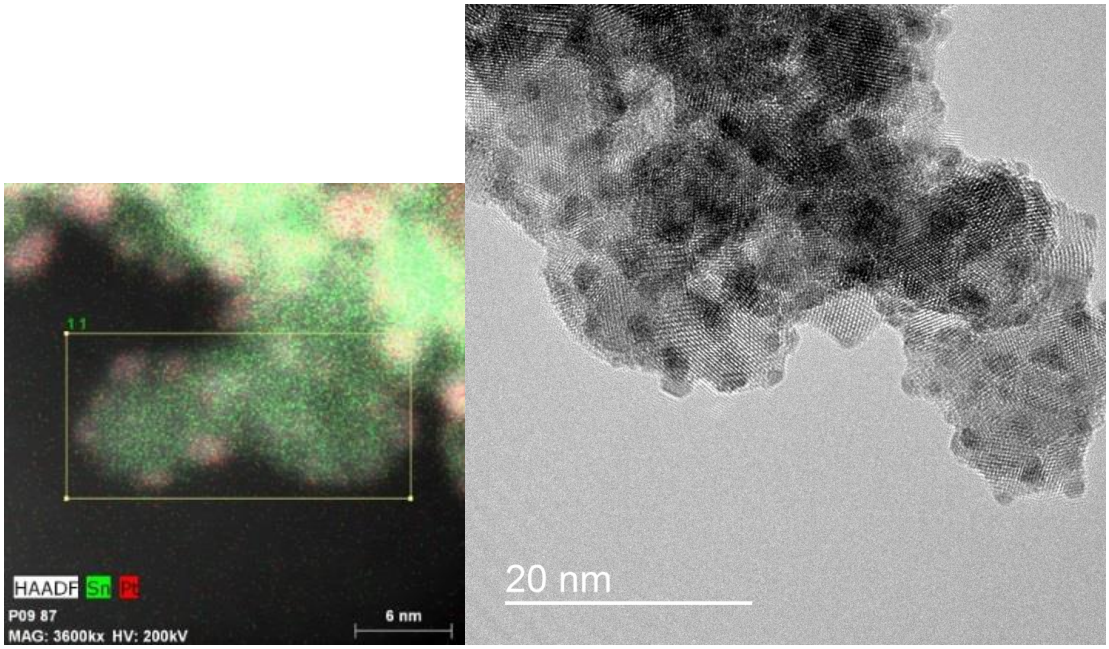


Figure 69: Images MET (HRTEM et HAADF / STEM) de Pt/A6SS100 provenant de la méthode A après réduction sous irradiation UV pendant 3 h, ie A-3

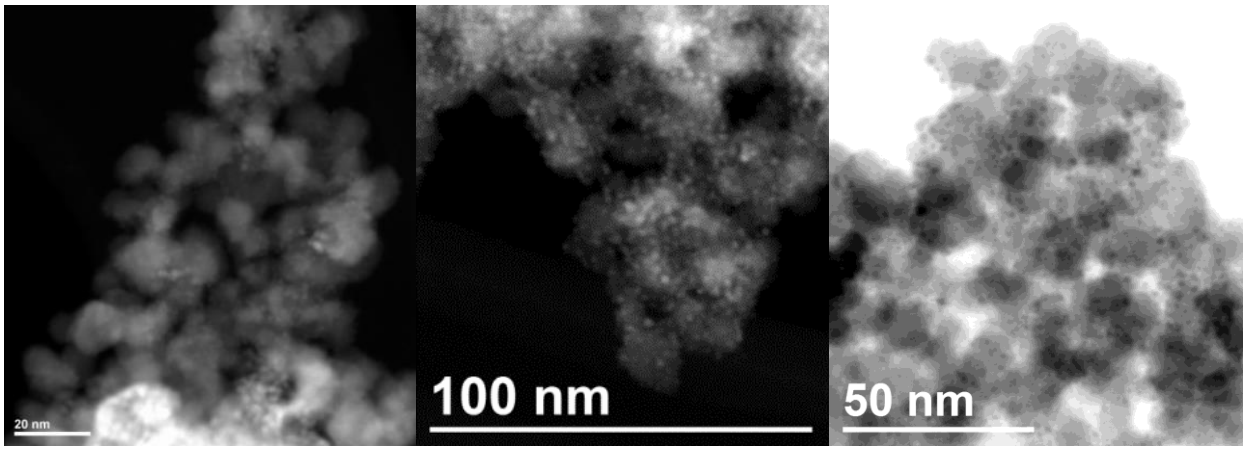


Figure 70: Images MET de Pt/A6SS100 provenant de la méthode A après réduction sous irradiation UV pendant (a) 1 h, (b) 3 h et (c) 5 h

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

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

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

I.2.3. Irradiation UV suivie de traitements thermiques- A5 → A8

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

L'addition d'une étape de calcination sous H_2, à 200 ° C pendant 1 h, après irradiation UV (échantillon A-5) conduit à la présence de Pt métallique et du même composé intermétallique qu'après réduction simple sous hydrogène (A-1) (**Figure 65**). Les nanoparticules de Pt sont bien dispersées à la surface de A6SS100 mais leurs tailles ne sont pas homogènes. Des particules d'environ 3 nm ont été observées par MET, tandis que

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

Ceci indique clairement que la réduction en deux étapes influe à la fois sur la structure et sur la morphologie des particules de Pt. Les nanoparticules de Pt sont en effet plus petites qu'après une unique réduction sous H_2 (échantillon A-1) et sont plus cristallines qu'après une unique réduction par irradiation UV (échantillon A-3).

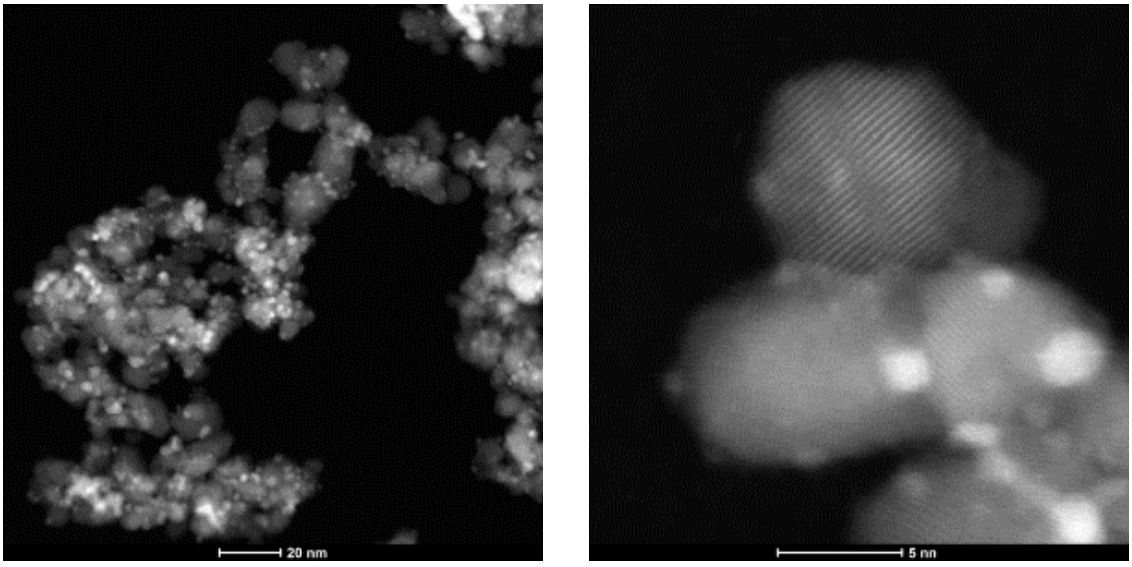


Figure 71: Images MET de Pt/A6SS100 provenant de la méthode A après réduction sous irradiation UV (300 W, 3 h) + calcination sous atmosphère réductrice (H_2, 200 °C, 1 h), ie A-5

Pour éviter la formation du composé intermétallique, un traitement thermique sous atmosphère oxydante a été réalisé à 400 °C. La température a été limitée à 400°C de sorte à préserver la texture du support (préalablement calciné à 600 °C lors sa cristallisation) i.e. éviter une chute trop importante de surface spécifique et une modification de la porosité. Avec l'ajout d'une calcination sous atmosphère oxydante après réduction par irradiation UV (échantillon A-7), aucun pic caractéristique du Pt n'a été détecté par DRX, voir **Figure 65**. La présence de nanoparticules a cependant bien été observée sur les images MET, avec des tailles de particules comparables à celles observées après irradiation UV + calcination sous H_2 (échantillon A-5), voir la **Figure 72**. Ces résultats indiquent que, alors que l'effet sur la taille des particules est similaire à celui d'une calcination sous hydrogène, le traitement thermique sous air n'est pas permis de cristalliser les nanoparticules de Pt.

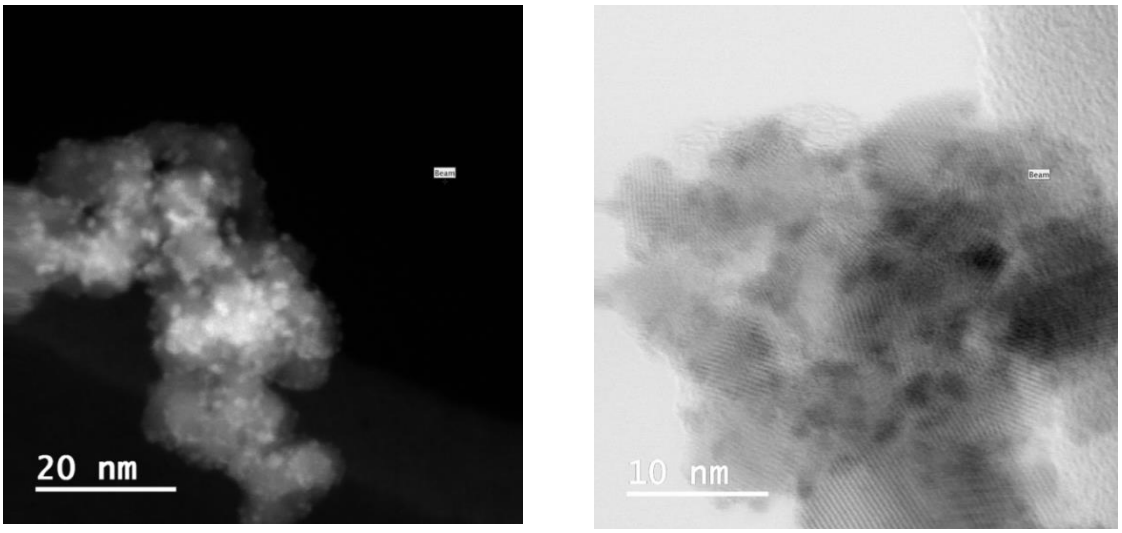


Figure 72: Images MET de Pt/A6SS100 provenant de la méthode A après réduction sous irradiation UV (300 W, 3 h) + calcination sous atmosphère oxydante (air, 400 °C, 2 h), ie A-7

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

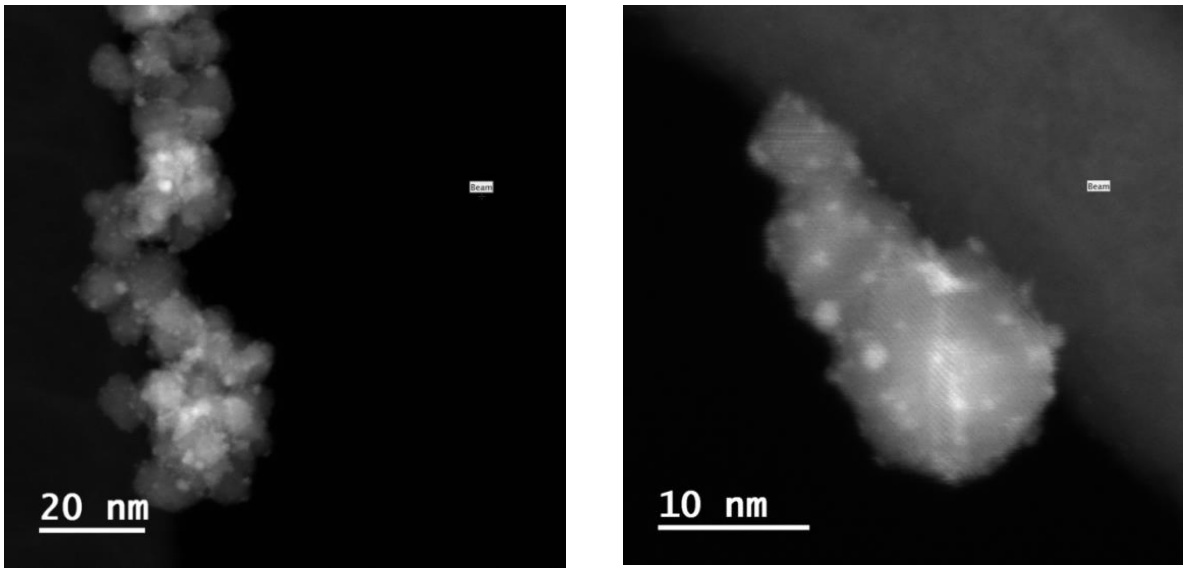


Figure 73: Images MET de Pt/A6SS100 provenant de la méthode A après réduction sous irradiation UV (300 W, 3 h) + calcination sous atmosphère réductrice (H_2, 200 °C, 1h) + recuit sous atmosphère oxydante (air, 400 °C, 2 h), ie A-8

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

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

Il faut aussi noter que nous avons observé ce qui semblerait être des contraintes au niveau de la maille du Pt à l'interface SnO_2 / Pt. Cette dernière observation a été attribuée aux fortes interactions entre Pt et SnO_2 et va en faveur de la théorie, parfois contestée, d'une interaction forte métal-suppot (SMSI, Strong Metal Support Interaction).

I.3. Methode impregnation/reduction bis (B)

La méthode A impliquait que, pendant l'étape d'imprégnation du sel de platine, le solvant était constamment en train de s'évaporer. Autrement dit le pH ne cessait de diminuer. Dans le cas de la méthode B, aussi basée sur l'imprégnation du sel de platine H_2PtCl_6, $6H_20$, le pH a été ajusté et maintenu dans un solvant éthanol/eau (80 : 20). Le support a été dispersé dans 4 ml d'eau par sonication (Bandelin sonoplus, 30 % valeur de la valeur maximale). H_2PtCl_6, $6H_20$ a été dissout dans un mélange de 160 ml de H_2O et 40 ml de EtOH, puis ajouté à la dispersion du support. Le pH a été ajusté à 2,8, 3,8 et 4,8 par addition de quantités correspondantes de NaOH ou de HCl. La dispersion a été laissée sous agitation magnétique pendant 24 heures à température ambiante avant filtration et lavage à l'eau. La poudre résultante a été calcinée à 350 ° C sous air pendant 1 h. La réduction de l'oxyde de platine a été réalisée par les même moyens que pour la méthode A : par irradiation UV ou par calcination sous atmosphère réductrice.

La **Figure 74** présente les diagrammes DRX des électrocatalyseurs Pt/A6SS100, pour lesquels l'imprégnation s'est produite pour un pH de 3.8, avant et après réduction par calcination sous H_2. Le diagramme du support seul (A6SS100) a aussi été représenté à titre de comparaison. Les pics caractéristiques du platine métallique (111), (200), (220) et (311) sont observés avant et après réduction. Ces pics sont plus intenses et les largeurs à mis hauteurs plus petites après réduction. Cela montre clairement qu'une calcination sous atmosphère réductrice à 200 °C pendant 3 h augmente la taille des cristallites de platine. Cela est confirmé par la comparaison des images MEB avant calcination, voir **Figure 75,** avec les images MET après calcination sous atmosphère réductrice, voir **Figure 76 c**. Les particules de Pt sont plutôt bien réparties sur la surface du support mais ont des diamètres de plusieurs

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

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

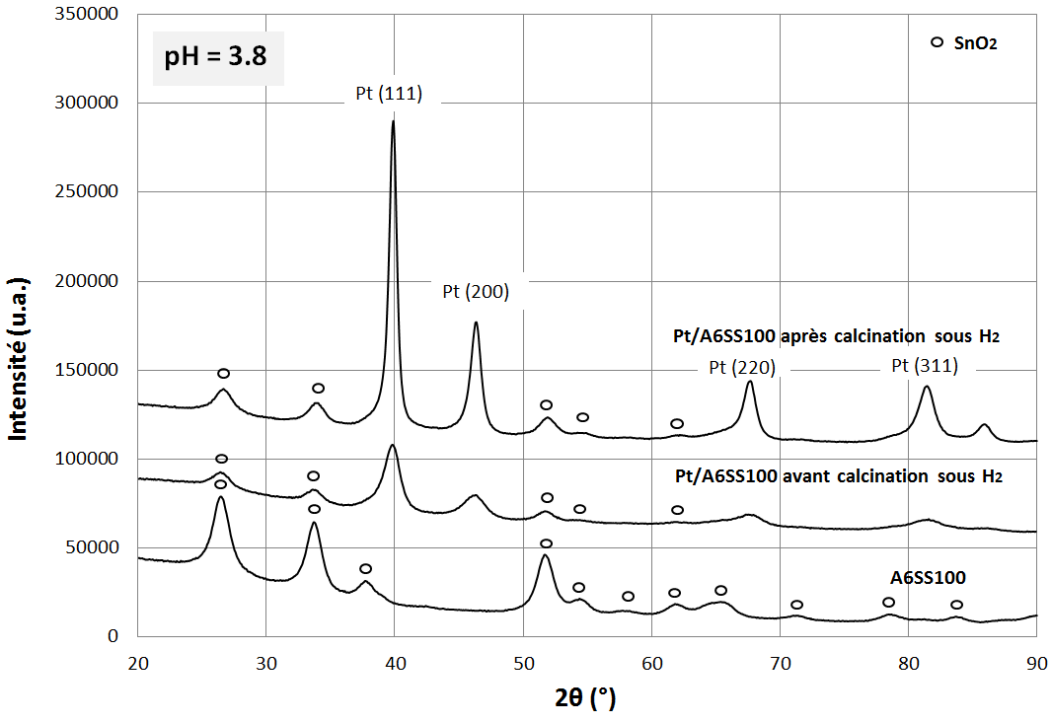


Figure 74: Diagrammes DRX de l'aérogel A6SS100, de Pt/A6SS100 avant calcination sous H_2 et de Pt/A6SS100 après calcination sous H_2

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

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

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

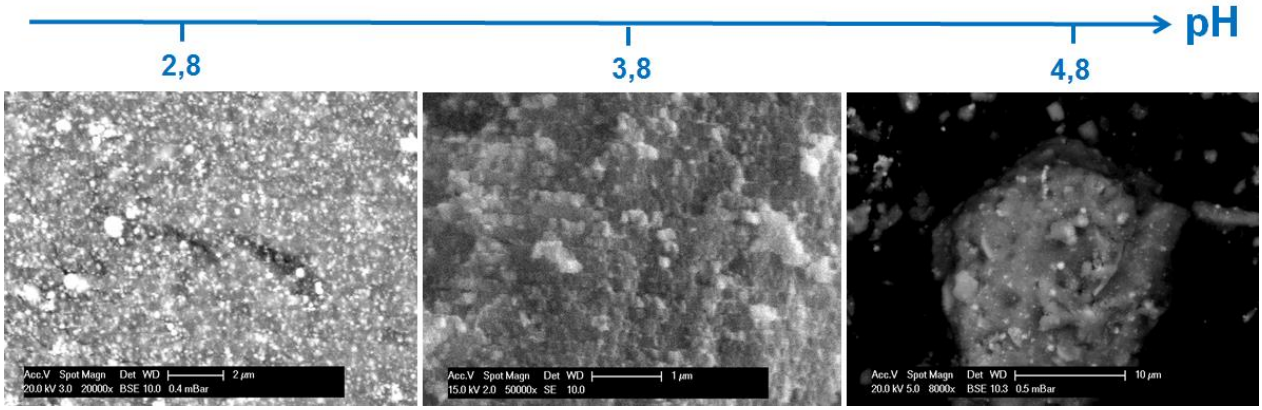


Figure 75: Images MEB de Pt/A6SS100 obtenues à partir de la méthode B pour pH = 2.8, 3.8 et 4.8

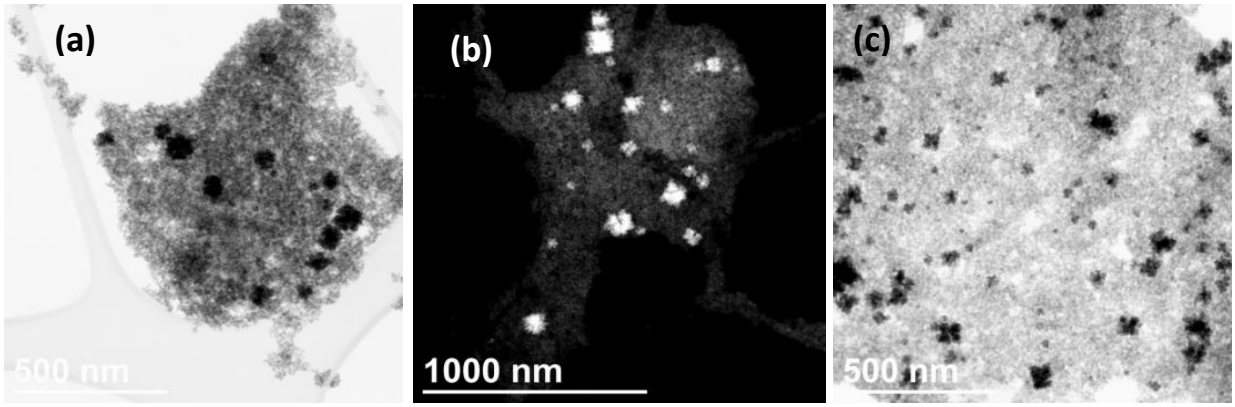


Figure 76: Images MET de Pt/A6SS100 obtenues à partir de la méthode B. (a) Imprégnation à pH = 2.8 et réduit par irradiation UV, (b) Imprégnation à pH = 2.8 et réduit par recuit sous atmosphère réductrice et (c) Imprégnation à pH = 3.8 et réduit par recuit sous atmosphère réductrice

I.4. Conclusion

Dans cette partie, trois méthodes différentes de dépôt de nanoparticules de platine sur la surface de l'aérogel SnO_2: Sb (10 %at.) ont été testées et comparées. Toutes utilisent le même sel de platine comme précurseur, H_2PtCl_6, 6 H_2O.

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

nanoparticules de platine obtenues s'arrangent sous forme de filaments sur la surface de l'aérogel SnO_2: Sb (10 %at.). Leur taille est de l'ordre de 2-3 nm et seul du platine métallique a pu être détecté par DRX.

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

Une simple réduction sous atmosphère réductrice (H_2/N_2) conduit à des tailles de particules trop importantes ainsi qu'à la présence d'un composé intermétallique PtSn.

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

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

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

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

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

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

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

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

II.1.1. MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE DU PLATINE

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

METHODE EG

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

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

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

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

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

Le calcul des surfaces électrochimiques actives (S_{Pt}) de l'électrocatalyseur Pt/A6SS100 conduit à une valeur relativement élevée, 32 m². g_{Pt}^{-1}. Elles restent tout de même plus de deux fois inférieure à celle de l'échantillon TEC10E40E (72 m². g_{Pt}^{-1}).

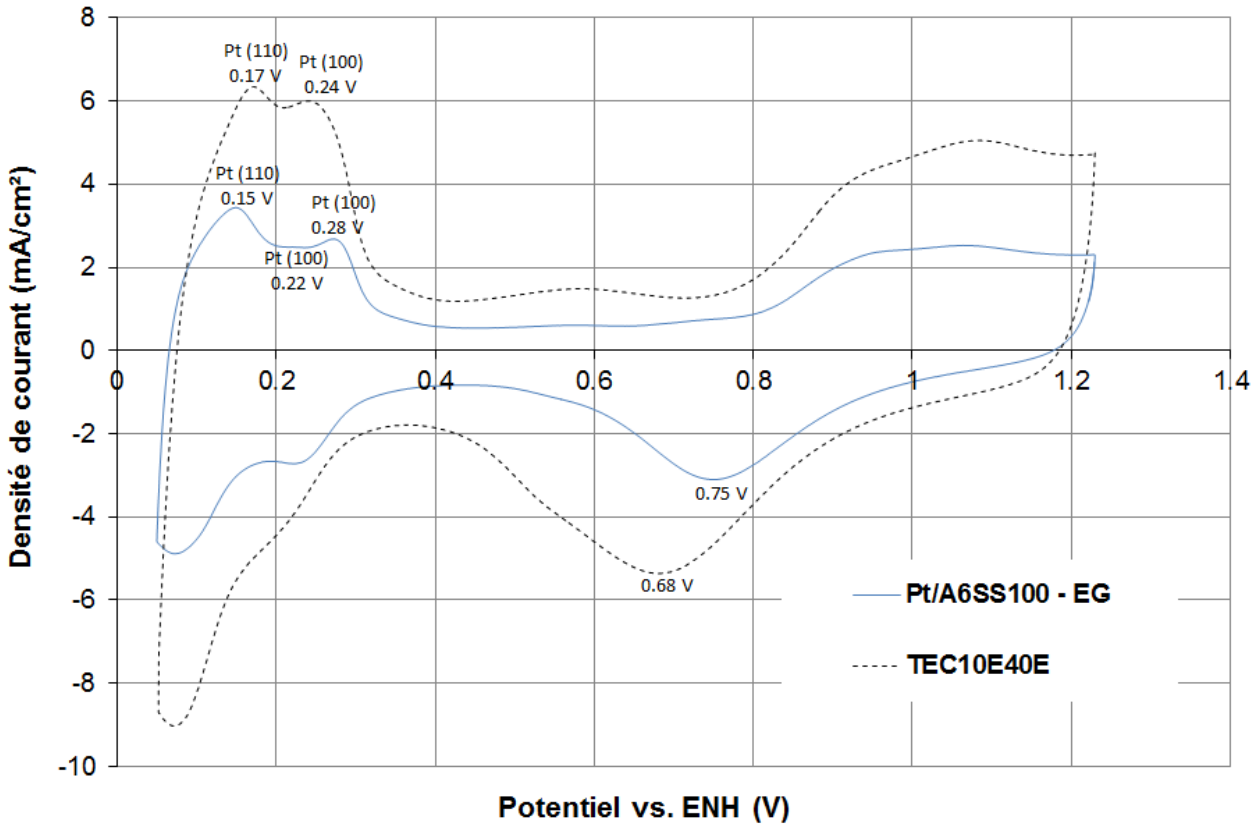


Figure 77: Courbes de voltammétrie cyclique sous argon des électrocatalyseurs Pt/A6SS100 provenant de la méthode EG et TEC10E40E. Une solution 0.1 M de H_2SO_4 a été utilisée comme électrolyte

METHODE A

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

Après réduction par irradiation UV (échantillon A-3) la surface électrochimique active est très faible (S_{Pt} = 6 m². g_{Pt}^{-1}). Ceci est cohérent avec les observations DRX (**Figure 65**), où aucun pic caractéristique du Pt n'a pu être détecté. Ces résultats confirment qu'une irradiation UV à 300 W pendant 3 h n'est pas suffisante pour permettre une réduction complète du platine.

L'étape de calcination sous atmosphère oxydante après irradiation UV (échantillon A-7) fournit une valeur élevée de surface électrochimique active avec 45 m². g_{Pt}^{-1}.

En remplaçant cette étape de calcination par une calcination à 200 °C sous atmosphère réductrice (H_2/N_2) (échantillons A-5 et A-6), les valeurs de surface électrochimique active ont été significativement améliorées par rapport à une irradiation seule sous U.V.. Elles sont légèrement plus grandes pour un temps de calcination long : 14,5 m².g_{Pt}^{-1} contre 13 m².g_{Pt}^{-1} respectivement pour les électrocatalyseurs A-6 et A-5, voir la **Figure 78**. Elles restent néanmoins trois fois plus faibles que celle obtenue après calcination sous air (A-7).

Cette différence importante, assez surprenante à première vue, est probablement la conséquence de la présence du composé intermétallique PtSn observé après calcination sous H_2, qui n'est pas ou est très peu électrochimiquement actif.

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

Finalement l'électrocatalyseur A-7 (irradiation sous UV + calcination sous atmosphère oxydante) est le seul échantillon de la méthode A montrant une valeur de surface électrochimique active plus grande que l'électrocatalyseur provenant de la méthode EG (respectivement 45 m². g_{Pt}^{-1} et 32 m². g_{Pt}^{-1}).

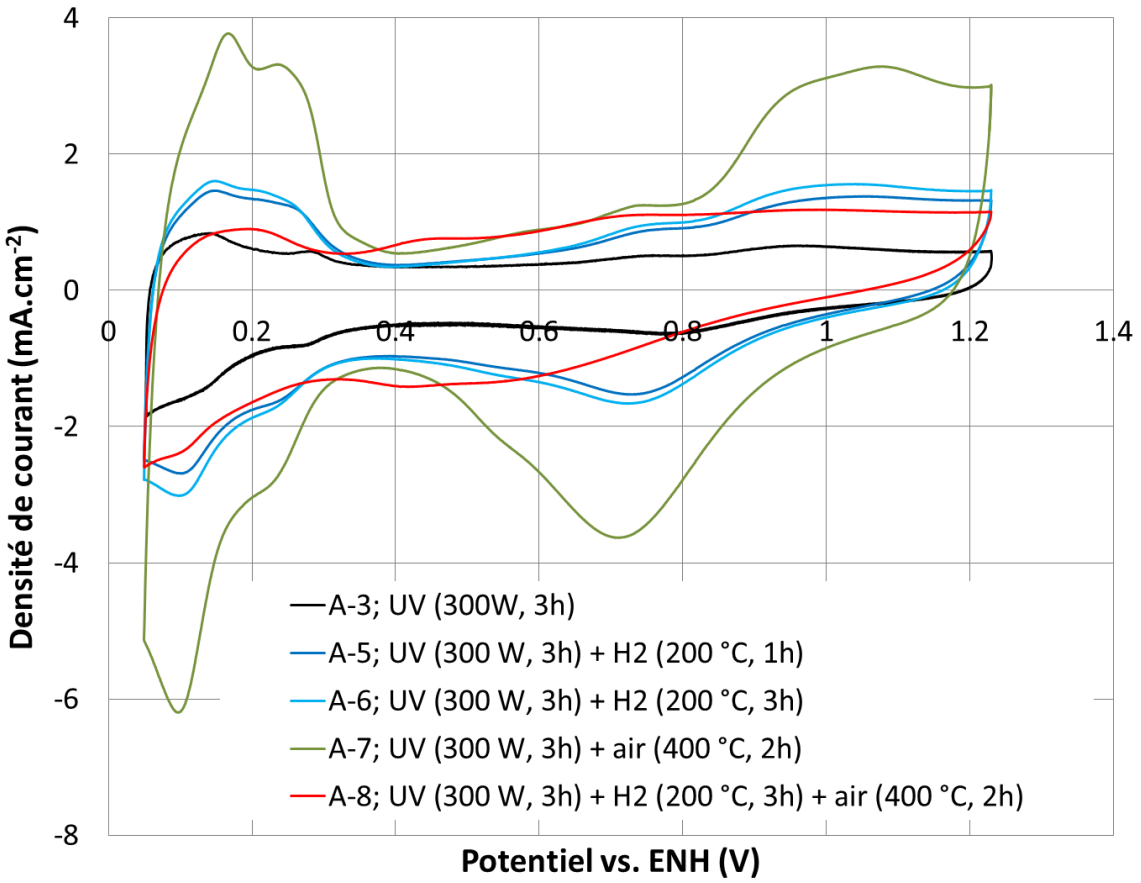


Figure 78: Courbes de voltammétrie cyclique sous argon des électrocatalyseurs Pt/A6SS100 provenant de la méthode A. Une solution 0.1 M de H_2SO_4 a été utilisée comme électrolyte

II.1.2. Mesure de l'activite catalytique pour la reaction de reduction de l'oxygene

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

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

METHODE EG

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

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

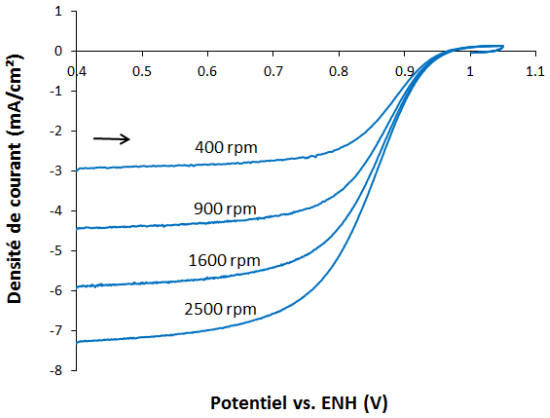


Figure 79: Courbes de voltammétrie cyclique en balayage de potentiel positif en électrolyte saturé en oxygène des électrocatalyseurs Pt/A6SS100 provenant de la méthode EG. Une solution 0.1 M de H_2SO_4 a été utilisée comme électrolyte

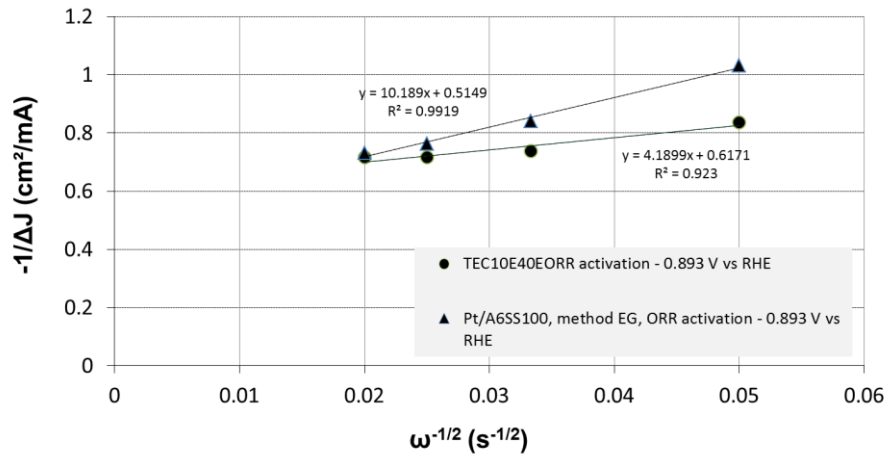


Figure 80: Droites de Koutecky-Levich pour Pt/A6SS100 provenant de la méthode EG et pour TEC10E40E

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

Echantillons	**Voies de réduction et traitements thermiques**	**S_{Pt} ($m^2.g_{Pt}^{-1}$)**	**Is (ORR) @ 0.893 V vs ENH (mA. mg_{Pt}^{-1})**
TEC10E40E	-	72	27
A-3	UV (300W, 3h)	6	-
A-5	UV (300W, 3h) + H_2 (200°C, 1h)	13	14
A-6	UV (300W, 3h) + H_2 (200°C, 3h)	14.5	22
A-7	UV (300W, 3h) + air (400°C, 2h)	45	21
A-8	UV (300W, 3h) + H_2 (200°C, 3h) + air (400°C, 2h)	-	-
EG	Ethylène glycol	32	32

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

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

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

Cependant ces conclusions doivent être nuancées. Pour ces analyses en électrode à disque tournant, la charge en platine sur la surface de l'électrode de platine a été fixée à 60 µg/cm² pour tous les échantillons. Or le dioxyde d'étain possède une densité « bulk » plus de deux fois supérieure à celle du noir de carbone. La couche catalytique déposée sur l'électrode de travail est donc plus épaisse dans le cas du TEC10E40E. Cela peut induire des difficultés de

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

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

METHODE A

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

En accord avec les mesures de voltammétrie cyclique sous Ar, les échantillons A-3 et A-8 présentent des zones H_{UPD} peu marquées rendant impossible le calcul des surfaces électrochimiques actives.

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

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

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

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

II.2. Durabilite de l'electrocatalyseur Pt/A6SS100 obtenu par la methode EG

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

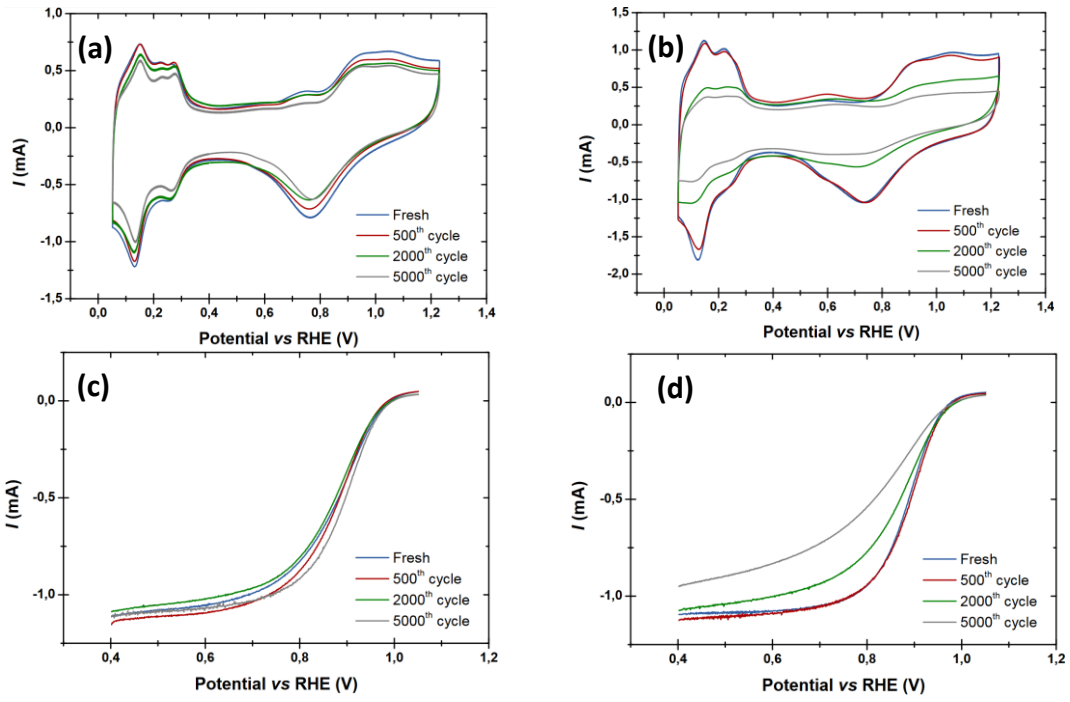


Figure 81: Voltamétrie cyclique sous électrolyte saturée en argon (a et b) et en oxygène en balayage positif (c et d) pendant les tests de vieillissement accéléré, composés de 5000 cycles entre 1 et 1.5 V vs. ENH à 80 °C, pour Pt/A6SS100 (a et c) et pour le TEC10E40E (b et d) - (Mesures LEPMI)

II.3. INFLUENCE DU DOPANT

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

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

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

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

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

II.3.1. MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE DU PLATINE

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

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

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

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

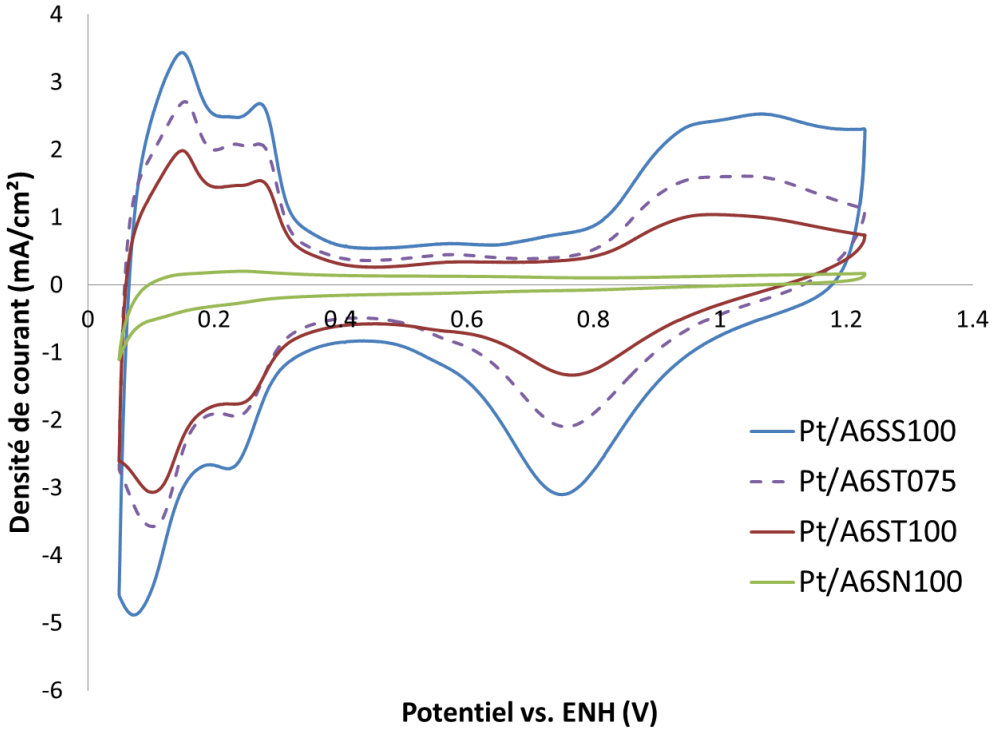


Figure 82: Courbes de voltammétrie cyclique sous argon des électrocatalyseurs Pt/A6SS100, Pt/A6ST075, Pt/A6ST100 et Pt/A6SN100 provenant de la méthode EG. Une solution 0.1 M de H_2SO_4 a été utilisée comme électrolyte

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

II.3.2. Mesure de l'activite catalytique pour la reaction de reduction de l'oxygene

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

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

Les électrocatalyseurs à base de SnO_2: Ta présentent quant à eux une activité catalytique pour l'ORR. Là encore la présence de bâtonnets semble être bénéfique. Comme le montre le **Tableau 14**, l'activité catalytique massique pour la réaction de réduction de l'oxygène atteint des valeurs de 14.5 mA/mg_{Pt} et 31.5 mA/mg_{Pt} pour respectivement Pt/A6ST100 et Pt/A6ST075, soit des valeurs plus de deux fois supérieures avec la présence de bâtonnets. L'activité catalytique massique de ce dernier est alors très proche de celle de Pt/A6SS100 (32 mA/mg_{Pt}).

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

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

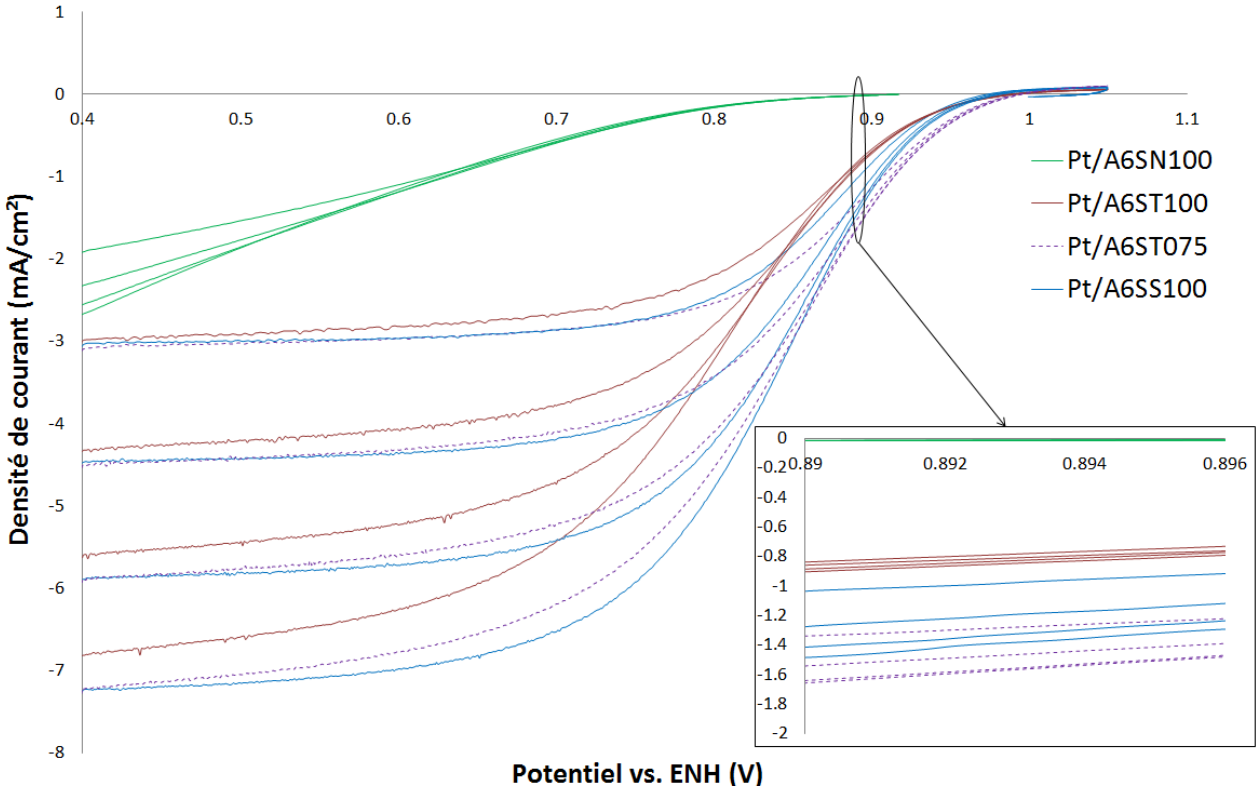


Figure 83: Courbes de voltammétrie cyclique en balayage de potentiels positif en électrolyte saturé en oxygène des électrocatalyseurs Pt/A6SS100, Pt/A6ST075, Pt/A6ST100 et Pt/A6SN100 provenant de la méthode EG. Une solution 0.1 M de H_2SO_4 a été utilisée comme électrolyte

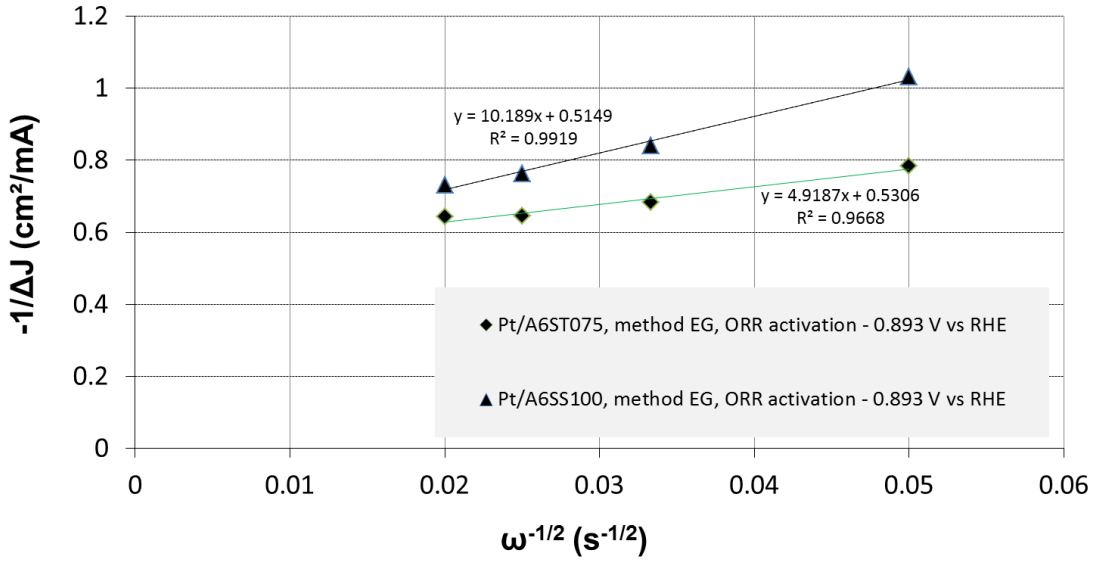


Figure 84: Droites de Koutecky-Levich pour Pt/A6SS100 et pour Pt/A6ST075

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

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

Or l'électrolyte étant le même et toujours saturé en oxygène, la viscosité cinématique de la solution d'électrolyte (v) et la concentration en oxygène au sein de l'électrolyte (C^b_{O2}) ne varient pas dans l'expression de coefficient directeur, cf équation (55) déjà mentionnée au Chapitre 2. De plus en admettant que le coefficient de diffusion de l'oxygène ne varie pas significativement d'un support à a l'autre, seul le nombre d'électrons mis en jeu (n) peut expliquer les valeurs des coefficients directeurs des droites de Koutecky-Levich obtenues. Cela implique que la réaction de réduction de l'oxygène se fait par un mécanisme à 4 électrons dans le cas de Pt/A6ST075 et par un mécanisme à 2 électrons dans le cas de Pt/A6SS100. A noter que cette interprétation est en contradiction avec certaines études suggérant que l'utilisation de dioxyde d'étain dopé antimoine comme support de catalyseur induit plutôt un mécanisme à 4 électrons [208]. Cela pourrait être vérifié avec des analyses RRDE (rotating ring-disk electrode). La réduction du peroxyde d'hydrogène, formé par ce mécanisme à 2 électrons, serait détectée au niveau de l'anneau.

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

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

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

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

III. CONCLUSION

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

Pour évaluer l'impact de l'utilisation de l'aérogel SnO_2: Sb (10 %at.) sur les performances électrochimiques, il a fallu obtenir un électrocatlyseur composé de nanoparticules de platine de taille 2-3 nm distribuées de façon homogène sur la surface de l'aérogel, comme c'est le cas pour les électrocatalyseurs de référence à base de noir de carbone. Pour cela il a d'abord fallu juger de l'efficacité des méthodes de dépôt de nanoparticules de Pt et des moyens de réduction ainsi que les traitements thermiques appliqués.

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

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

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

La réduction par traitement thermique sous atmosphère réductrice (H_2/N_2) a conduit à l'obtention de nanoparticules trop grosses (7-8 nm) pour l'application visée.

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

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

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

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

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

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

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

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

L'électrocatalyseur Pt/A6SN100 (dopage au Nb) n'a présenté aucune activité électrochimique, vraisemblablement à cause de la très faible conductivité électronique de SnO_2: Nb.

Les électrocatalyseurs à base de SnO_2: Ta présentent quant à eux une activité catalytique pour la réduction de l'oxygène. Cette activité s'est avérée être impactée de façon positive par la présence de bâtonnets au sein du composé A6ST075 (7.5 % de Ta). Ainsi les activités catalytiques massique pour la réduction de l'oxygène sont respectivement de 14 mA/mg_{Pt} et 31 mA/mg_{Pt} pour Pt/A6ST100 et Pt/A6ST075. Cette dernière valeur est très proche de celle de l'électrocatalyseur Pt/A6SS100 et supérieure à celle de l'électrocatalyseur de référence TEC10E40E. Le matériau A6ST075 semble donc prometteur comme support de catalyseur cathodique pour PEMFC.

Chapitre 5 : Tests en Pile, Performances et Durabilité

Le dernier chapitre de ce mémoire traite des tests en pile d'AMEs à base d'aérogels de dioxyde d'étain. Ces tests permettent d'évaluer les performances et la durabilité des AMEs en conditions quasi-réelles de fonctionnement d'une PEMFC. Par manque de temps, seuls deux AMEs intégrant notre support ont pu être testés. Les résultats présentés n'ont donc pu être ni reproduits, ni complétés.

Les chapitres précédents ont permis de sélectionner un électrocatalyseur pour la préparation de cathodes pour AME (assemblage membrane électrodes). Au chapitre 3, l'aérogel SnO_2: Sb (10 %at.) a présenté les meilleures propriétés physico-chimiques relatives à l'application de support de catalyseur. Le chapitre 4 a permis de sélectionner une méthode de dépôt de platine, c'est-à-dire la méthode EG. L'électrocatalyseur Pt/A6SS100 préparé par la méthode EG a donc été utilisé pour la formation d'AMEs.

Dans une première partie, ce chapitre traite de la préparation des AMEs. La cathode a été préparée en déposant la couche active sur la couche microporeuse de la couche de diffusion, puis l'AME a été formé par pressage à chaud.

La deuxième partie de ce chapitre concerne les tests en pile réalisés sur les AMEs préparés. Les performances en début de vie et après tests de vieillissement accéléré ont été mesurées par voltammétrie cyclique (en alimentation cathodique sous air et sous azote) et spectroscopie d'impédance.

Enfin une discussion à propos des mécanismes conduisant à des pertes de performance des AMEs à base de A6SS100 est proposée dans une dernière partie.

I. PREPARATION DES AMES

Les AMEs préparés, représentés schématiquement sur la **Figure 85,** sont constitués de :

- une anode commerciale chargée à 0.1 mg_{Pt}/cm^2 (40 % Pt/noir de carbone Vulcan) intégrant une couche de diffusion (GDE-S25-0.1, PaxiTech)
- une membrane en Nafion HP20 d'une épaisseur de 20 µm (Dupont de Nemours)
- notre couche catalytique à base de dioxyde d'étain
- une couche de diffusion cathodique (SGL24BC, SGL)
-

Pour cette étude les électrodes possèdent toute une surface de 25 cm^2.

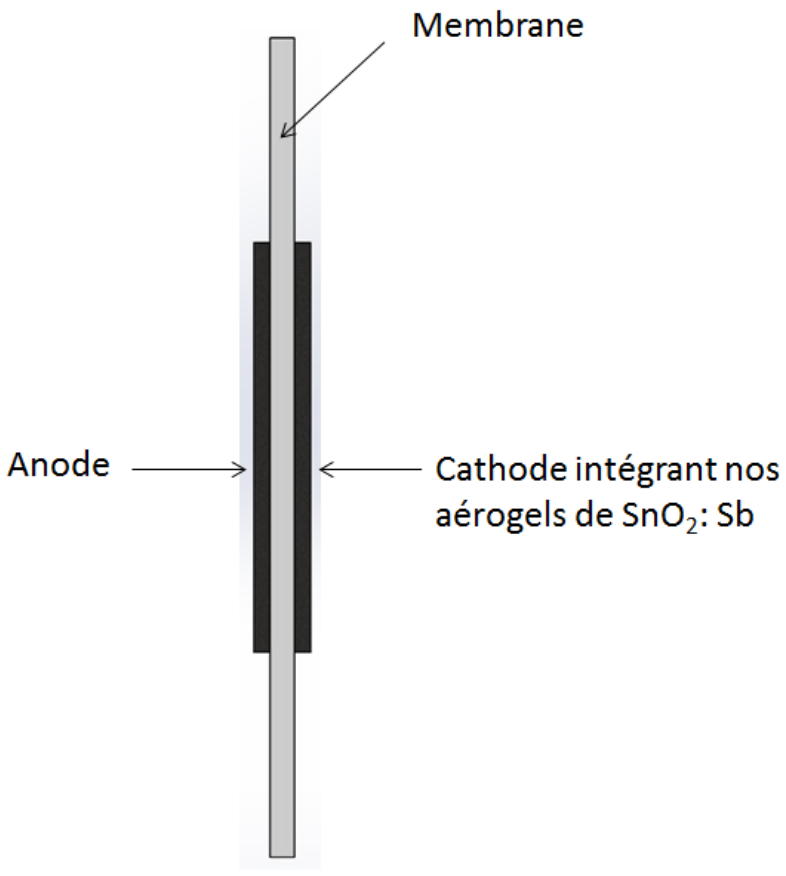


Figure 85: Représentation schématique d'un AME

I.1. DEPOT DE LA COUCHE CATALYTIQUE

La couche catalytique a été déposée par spray directement sur la couche microporeuse de la couche de diffusion (GDL pour Gas Diffusion Layer). L'encre catalytique est formulée pour être composée de 15 % massique de Nafion par rapport à la masse de l'électrocatalyseur. Le solvant utilisé est un mélange eau éthanol à 40 : 60 permettant à la fois une bonne dispersion de l'électrocatalyseur et une évaporation relativement aisée de celui-ci, ce qui facilite le dépôt. L'encre est ensuite passée 30 min sous ultrason (Elma S40, 140 W).

I.1.1. PRESENTATION DU ROBOT SPRAY

Le dépôt se fait à l'aide d'un robot spray représenté sur **Figure 86**. La couche de diffusion est déposée sur la plaque chauffante et est maintenue par un masque. Lors du dépôt, la buse est à une hauteur constante de 35 mm de la plaque chauffante.

Avant et après chaque dépôt de nombreuses purges à l'eau ultrapure doivent être réalisées en ouvrant au maximum la buse. Cela permet d'éliminer toutes impuretés provenant du dépôt précédant.

Avant d'être introduite dans le réservoir du robot, d'une contenance de 100 mL, l'encre est passée 2 min à la sonication (Bandelin Ultrasonic Homogenizer HD 2200, 60 W (30 % valeur de la valeur maximale)). Le réservoir est mis sous pression avec de l'air comprimé. Le déplacement de la buse est automatisé et contrôlé via une interface (I&J Fisnar Inc.). Le débit d'encre est quant à lui réglé manuellement par l'ouverture de la buse.

La méthode de dépôt sélectionnée dans cette étude consiste à remplir la fenêtre placée au-dessus de la GDL par plusieurs passages successifs en ligne droite de la buse, comme représenté sur la **Figure 87**.

Le programme utilisé pour automatiser le robot peut être trouvé en ANNEXE 3*: Programme du robot spray*.

La charge en platine de l'électrode ainsi produite est calculée en pesant la GDL avant et après le dépôt.

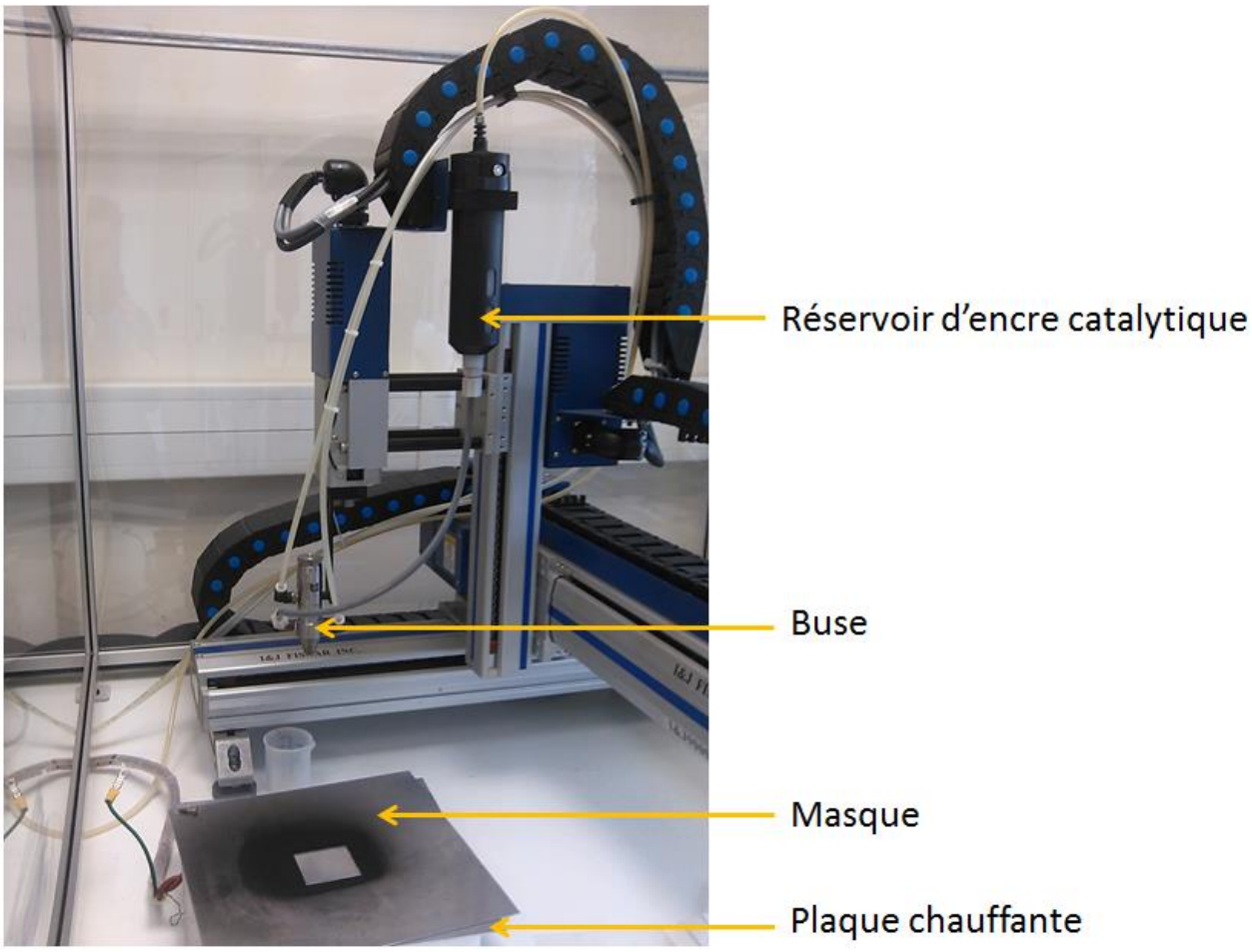


Figure 86: Photo du robot spray

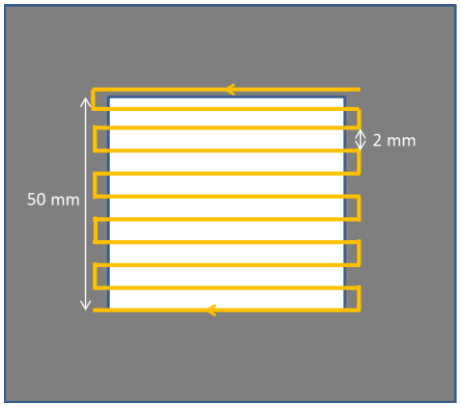


Figure 87: Tracé du passage de la buse lors du dépôt par spray

I.1.2. DEPOTS OBTENUS

Pour que le dépôt réalisé soit homogène, différents paramètres ont dû être réglés, tels que la quantité d'encre catalytique pouvant être introduite dans le réservoir du robot, le débit de la buse, ou encore la vitesse de déplacement de la buse.

Une dispersion étant métastable, celle-ci va forcément se redéposer, ce n'est qu'une question de temps. Il convient donc de travailler avec de petits volumes successifs d'encre. Considérant le temps de dépôt de l'encre contenue dans le réservoir et le débit d'encre, des volumes d'au maximum 20 mL doivent être introduits dans le réservoir du robot.

Le débit d'encre est réglé manuellement par l'ouverture de la buse. Celui-ci doit être ajusté de sorte à ne pas pulvériser trop d'encre sur la GDL (le solvant de l'encre pulvérisé lors du passage n doit être totalement évaporé avant le passage n + 1). En plus d'augmenter le temps du procédé de dépôt, de trop faibles débits d'encre pulvérisée vont avoir pour conséquence d'obstruer, voire de boucher la buse. A noter que pour ces raisons, l'ouverture de la buse doit être ajustée plusieurs fois au cours d'un même dépôt. Par ailleurs, la vitesse de la buse, doit être assez rapide de sorte à pouvoir pulvériser des débits d'encre assez importants tout en évitant que trop de solvant ne s'accumule localement sur la surface de la GDL.

Afin d'étudier l'influence de la vitesse de déplacement de la buse, les premiers dépôts ont été réalisés sur des feuilles de Kapton en utilisant une encre constituée de notre aérogel de SnO_2: Sb (A6SS100) sans platine. Ce matériau étant hydrophile, il se disperse aisément dans l'eau. Pour la formulation de cette encre, le solvant choisi est l'eau utrapure (sans éthanol). Les quantités sont les suivantes :

V_{H2O} = 46 mL

$m_{A6SS100}$ = 129 mg

$V_{\text{Nafion 5\%mass.}}$ = 73 µL

La **Figure 88** montre les dépôts obtenus à des vitesses de déplacement de la buse de 5 mm/s, 20 mm/s et 50 mm/s.

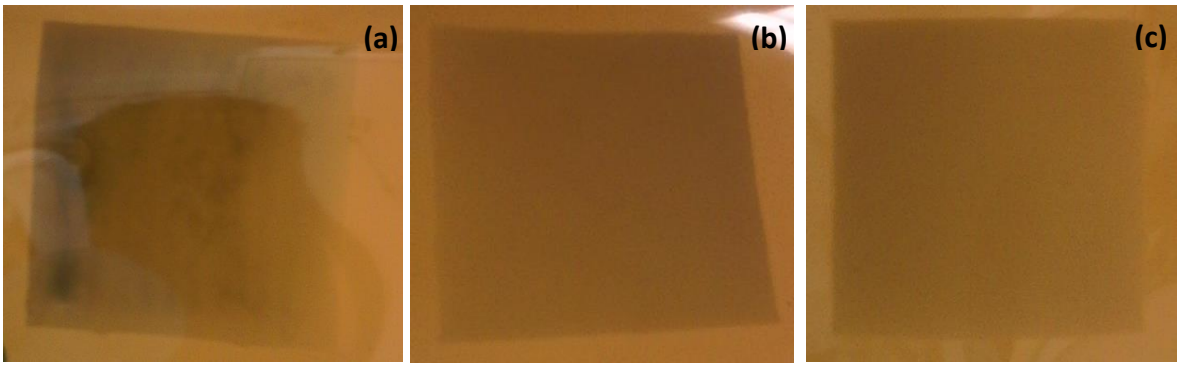


Figure 88: Dépôt par le robot spray de A6SS100 + Nafion (a) vitesse de la buse = 5 mm/s, (b) vitesse de la buse = 20 mm/s, (c) vitesse de la buse = 50 mm/s

Le dépôt réalisé à 5 mm/s montre une répartition très inhomogène. Les lignes de passage de la buse sont marquées et visibles. En augmentant la vitesse de déplacement de la buse à 20 mm/s, le dépôt est plus homogène, bien que certaines zones semblent plus épaisses que d'autres.

A 50 mm/s, le dépôt est cette fois-ci homogène (observation faite uniquement à l'œil nu). Cette vitesse de déplacement de la buse a donc été choisie pour réaliser les dépôts en utilisant l'électrocatalyseur Pt/A6SS100.

Le taux de Nafion a été fixé à 15 %. En considérant la surface spécifique du support (85 m^2/g), cette quantité permettrait, si le ionomère se répartie de façon homogène, d'obtenir une couche d'épaisseur de 1.2 nm.

Une première couche active a pu être déposée sur la couche microporeuse de la couche de diffusion. Les pertes, lors du procédé de dépôt par spray, sont assez élevées. Le rendement est seulement de 38 %. La quantité d'électrocatalyseur, préalablement préparé, n'a pas permise d'obtenir une charge ne platine 0.4 mg_{Pt}/cm^2 (quantité visée) mais seulement de 0.2 mg_{Pt}/cm^2. Cette cathode sera tout de même utilisée pour former un AME qui a été testé sur le banc de test monocellule.

Une deuxième couche active a été déposée sur la couche de diffusion. En tenant compte du rendement obtenu lors du premier dépôt, l'encre catalytique a été préparée selon les quantités suivantes :

V_{EtOH} = 128.5 mL

V_{H2O} = 87 mL

$m_{Pt/A6SS100}$ = 150.25 mg

$V_{\text{Nafion 5\%mass.}}$ = 485.1 µL

Pour résumer, deux couches actives à base d'aérogel de dioxyde d'étain dopé antimoine ont ainsi pu être déposées sur la couche de diffusion. La première contient un chargement en platine de 0.2 mg_{Pt}/cm^2, et la seconde un chargement de 0.4 mg_{Pt}/cm^2. Cette dernière est représentée sur la **Figure 89**. Bien qu'il soit difficile de différencier la couche active de la couche microporeuse (noir sur noir), le dépôt semble, à l'œil nu, parfaitement homogène sur toute la surface de la couche de diffusion.

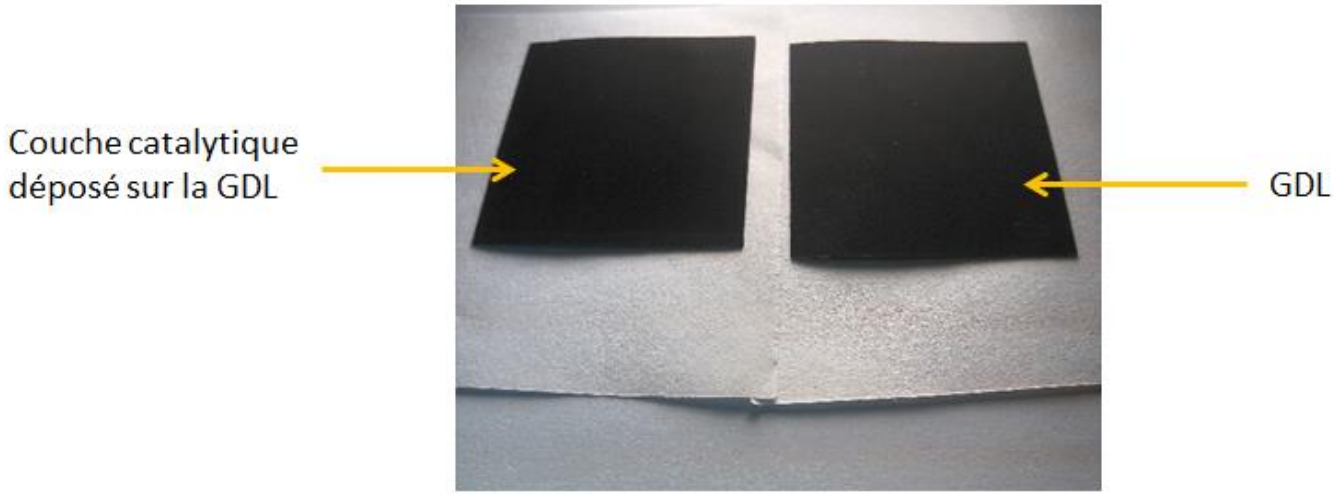


Figure 89: Photos de la couche de diffusion nue (à droite) et la couche active déposée sur la couche microporeuse de la couche de diffusion (0.4 mg_{Pt}/cm^2)(à gauche)

I.2. Preparation des AMEs

L'assemblage Membrane Electrode a été réalisé par pressage à chaud des différents composants.

La membrane utilisée pour l'assemblage membrane électrodes a préalablement été traitée comme suit :

- 30 min dans une solution d'acide nitrique à 0.5 M bouillante pour éliminer d'éventuels sels métalliques
- 30 min dans une solution de peroxyde d'hydrogène à 5 % massique bouillante pour oxyder la matière organique éventuellement présente
- 30 min dans une solution d'acide sulfurique à 0.5 M bouillante afin de protoner les groupements sulfonate du Nafion
- 30 min dans l'eau ultrapure bouillante

La couche active, déposée sur la couche de diffusion, la membrane traitée et l'anode sont insérées entre les deux plaques d'une presse hydraulique protégées par des feuilles de Kapton. Une pression de 0.8 tonne est ensuite appliquée à une température de 70 °C pendant 25 min.

A titre de comparaison, un AME de référence (cathode à base de Pt/HSAC, TEC10EA50E) réalisé au CEA-Liten (Grenoble) a été caractérisé dans les mêmes conditions que nos AMEs. Les caractéristiques de ces trois AMEs sont récapitulées dans le **Tableau 15**.

Tableau 15: Caractéristiques des AMEs testés sur bans de test monocellule

		AME-01	**AME-02**	**AME-Ref**
Cathode	Support de catalyseur	Aérogel SnO_2: Sb (10 %at.)	Aérogel SnO_2: Sb (10 %at.)	TEC10EA50E
	Catalyseur	Pt	Pt	
	Chargement en platine au sein de l'électrocatalyseur (% massique)	21	21	50
	Chargement en catalyseur sur la surface de l'électrode (mgPt/cm²)	0.2	0.4	0.36
Anode	Support de catalyseur	Noir de carbone Vulcan	Noir de carbone Vulcan	Noir de carbone Vulcan
	Catalyseur	Pt	Pt	Pt
	Chargement en platine au sein de l'électrocatalyseur (% massique)	40	40	40
	Chargement en catalyseur sur la surface de l'électrode (mgPt/cm²)	0.1	0.1	0.1

I. TESTS EN PILE

II.1. PROTOCOLE DE TEST

Le protocole de test en pile comprend une première étape de conditionnement de l'AME. Des courbes de polarisation sont ensuite enregistrées pour obtenir des informations sur les performances des AMEs, et en particulier les différents types de surtension (voir Chapitre 1 *I.1.2. Les surtensions apparaissant durant le fonctionnement des PEMFCs*). Les résistances des AMEs et les surfaces électrochimiques actives sont mesurées respectivement par spectroscopie d'impédance et par voltamétrie cyclique. La durabilité des AMEs est évaluée en comparant les caractéristiques obtenues avant et après tests de vieillissement accéléré (AST pour Accelerated Stress Test). La partie qui suit consiste à donner les conditions expérimentales pour chacune de ces analyses ainsi que des informations pratiques pour l'exploitation des résultats.

II.1.1. LE CONDITIONNEMENT

Avant de pouvoir commencer les caractérisations électrochimiques les AMEs sont conditionnés dans les conditions suivantes :

- T = 80 °C
  HR = 100 %
  P = 1.5 bars
  λ_{H2} = 1.2
  λ_{O2} = 2.5

Et selon le protocole suivant :

- Augmentation de l'intensité par palier de 2 A jusqu'à 20 A
  - Maintien de I à 20 A pendant 6 h
  - Abaissement de R_H à 50 %
  - Augmentation de l'intensité jusqu'à 25 A
  - Maintien de I à 25 A pendant 2 h

II.1.2. Courbes de polarisation (en galvanodynamique)

Pour tracer les courbes de polarisation, les AMEs sont maintenus dans les conditions suivantes :

- T = 80 °C
  HR = 50 %
  P = 1.5 bars
  λ_{H2} = 1.2
  λ_{O2} = 2.5

Les courbes sont obtenues selon le protocole suivant :

- -Augmentation de l'intensité jusqu'à 2.5 A à 0.5 A/min
  -Augmentation de l'intensité jusqu'à 37.5 A ou 0.4 V à 1 A/min

II.1.3. Mesure de Resistance

Dans notre cas, les analyses de spectroscopie d'impédance ont été réalisées successivement à 2.5 A, 12.5 A et 25 A, avec une amplitude correspondant à 10 % de l'intensité. La gamme de fréquences appliquée est [500 mHz – 50 kHz]. Les conditions d'analyse sont les suivantes:

- T = 80 °C
  HR = 100 %
  P = 1.5 bars
  λ_{H2} = 1.2
  λ_{O2} = 2.5

Les analyses de spectroscopie d'impédance permettent d'obtenir de nombreuses informations permettant d'optimiser la structure de l'AME (charge en platine, charge en ionomère au sein de la couche active, l'épaisseur de la membrane, la méthode de préparation d'AME…). Pour plus d'informations, voir ANNEXE 4 *: Spectroscopie d'impédance*.

II.1.4. MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE ACTIVE DU PLATINE (S_{PT}) (VOLTAMETRIE CYCLIQUE)

Le suivi de la surface active du platine des AMEs est un bon indicateur de l'état de vieillissement de l'AME. Pour ces mesures, la cathode est purgée puis alimentée à l'azote. La variation du courant en réponse à un balayage de potentiels allant de 0.08 V à 0.8 V à 20 mV/s est enregistrée dans les conditions :

- T = 80°C
  HR = 100%
  P = 1.5 bars
  Q_{H2} = 6 $L.h^{-1}$
  Q_{N2} = 9 $L.h^{-1}$

Comme dans le cas des analyses en électrode à disque tournant (cf *II.1.3.1Calcul de la surface spécifique du platine (*SPt)), la charge coulombique surfacique Q (C/cm²) est alors calculée en intégrant la courbe entre 0.08 et 0.4 V (correspondant à la désorption des ions hydrogène), ce qui permet de déduire la surface spécifique du platine.

II.2. PERFORMANCES EN DEBUT DE VIE

Cette partie est dédiée à analyser et à interpréter successivement les différentes analyses réalisées sur les AMEs en début de vie (courbe de polarisation, spectroscopie d'impédance et les voltamétries cycliques sous azote).

II.2.1. COURBES DE POLARISATION

Les courbes de polarisation des AMEs intégrant notre support (A6SS100, AME-01 et 02) et de l'AME de référence en début de vie sont représentées sur la **Figure 90**.

Comme le montrent ces courbes, les performances des AMEs à base de dioxyde d'étain sont nettement plus faibles que celles de l'AME de référence.

Une première observation est que la tension en circuit ouvert est de seulement 0.85 V pour l'AME-01 et 0.88 V pour l'AME-02 tandis qu'elle est de 0.93 V pour l'AME de référence. Cette chute de la tension à l'OCV par rapport à sa valeur théorique est communément expliquée par des réactions parasites (cf Chapitre 1 *I.1.1. La tension en circuit ouvert)*.

Comme nous l'avons montré au Chapitre 4, il semblerait que l'électrocatalyseur Pt/A6SS100 induise un mécanisme à 2 électrons pour la réaction de réduction de l'oxygène, et donc la formation de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Cela peut expliquer la valeur de la tension en circuit ouvert, plutôt basse, enregistrée pour les AMEs à base de A6SS100.

Sur les courbes de polarisation on peut ensuite distinguer trois types de surtension correspondant (i) aux pertes cinétiques (ii) aux pertes ohmiques et (iii) aux pertes de diffusion.

Aux faibles densités de courant, la chute logarithmique de la tension est plus prononcée dans les cas des AMEs à base de A6SS100 que pour l'AME de référence. Cela implique que les surtensions cinétiques de la réaction de réduction de l'oxygène sont plus grandes. L'énergie d'activation pour la réaction de réduction de l'oxygène semble donc être plus élevée dans le cas des AMEs à base de A6SS100.

La partie quasi-linéaire de ces courbes, représentative des surtensions liées aux pertes résistives (électronique et protonique), possède un coefficient directeur supérieur en valeur absolue dans les cas des AMEs à base de A6SS100 comparé à l'AME de référence. Cela suggère que les pertes résistives sont plus importantes pour les AMEs à base de A6SS100.

En comparant les courbes de polarisation des AME 01 et 02, peu de différences sur les performances peuvent être observées. Cela parait assez surprenant du fait que l'AME-02 contient un chargement en platine deux fois plus important que l'AME-01. Une conséquence directe de cette différence de chargement est que la couche active de l'AME-02 est plus épaisse que celle de l'AME-01. L'accès des électrons, des protons et/ou de l'oxygène au platine présent dans le volume des couches actives peut donc être plus difficile dans le cas l'AME-02. Ainsi le ratio (platine accessible) / (platine total) est vraisemblablement plus faible pour l'AME-02 que pour l'AME-01.

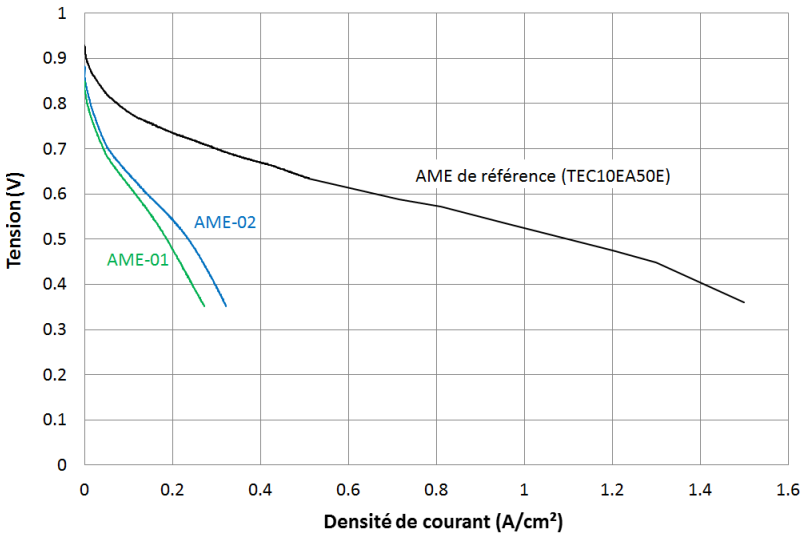


Figure 90: Courbes de polarisation de l'AME-01, l'AME-02 et de l'AME de référence en début de vie

II.2.2. Mesure de Resistance

Les performances de nos AMEs à base de A6SS100 étant trop faibles pour atteindre des intensités de 12.5 A (0.5 A/cm²) ou de 25 A (1 A/cm²), les analyses de spectroscopie d'impédance n'ont pu être réalisées qu'à 2.5 A (0.1 A/cm²).

Les courbes de Nyquist sont représentées sur la **Figure 91**.

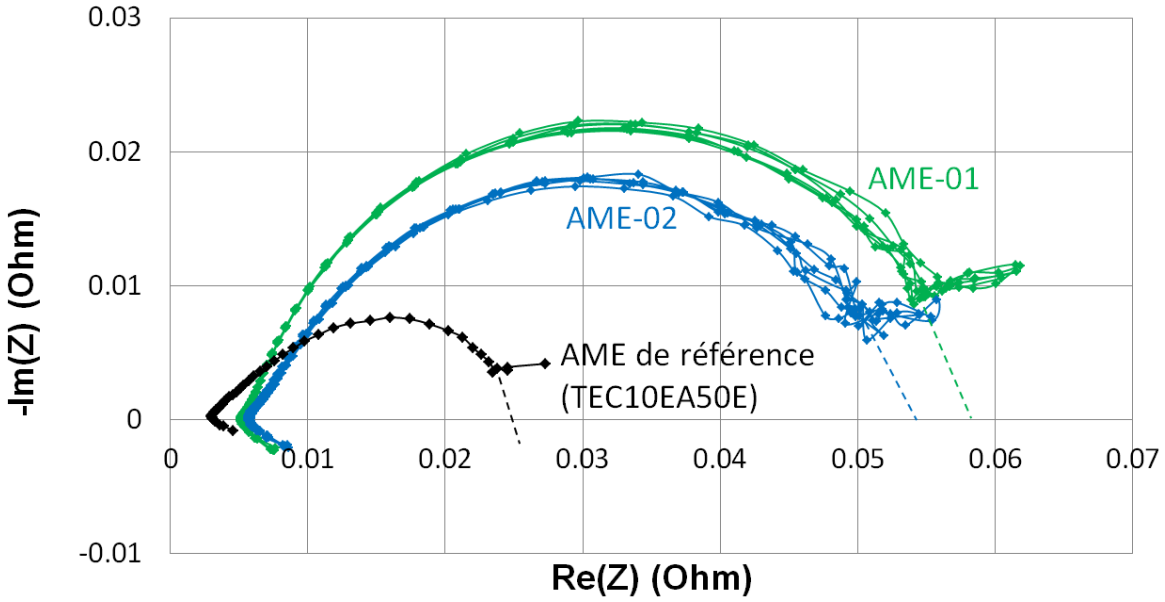


Figure 91: Courbes de Nyquist de l'AME-01, l'AME-02 et de l'AME de référence en début de vie enregistrées à 2.5 A pour une gamme de fréquence allant de 500 mHz à 50 kHz

Comme on pouvait s'y attendre pour des analyses réalisées à faible intensité (I = 2.5 A), un seul demi-arc de cercle est observable quel que soit l'AME considéré (cf ANNEXE 4 : Spectroscopie d'impédance).

A faible densité de courant, les surtensions liées à l'oxydation de l'hydrogène et aux transferts de masse peuvent être négligées. L'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses donne à haute fréquence la valeur de la résistance ohmique (R_Ω). Le diamètre de l'arc de cercle donne la valeur de la résistance de transfert de charge (R_tc). Les valeurs mesurées sont reportées dans le **Tableau 16**.

Tableau 16: Valeur des résistances ohmiques et des résistances de transfert de charge de l'AME de référence et des AME-01 et 02 obtenue à partir des courbes de Nyquist

	R_Ω (mΩ)	**R_tc (mΩ)**
AME_ref.	3.1	26
AME_01	5.3	58
AME_02	5.8	53

Concernant les résistances ohmiques de l'AME de référence, la contribution de la résistance électronique est négligeable devant la résistance protonique. La résistance ohmique mesurée (3.1 mΩ) correspond donc uniquement à la résistance protonique.

Dans le cas des AMEs à base de A6SS100, les résistances ohmiques sont plus élevées que pour la l'AME de référence, avec des valeurs mesurées de respectivement 5.3 mΩ et 5.8 mΩ pour l'AME-01 et l'AME-02.

Pour rappel, la conductivité électronique de l'aérogel SnO_2: Sb (10 %at.) a été mesurée à 0.12 S/cm contre 4 S/cm dans le cas du carbone Vulcan (cf Chapitre 3). De plus Senoo et al ont montré qu'après dépôt de platine, la conductivité électronique du dioxyde d'étain augmentait d'au moins un ordre de grandeur [148]. On peut donc s'attendre à ce que les valeurs de conductivité électronique de Pt/A6SS100 et TEC10EA50E soient proches. Les résistances électroniques des deux AMEs seraient alors, comme dans le cas de l'AME de référence, négligeable et seule la résistance protonique influencerait les valeurs de résistance ohmique.

Les résistances ohmiques des AME-01 et 02 sont très proches malgré une couche active deux fois plus épaisse pour l'AME-02 que pour l'AME-01 (conséquence de la différence de chargement en platine). Cela confirme que la résistance électronique a une influence négligeable sur la résistance ohmique.

La différence des valeurs de résistance ohmique entre l'AME de référence et les AMEs à base de A6SS100 provient donc d'un mauvais contact entre la membrane et les électrodes et/ou d'une mauvaise distribution du Nafion dans la couche active de la cathode des AMEs à base de A6SS100.

Les résistances de transfert de charge des AME-01 et 02 sont respectivement de 58 mΩ et 53 mΩ. Cela est vraisemblablement dû à la charge en platine à la cathode, deux fois plus importante dans le cas de l'AME-02.

La résistance de transfert de charge de l'AME de référence est de 26 mΩ ce qui représente une valeur deux fois inférieure à celles des AMEs à base de A6SS100. Les transferts de charge pour la réaction de réduction de l'oxygène semblent donc plus difficiles lorsque les nanoparticules de platine sont distribuées sur la surface de A6SS100.

Ceci confirme les interprétations faites sur les courbes de polarisation.

II.2.3. Surface de platine actif

Pour calculer les surfaces électrochimiques actives des courbes de voltamétrie cyclique ont été enregistrées en alimentant la cathode à l'azote.

Dans le cas de l'AME de référence, les surfaces électrochimiques actives ont été calculées à partir des courbes représentées sur la **Figure 92 (a)**. Ainsi l'AME de référence possède une valeur de surface électrochimique active de 48 m^2/g_{Pt}.

Les courbes obtenues pour l'AME-01 sont représentées sur les **Figure 92 (b)** et **(c)**.

Trois premiers cycles ont d'abord été réalisés à une humidité relative 90 % après 10 minutes en circuit ouvert, **Figure 92 (b)** (tension proche de 0). Un pic très intense est observé pour le premier cycle dans la région de désorption des ions hydrogène.

Trois autres cycles ont ensuite été réalisés après 10 nouvelles minutes en circuit ouvert à une humidité relative de 50 % (**Figure 92 (c)**). Le pic intense observé précédemment se répète sur le premier des trois cycles, avec une intensité plus faible.

Le pic observé sur les premiers cycles n'a pas pu être attribué mais il est beaucoup trop intense pour correspondre à la seule désorption des ions hydrogène.

A noter qu'il n'a pas été observé lors des analyses sur électrode à disque tournant réalisées dans des conditions d'analyse différentes (Chapitre 4) : électrolyte liquide et température de 25 °C.

L'aire sous les courbes correspondant à la région de désorption des ions hydrogène des deux cycles suivants est trop faible pour permettre le calcul des surfaces électrochimiques actives.

Afin d'éviter le phénomène à l'origine de ce pic qui pourrait impacter les performances des AMEs, il a été décidé de ne pas appliquer de potentiel inférieur à 0.35 V vs à l'AME-02. Les courbes de voltamétrie cyclique en alimentation en azote n'ont donc pas été réalisées.

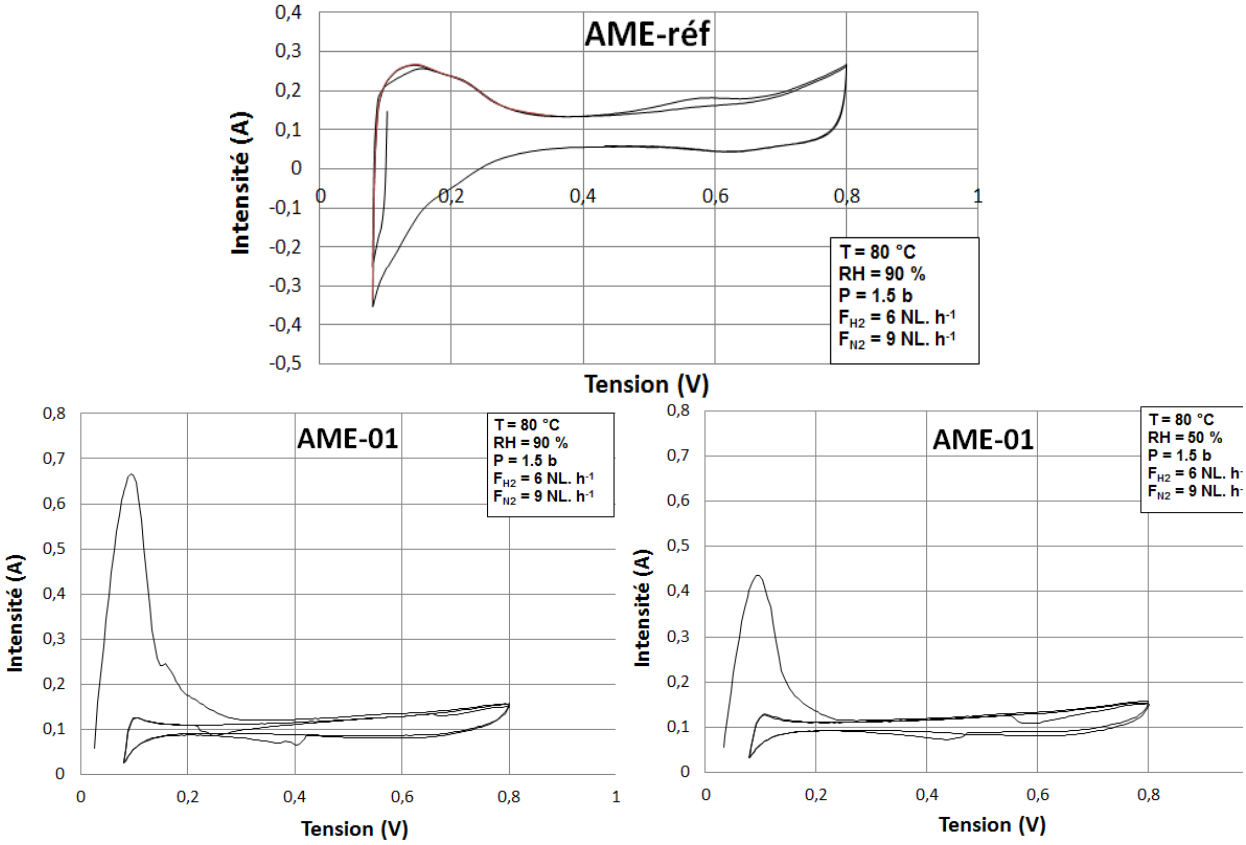


Figure 92: Courbes de voltamétrie cyclique enregistrées en alimentant la cathode à l'azote, (a) pour l'AME de référence (b) pour l'AME-01 après 10 minutes en circuit ouvert (tension proche de 0), et (c) pour l'AME-01 après 10 nouvelles minutes en circuit ouvert

Pour résumer, les performances en pile de nos AMEs sont très faibles comparées à celles de l'AME de référence caractérisé dans les mêmes conditions. Différents paramètres lors de l'élaboration des AMEs ou de la formulation de l'encre catalytique peuvent expliquer cela.

Le protocole de préparation de nos AMEs est différent de celui utilisé pour l'AME de référence (élaboré par le CEA/Liten). Il se peut donc que le moyen de dépôt de la couche catalytique (directement déposée par spray sur la couche de diffusion) ne soit pas adapté (obstruction des pores de la couche microporeuse) ou que les conditions de pressage de l'assemblage ne permettent pas de bons contacts entre ses différents constituants [234].

Lors de la formulation de l'encre catalytique, la distribution de l'ionomère peut être sévèrement impactée par la modification d'un paramètre, tels que la concentration de l'électrocatalyseur, la nature du solvant ou encore l'état de surface du matériau support. Or une mauvaise dispersion de l'ionomère conduit à une mauvaise percolation du matériau conducteur protonique. Dans ce cas, la totalité des nanoparticules de platine n'est pas accessible et donc inactive.

Des études ont montré que dans le cas d'un support en noir de carbone, l'état de surface de celui-ci pouvait modifier grandement la dispersion et la distribution de l'ionomère à sa

surface [235, 236]. Les groupes époxyde et hydroxyle, majoritairement présents à la surface des noirs de carbone, ont des effets très différents sur l'énergie de liaison de l'ionomère sur le support. A faible taux d'oxydation (10 %), les deux oxydes de surface augmentent l'énergie de liaison entre le Nafion et la surface du graphite oxydé. Cela permet de limiter l'agrégation du ionomère et ainsi améliorer sa distribution sur la surface du support. A des taux d'oxydation élevés (25% et 50%), la surface de graphite hydroxylée montre une légère augmentation de cette énergie de liaison, tandis que la surface de graphite possédant des groupements époxyde présente une diminution de cette énergie de liaison et donc une moins bonne distribution du Nafion. Ces études ont donc montré que pour un même noir de carbone, l'état de surface peut impacter les performances de l'AME.

Dans le cas de nos AMEs, il est alors possible que l'état de surface de l'aérogels de dioxyde d'étain dopé antimoine ne soit pas optimisé pour pouvoir obtenir une distribution homogène de l'ionomère, ce qui pourrait expliquer en partie les faibles performances observées.

II.3. Durabilite des AMEs

Des cycles de vieillissement accéléré ont été appliqués aux AMEs afin d'évaluer la résistance du support de catalyseur aux potentiels élevés. Comme nous l'avons montré dans le Chapitre 1 *II.2.2.3. La corrosion du carbone*, le potentiel à la cathode peut atteindre 1.44 V lors de fonctionnement anormal (appauvrissement en combustible par exemple), ce qui est très néfaste pour un support en noir de carbone. La durabilité des AMEs a été évaluée à l'aide de tests de corrosion accélérée ciblant le support. Comme suggéré par le DoE, ceux-ci sont constitués de 5000 cycles avec des potentiels allant de 1 V à 1.5 V puis de 1.5 V à 1 V à 0.5 $V.s^{-1}$ (cela constitue 1 cycle), comme représenté sur la **Figure 93**. Les conditions d'analyse sont les suivantes:

- T = 80°C
  HR = 100%
  P = 1 bars
  Q_{H2} = 10 $L.h^{-1}$
  Q_{N2} = 10 $L.h^{-1}$

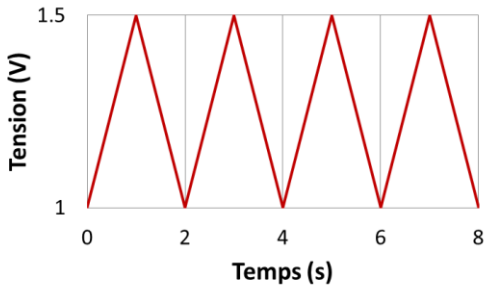


Figure 93: Représentation de 4 cycles de test de vieillissement accéléré ciblant le support

Les courbes de polarisation, les mesures de résistances ont pour cela été réalisées après 500, 2000 et 5000 cycles.

II.3.1. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation en début de vie et après cycles de vieillissement sont représentées sur la **Figure 94** pour l'AME de référence et sur la **Figure 95** pour les AMEs à base de A6SS100.

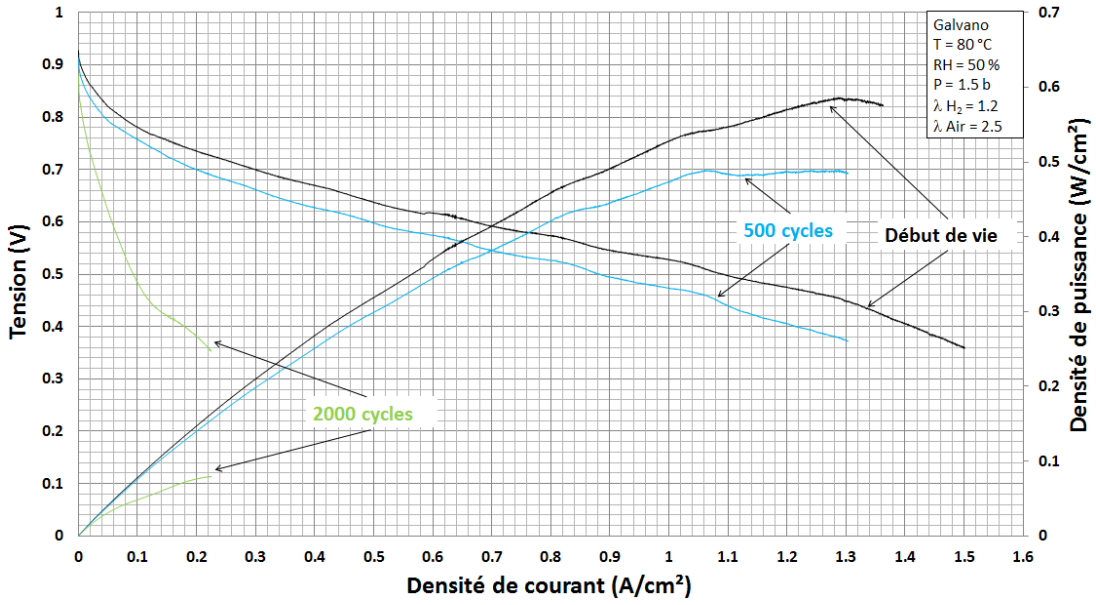


Figure 94: Courbes de polarisation obtenues en début de vie, après 500 cycles et après 2000 cycles pour l'AME de référence

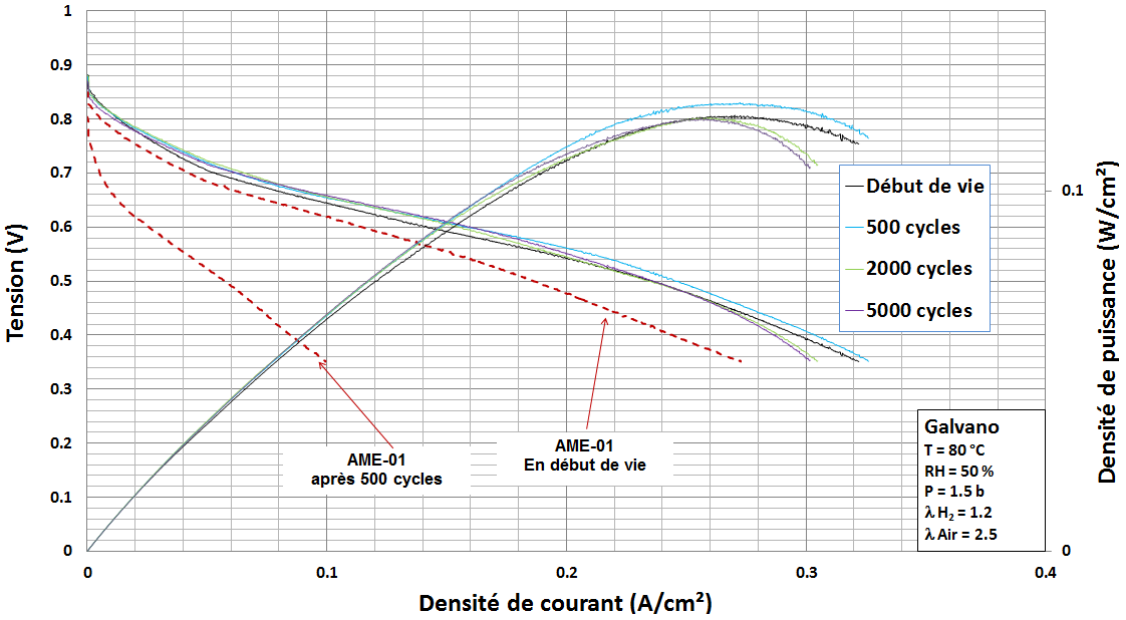


Figure 95: Courbes de polarisation obtenues en début de vie et après 500 cycles pour l'AME-01 (traits pointillés) et pour l'AME-02 en début de vie, après 500 cycles, 2000 cycles et 5000 cycles (en traits pleins)

Les performances de l'AME de référence décroissent continuellement quand le nombre de cycle de vieillissement accéléré appliqué augmente. Comme le montre la **Figure 94,** l'AME de référence accuse des pertes de performances après 500 cycles. Ces pertes deviennent même critiques après 2000 cycles.

La chute de densité de courant mesurée à potentiel constant avant et après vieillissement accéléré est assez spectaculaire. Comme le montre la **Figure 96**, après 500 cycles la densité de courant chute de 40 %, 30 % et 14 % respectivement à 0.8 V, 0.677 V et 0.4 V. Après 2000 cycles, la chute de performance se poursuit, pour atteindre 90 %, 91 % et 87 % de perte par rapport au début de vie.

Concernant l'AME-01 la courbe de polarisation obtenue après l'analyse de voltamétrie cyclique sous azote et 500 cycles de vieillissement accéléré présente une sévère chute de performance comparée à celle enregistré en début de vie, voir **Figure 95**. La densité de courant chute de 91 %, 85 % et 65 % respectivement à 0.8 V, 0.677 V et 0.4 V. Nous avons vu qu'un courant assez surprenant a été observé aux bas potentiels (E < 0.2 V vs. ENH) lors des analyses de voltamétrie cyclique pour l'AME-01 (analyses qui n'ont pas été réalisées pour l'AME-02).

Dans le cas de l'AME-02, les courbes de polarisation ne montrent pas de chute de performance significative même après 5000 cycles de vieillissement accéléré, voir **Figure 95**. Comme le montre la **Figure 96**, pour une même tension, les densités de courant à 0.8 V, 0.677 V et 0.4 V varient très peu après 5000 cycles de vieillissement. Celles-ci perdent seulement respectivement 15 %, 14 % et 3% de leur valeur initiale respectivement à 0.8 V, 0.677 V et 0.4 V vs. ENH.

La résistance à la corrosion de l'aérogel de dioxyde d'étain dopé antimoine est donc largement supérieure à celle du noir de carbone. Si les performances en début de vie de l'AME de référence sont largement supérieures à celles de l'AME-02, après 2000 cycles le rapport s'inverse.

Après 2000 cycles, on observe une augmentation des pertes diffusives pour l'AME-02, visible sur la **Figure 95** en dessous de 0.4 V. Or comme nous venons de le voir, les performances n'ont pas significativement varié pour des tensions supérieures à 0.4 V vs. ENH. La couche active semble donc être dans un état très proche de celui en début de vie. Cela suggèrerait que ces pertes, liées aux transports des fluides, sont plutôt dues à une détérioration de la couche de diffusion, composée entre autre de fibres de carbone. Comme nous l'avons montré au Chapitre 1 *II.2.2.3. La corrosion du carbone*, à des potentiels supérieurs à 1.1 V vs. ENH le carbone peut s'oxyder même en l'absence de platine. La couche de diffusion étant électriquement connectée à la couche active, elle est portée au même potentiel et peut subir une dégradation. Celle-ci impacterait alors la distribution des gaz. Les effets seront d'autant plus visibles que le débit de gaz est élevé.

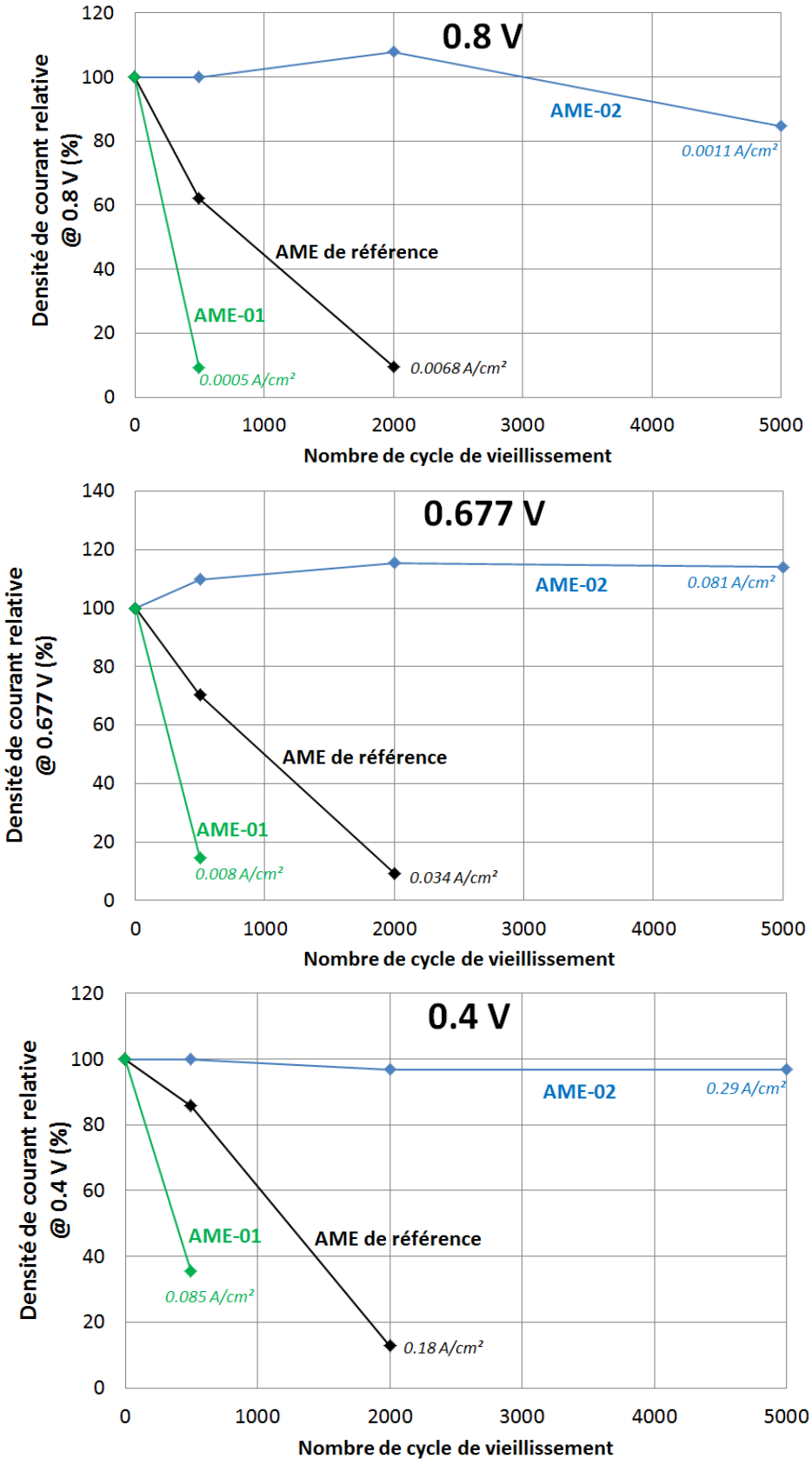


Figure 96: Densité de courant relative en fonction du nombre de cycle de vieillissement appliqué à l'AME de référence et à l'AME-02 pour des tensions de 0.8 V, 0.677 V et 0.4 V

En se basant sur les résultats obtenues pour l'AME-01 et l'AME-02, on peut donc conclure que les électrocatalyseurs à base de l'aérogel SnO_2: Sb (10 %at.) semblent parfaitement stables aux forts potentiels, mais peu stables aux bases tensions.

Pour l'application, en mode de fonctionnement, la tension d'une PEMFC ne descend jamais en dessous de 0.3 V. Cette fragilité aux basses tensions ne constitue donc pas un problème majeur pour l'application visée.

II.3.2. Mesure de Resistance

Dans le cas de l'AME de référence, la mauvaise tenue aux cycles de vieillissement accéléré est confirmée par les analyses de spectroscopie d'impédance. Les courbes de Nyquist avant et après l'application de cycles de vieillissement accéléré sont représentées sur la Figure 97 **(a)** pour l'AME de référence et sur la **Figure 97 (b)** pour l'AME-02.

Pour l'AME de référence, la courbe de Nyquist obtenue après 500 cycles est semblable à celle obtenue en début de vie. Peu de différences, en termes de résistance ohmique et de résistance au transfert de charge, peuvent être observées après 500 cycles.

Après 2000 cycles la courbe de Nyquist obtenue est profondément altérée. La résistance ohmique augmente et passe de 3.1 mΩ en début de vie à 5.3 mΩ. De plus un deuxième arc de cercle apparait à basse fréquence. Ce deuxième arc de cercle est typiquement observé lors de limitation diffusive (cf ANNEXE 4 *: Spectroscopie d'impédance*). Il se pourrait donc que le taux de corrosion du carbone, due aux cycles de vieillissement, ait été suffisamment grand pour provoquer un effondrement de la couche active, responsable de limitations diffusives même à faible courant.

Dans le cas de l'AME-02 aucune variation de résistance ohmique ne peut être observée. La résistance de transfert de charge (R_ct) augmente très peu avec le nombre de cycles appliqués. Bien qu'étant plus élevées en début de vie (R = 53 mΩ contre R = 25 mΩ pour l'AME de référence), la somme des résistances au sein de l'AME-02 reste donc inchangée et devient largement plus faible que celle de l'AME de référence après 2000 cycles de vieillissement accéléré.

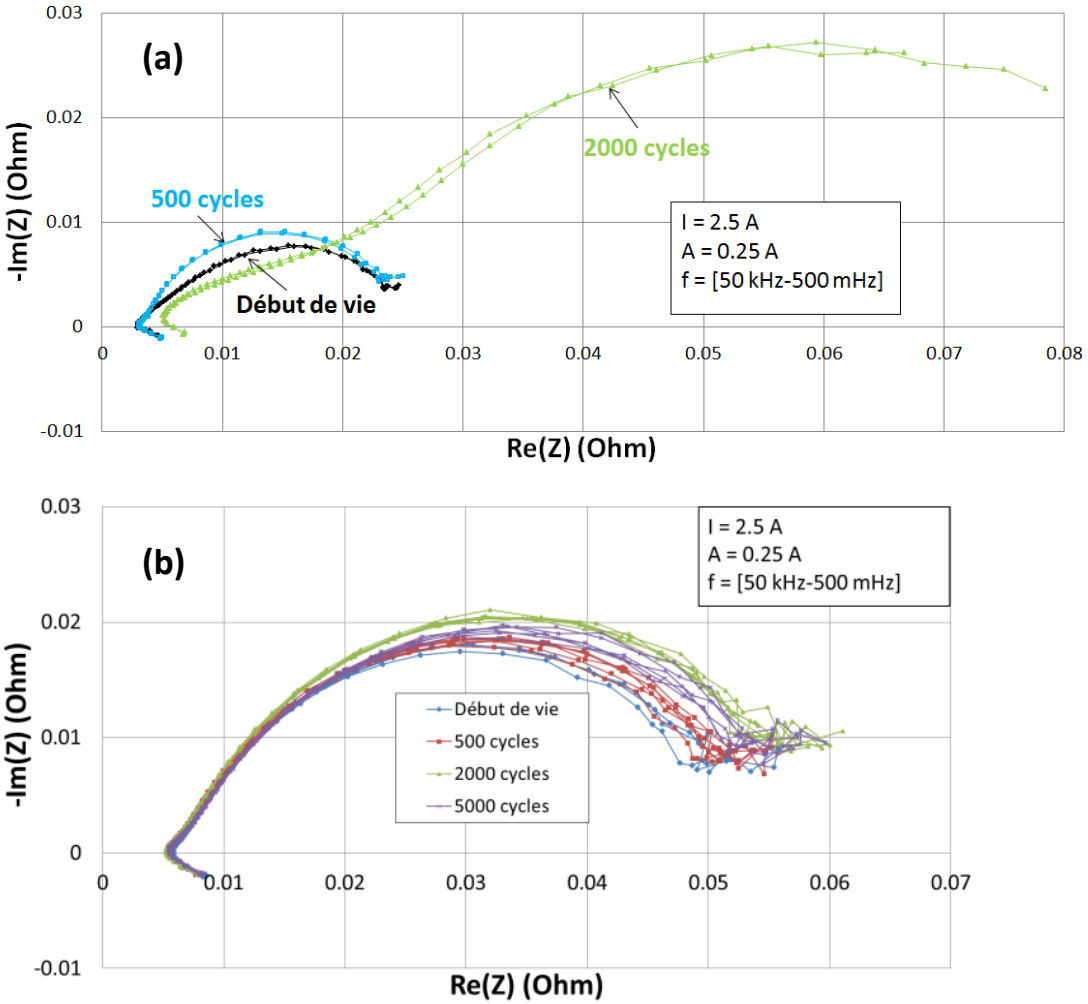


Figure 97: Courbes de Nyquist en début de vie et après cycles de vieillissement accéléré pour (a) l'AME de référence et (b) l'AME-02

II.4. Discussion sur la durabilite des AMEs a base de SnO_2: Sb

Nous venons de voir que durant les tests sur banc monocellule, l'électrocatalyseur Pt/A6SS100 semble parfaitement stable aux hauts potentiels (jusqu'à 1.5 V vs. ENH) mais peu stable lorsque le potentiel descend sous 0.2 V vs. ENH.

Intéressons-nous donc aux mécanismes pouvant induire ces pertes de performances aux bas potentiels.

Dans la littérature, les études s'intéressant à la durabilité des électrocatalyseurs à base de dioxyde d'étain dopé antimoine présentent des résultats variés et parfois contradictoires.

En électrode à disque tournant, les électrocatalyseurs Pt/SnO_2: Sb ont montré une bonne durabilité après 5000 cycles de potentiel entre 0.9 V et 1.3 V vs. ENH [140]. Une perte de la

surface électrochimique active relativement faible (environ 19 %) a été observée après 10 000 cycles entre 0.9 V et 1.3 V vs. ENH [137].

Cavaliere et al. ont enregistré une perte de la surface électrochimique active de 40 % après 10 000 cycles entre 0.6 et 1.2 V vs ENH sur électrode à disque tournant [145]. Pour mesurer ces pertes, des courbes de voltamétrie cyclique entre 0.025 V et 1.2 V vs. ENH ont été enregistrées tous les 100 cycles, autrement dit 100 fois. L'électrocatalyseur a donc été soumis de nombreuses fois à des potentiels inférieurs à 0.2 V vs. ENH. Il est donc difficile de déterminer si ces pertes de performance proviennent des tests de vieillissement accéléré ou de l'exposition aux bas potentiels durant les voltamétries cycliques. Toujours dans cette étude, des AMEs ont été formés et soumises à des tests de vieillissement accéléré avec des potentiels allant de 0.9 V à 1.4 V vs ENH. Aucune voltamétrie cyclique sous atmosphère inerte n'a été effectuée. Les courbes de polarisation enregistrées montrent très peu de perte de performance.

En test en pile, Kakinuma et al. ont observé une perte de performance sur les courbes de polarisation lorsque la tension appliquée est inférieure à 0.4 V vs ENH [138]. Les auteurs ont aussi montré une dissolution de l'étain, mais pas du dopant, après une immersion de leur électrocatalyseur (Pt/SnO_2: Sb) dans une solution 0.1 M d'acide sulfurique sous bullage d'hydrogène à 80 °C. Les pertes de performance observées ont alors été attribuées à la dissolution de l'étain.

Ces résultats sont cohérents avec les conclusions tirées des résultats de tests en pile de nos AMEs.

Fabbri et al. ont, par ailleurs, montré que la répartition de l'antimoine dans la matrice SnO_2, joue un rôle important sur la stabilité de l'électrocatalyseur [208]. Les auteurs ont synthétisé deux supports SnO_2: Sb. L'un a été calciné sous air à 500 °C pendant 2 h, l'autre a été calciné de la même façon mais pendant 10 h. Les analyses XPS montrent alors que la teneur en antimoine à la surface des particules est environ deux fois supérieure que dans le bulk pour un temps de calcination de 10 h alors que l'échantillon ayant été calciné 2 h possède une répartition homogène de l'antimoine. 1000 voltamétries cycliques en électrolyte saturé en argon ont alors été réalisées sur ces deux supports (SnO_2: Sb). La comparaison entre le $1000^{ème}$ voltamogramme et le 1^{er} montre clairement une résistance à la corrosion largement plus élevée pour l'échantillon présentant une répartition homogène d'antimoine. Les auteurs ont proposé un mécanisme de ségrégation/dissolution, voir **Figure 98**.

A partir d'une situation où les ions Sb sont répartis de façon homogène dans la matrice SnO_2, la température de calcination, le temps de calcination et les cycles de potentiels peuvent induire un enrichissement de la surface Sb. La ségrégation de surface peut continuer jusqu'à ce qu'un oxyde d'antimoine soit formé à la surface de SnO_2. Cet oxyde d'antimoine peut

alors être éliminé (vaporisé dans le cas d'un traitement thermique ou dissout dans le cas de cycles de potentiels dans un milieu aqueux), laissant un matériau SnO_2 pauvre en dopant.

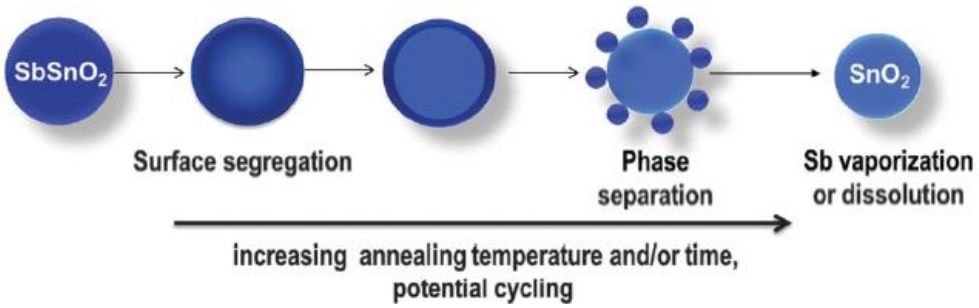


Figure 98: Représentation schématique du mécanisme de ségrégation/dissolution de l'antimoine proposé par Fabbri et al [208].

Ainsi pour expliquer les pertes de performances, parfois reportées, des électrocatalyseurs Pt/SnO_2: Sb, deux hypothèses s'opposent : celle de Kakinuma avec la dissolution de l'étain, mais pas du dopant et celle de Fabbri avec des phénomènes de ségrégation/dissolution de l'antimoine.

Dans les deux cas, le problème apparait aux bas potentiels (E < 0.4 V vs. ENH). Pour y voir plus clair, intéressons-nous aux réactions thermodynamiquement possibles de l'étain et de l'antimoine.

Aux potentiels inférieurs à 0.12 V vs. ENH, le dioxyde d'étain peut se réduire en ion Sn^{2+} selon la réaction (69), ce qui va en faveur de l'hypothèse de Kakinuma.

$$SnO_2 + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightleftarrows Sn^{2+} + 2\,H_2O \qquad E^0 = 0.12 \text{ V vs ENH} \qquad (69)$$

Massong et al. ont réalisé des expérience d'électrodéposition d'étain sur la surface de platine orienté (111) en électrolyte $2.5\ 10^{-5}$ M de $SnSO_4$ [237]. Lors du dépôt un pic anodique à 0.6 V vs. ENH apparaissait en même temps que l'atténuation des pics correspondant à la désorption de l'hydrogène (partie du voltamogramme comprise entre 0.05 V et 0.4 V vs ENH plus le pic à 0.45 V vs. ENH), voir **Figure 99**. Le pic anodique à 0.6 V correspond à l'adsorption d'ions hydroxyle sur la surface des atomes d'étain ou du platine. La formation de composés $Sn(OH)_4$ et SnO_2 provenant de l'oxydation de l'étain métallique adsorbé à la surface du platine a été confirmé par les expériences de mircobalance à quartz de Santos et al. [238].

Dans le cas de nos électrocatalyseurs, si nous avions la formation d'un dépôt d'étain à la surface du platine, provenant de la réduction de l'oxyde d'étain, nous devrions observer ce pic à 0.6 V vs ENH, ce qui n'est pas la cas. Cependant, l'absence de ce pic n'est pas suffisante pour exclure l'hypothèse d'une dissolution de l'étain dans le cas de l'AME-01. Il se peut en effet que l'étain se soit dissout mais pas déposé, ou en trop faible quantité, sur les nanoparticules de platine. Le nombre de voltamétrie cyclique (3) n'est peut aussi pas suffisant pour pouvoir oxyder l'étain métallique en quantité suffisante pour être détecté.

A noter qu'au Chapitre 4, nous avions détecté un composé intermétallique PtSn après un traitement thermique sous atmosphère réductrice. Cela va donc en faveur de l'hypothèse de Kakinuma.

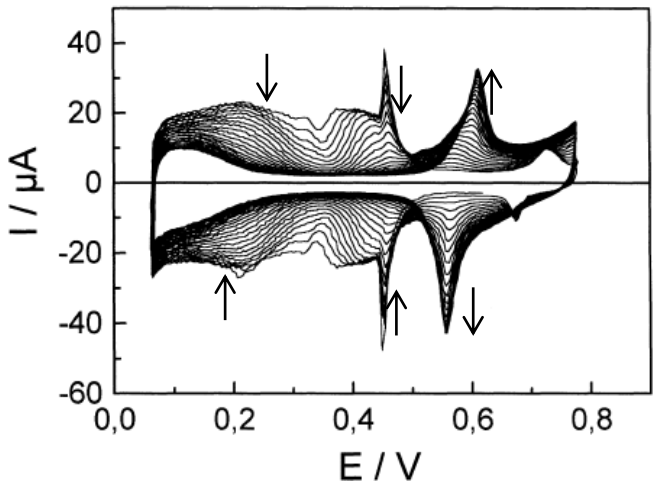


Figure 99: Courbes de voltamétrie cyclique pendant le dépôt d'étain sur la surface de Pt (111) en électrolyte 2.5 10^{-5} M de $SnSO_4$ [237]

Concernant l'antimoine, aux potentiels inférieurs à 0.69 V vs. ENH le composé Sb_2O_5 peut se réduire en Sb_2O_3, qui, pour des potentiels inférieurs à 0.15 V vs. ENH, peut lui-même se réduire en Sb selon les réactions (70) et (71).

$$Sb_2O_5 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightleftarrows Sb_2O_3 + 2\,H_2O \qquad E^0 = 0.69\ V\ vs\ ENH \qquad (70)$$

$$Sb_2O_3 + 6\,H^+ + 6\,e^- \rightleftarrows 2\,Sb + 3\,H_2O \qquad E^0 = 0.15\ V\ vs\ ENH \qquad (71)$$

Lorsque l'antimoine est adsorbé à la surface du platine, Il a été montré que l'oxydation de l'antimoine métallique se produisait à des potentiels différents selon l'orientation cristalline du platine. Ainsi, comme le montre la **Figure 100**, l'oxydation de l'antimoine se produit à 0.65 V vs ENH lorsqu'il est adsorbé sur l'orientation cristalline du platine (100) et à 0.48 V vs. ENH sur l'orientation (111) [239, 240]. Ces études ont aussi montré que la désorption électrochimique de l'antimoine se produit à des potentiels supérieurs à 0.9 V.

De même que pour le cas de l'étain, si nous avions de l'antimoine adsorbé à la surface des nanoparticules de platine dans l'AME-01, nous devrions observer ces pics à 0.48 V et à 0.65 V vs ENH, ce qui n'est pas le cas. Pour les mêmes raisons que pour le cas de l'étain, l'absence de ces pics ne suffit pas exclure l'hypothèse d'une dissolution de l'antimoine.

A noter que dans l'étude de Kakinuma et al. un pic est présent sur les voltamétries cycliques entre 0.55 V et 0.75 V vs. ENH dans le cas de leur AME à base de SnO_2: Sb [138]. Ce pic n'est pas présent lorsque le support est composé de SnO_2 dopé au niobium ou de noir de carbone. Ce pic est donc vraisemblablement dû au phénomène d'oxydation de l'antimoine à la surface du platine.

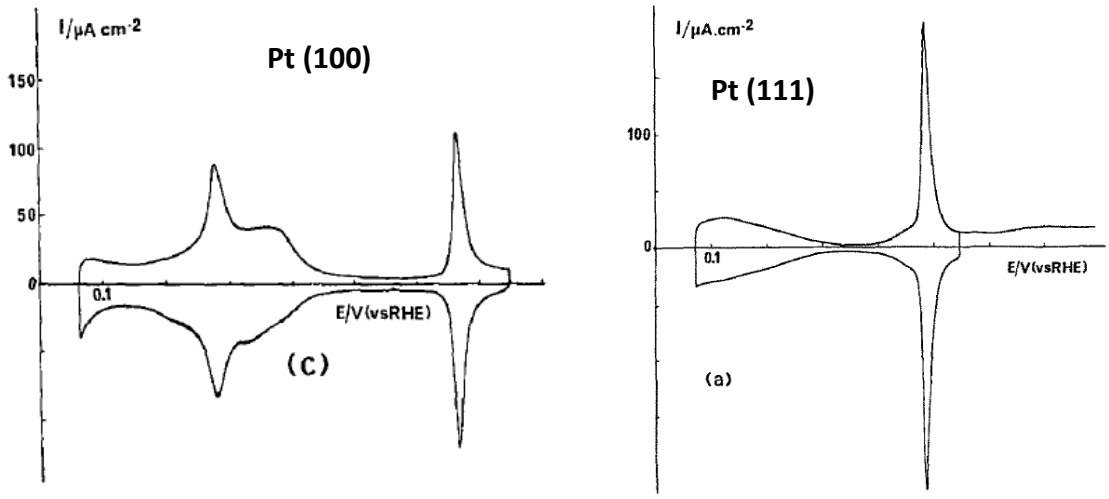


Figure 100: Voltamogramme réalisé sur une électrode de platine (100) recouvert d'antimoine à 22 %(gauche) et d'une électrode de platine (111) recouvert d'antimoine à 27 % (droite) [239]

Finalement il assez difficile de conclure sur la prédominance de l'un de ces deux phénomènes : la dissolution de l'étain ou la ségrégation/dissolution de l'antimoine, conduisant aux pertes de performance observées. Des caractérisations in-situ, tels que la DRX ou l'XPS permettraient d'en savoir plus.

De plus le pic de haute intensité que nous avons observé lors des analyses de voltamétrie cyclique en alimentant la cathode à l'azote (**Figure 92**) reste difficilement explicable. Des analyses RRDE conduites à 80 °C pourraient apporter des informations dans le cas du relargage d'une espère dissoute.

Quoi qu'il en soit, ces deux phénomènes, résultant en premier lieu d'une réduction de l'étain et/ou de l'antimoine, se produisent aux bas potentiels et peuvent conduire au blocage des sites actifs du platine par des atomes Sn ou Sb. De plus un changement chimique du matériau SnO_2: Sb original va avoir pour conséquence une très probable perte de sa conductivité électronique. Cela conduit à une isolation électronique des nanoparticules de platine, et donc une perte de la surface électrochimique active.

II. CONCLUSION

Nos deux premières, et à l'heure actuelle nos deux seuls AMEs à base d'aérogel de dioxyde d'étain dopé antimoine (10 %at.) ont présenté de très faibles performances sur banc de test monocellule. Les courbes de polarisation présentent des performances largement inférieures à celles de l'AME de référence à base de noir de carbone. Les analyses de spectroscopie d'impédance montrent que les résistances ohmiques ainsi que la résistance au transfert de charge pour la réaction de réduction de l'oxygène sont supérieures pour les AME à base de A6SS100.

Il est difficile de conclure sur l'origine de ces faibles performances. Depuis la formulation de l'encre catalytique jusqu'à la formation d'AMEs, chaque étape compte de nombreux paramètres pouvant être optimisés.

Lors de la formulation de l'encre catalytique, si la quantité et la répartition de l'ionomère n'est pas optimisée, cela a une influence directe sur les performances des AMEs. Or seul une quantité de 15 % massique a été testée. De plus l'état de surface du support à une influence très importante sur la répartition de l'ionomère. Le processus de dépôt par spray de la couche active sur la couche microporeuse de la couche de diffusion peut être aussi mal adapté. La couche active peut obstruer les pores de la couche de diffusion. L'oxygène serait alors acheminé de façon inhomogène sur la surface de la couche active.

Enfin lors de la formation des AMEs, les contacts entre l'anode, la membrane et la cathode ne sont peut-être pas optimaux. Cela induirait une augmentation des résistances de contact, comme observé par les analyses de spectroscopie d'impédance. Les paramètres du pressage à chaud (température, force de compression) sont donc vraisemblablement à optimiser.

De nombreux paramètres peuvent donc expliquer les faibles performances des AMEs. Plus d'expériences sont donc nécessaires pour conclure quant aux performances de nos aérogels de dioxyde d'étain comme support de catalyseur pour les cathodes des piles à combustible à membrane échangeuse de proton.

Les résultats sont tout de même très encourageants en ce qui concerne la durabilité. Nous avons montré que nos AMEs sont parfaitement stables aux hauts potentiels. Même après 5000 cycles de potentiel en triangle entre 1 et 1.5 V les pertes observables sont très faibles (les densités de courant perdent seulement 15 %, 14 % et 3 % de leurs valeurs initiales à des tensions respectivement de 0.8 V, 0.677 V et 0.4 V). Cela constitue un avantage certain comparé à l'AME de référence à base de noir de carbone, qui, après 2000, a montré une très forte dégradation (les densités de courant perdent 90 %, 91 % et 87 % de leurs valeurs initiales à des tensions respectivement de 0.8 V, 0.677 V et 0.4 V).

Les AMEs sont cependant très peu stables aux bas potentiels ($E < 0.2$ V vs ENH). Cela est sans doute dû à des phénomènes de dissolution de l'étain et/ou des phénomènes de ségrégation et de dissolution de l'antimoine.

CONCLUSIONS GLOBALES ET PERSPECTIVES

Pour que les piles à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFCs) soient économiquement viables, deux améliorations majeures doivent être apportées à cette technologie : augmenter la durée de vie et diminuer la charge en platine.

Pour arriver à cela, la stratégie déployée dans cette thèse est de changer le support de catalyseur cathodique, actuellement en noir de carbone, par un composé thermodynamiquement stable dans les conditions de fonctionnement d'une PEMFC. Le choix s'est porté sur le dioxyde d'étain.

Ce travail va de la synthèse du support de catalyseur (chapitre 3) jusqu'à la formation d'AMEs et leur caractérisation en terme de performances et de durabilité sur banc de test monocellule (chapitre 5), en passant par le dépôt de nanoparticules de platine (Chapitre 4).

Le support de catalyseur doit permettre une bonne distribution des nanoparticules de platine, de taille 2-3 nm, sur sa surface ainsi qu'un bon transport des fluides (gaz et eau). A ce titre, le matériau support doit posséder une grande surface spécifique avec une distribution de taille de pore adaptée. De plus, les électrons, produits par l'oxydation de l'hydrogène, doivent pouvoir être acheminés à la totalité des nanoparticules de platine présente à la cathode. Le support de catalyseur doit donc posséder une conductivité électronique élevée.

Pour obtenir une morphologie adaptée, le dioxyde d'étain a été synthétisé sous forme d'aérogels. Le dopage par un élément hypervalent a permis d'augmenter la conductivité électronique.

Les aérogels ont été obtenues par séchage en condition supercritique de gels synthétisés à partir d'alcoxydes de métaux en milieu acide. Ces matériaux ont montré des surfaces spécifiques relativement élevées, (environ 85 m^2/g) avec une distribution de tailles de pore bimodale centrée sur 20 nm et 45 nm. Concernant la conductivité électronique, les aérogels dopés antimoine ont présenté une augmentation de quatre ordres de grandeur comparé au matériau pur, pour atteindre une valeur de 0.12 S/cm. Le dopage au niobium n'a pas permis d'augmenter significativement la conductivité électronique.

En terme de morphologie et de conductivité électronique, l'aérogels de dioxyde d'étain dopé antimoine à 10 % atomique semble parfaitement adapté pour l'application visée. Il a donc été sélectionné pour la suite de l'étude et le dépôt de nanoparticules de platine.

Les trois méthodes de dépôt de nanoparticules utilisées ont abouti à des résultats sensiblement différents. Seules deux méthodes : la méthode A, basées sur l'imprégnation d'un sel de platine et la méthode EG, une méthode polyols basée sur une réduction

chimique, ont permis d'obtenir une bonne distribution des nanoparticules de platine, avec des tailles de 2-3 nm.

Concernant la méthode A, les moyens de réduction mis en place et les traitements thermiques ont une influence très significative sur la structure et la morphologie des électrocatalyseurs. Une irradiation U.V. a permis d'obtenir une très bonne distribution des nanoparticules de platine, de taille 2-3 nm sur la surface du support. Cependant ces nanoparticules ne sont pas suffisamment cristallisées pour permettre une activité catalytique pour l'adsorption des H_{UPD} et pour la réduction de l'oxygène.

La réduction par traitement thermique sous atmosphère réductrice (H_2/N_2) a conduit à l'obtention de nanoparticule trop grosse (7-8 nm) pour l'application visée. De plus un composé intermétallique PtSn a été détecté par DRX.

Ces résultats ont conduit à réaliser différentes combinaison des moyens de réduction et de traitements thermiques. Après une irradiation U.V. suivie d'un traitement thermique sous atmosphère réductrice, un composé intermétallique PtSn et du platine métallique ont été détectés par DXR, tandis que après une irradiation U.V. suivie d'un traitement thermique sous atmosphère oxydante aucun pic caractéristique du platine n'a pu être détecté. Dans les deux cas, les nanoparticules de platine sont de taille adaptée (environ 3 nm) et sont très bien distribuées sur la surface le support.

Les caractérisations électrochimiques en électrode à disque tournant montrent des résultats divers. Là encore, les traitements thermiques ont une grande influence sur les propriétés électrochimiques des électrocatalyseurs résultants. Les plus grandes surfaces électrochimiques actives ont été obtenues après une irradiation U.V. suivie d'un traitement thermique sous atmosphère oxydante (S_{Pt} = 45 m^2/g_{Pt}), tandis que la plus haute activité catalytique massique pour la réaction de réduction de l'oxygène a été obtenue après une irradiation U.V. suivie d'un traitement thermique sous atmosphère réductrice (I_s = 22 mA/mg_{Pt}). L'étape de calcination sous air n'a pas semblée suffisamment efficace pour réduire le platine.

L'électrocatalyseur préparé par la méthode EG possède des propriétés électrochimiques très intéressantes. Malgré une surface électrochimique active assez faible (S_{Pt} = 32 m^2/g_{Pt}), cet électrocatalyseur présente l'activité catalytique massique la plus élevée (I_s = 32 mA/mg_{Pt}). Cette valeur est même supérieure à celle obtenue pour la référence TEC10E40E (I_s = 27 mA/mg_{Pt}). Cette activité élevée peut être expliquée par des phénomènes d'interactions fortes entre le support et le catalyseur, aussi connues sous de nom de « Strong Metal Support Interaction » (SMSI). Si cela se confirme, les électrocatalyseurs à base de dioxyde d'étain pourraient posséder des performances similaires à celles des électrocatalyseurs actuels, à base de noir de carbone, mais avec une charge de platine inférieure. Ce phénomène de forte interaction support/catalyseur permettrait alors de réduire la charge en platine.

Pour résumer, dans le cas des électrocatalyseurs Pt/A6SS100, la plus haute surface électrochimique active est obtenue par la méthode A (irradiation U.V. + calcination sous air) alors que la plus haute l'activité catalytique massique est obtenue par la méthode EG.

Finalement des assemblages membrane électrode (AME) ont été élaborés en utilisant l'électrocatalyseur Pt/A6SS100 préparé par la méthode EG.

Le dépôt de la couche active a été réalisé par spray, à l'aide d'un robot automatisé, directement sur la couche microporeuse de la couche de diffusion. A l'œil nu, les dépôts ont semblé parfaitement homogènes sur toute la surface de la couche de diffusion. Deux AMEs à base d'aérogel de dioxyde d'étain dopé antimoine à 10 % atomique ont alors pu être préparés par pressage à chaud.

Nos AMEs ont présenté des résultats très prometteurs concernant la durabilité. Soumis à un test de vieillissement accéléré spécifique au support (cycles de potenties allant de 1 V à 1.5 V en triangle), les AMEs intégrant nos aérogels de dioxyde d'étain dopé antimoine ont montré un très bon comportement et une très bonne stabilité même après 5000 cycles (seulement 14 % de chute de densité de courant à 0.677 V). A titre de comparaison, l'AME de référence a déjà perdu plus de 90 % de ses performances initiales après seulement 2000 cycles dans les mêmes conditions.

Nos AMEs ne semblent cependant pas stables à des potentiels inférieurs à 0.2 V vs. ENH. La dégradation engendrée à ces potentiels peut être expliquée par deux phénomènes : la dissolution de l'étain et/ou la ségrégation/dissolution de l'antimoine.

Malgré les performances très encourageantes obtenues en électrode à disque tournant et l'excellente durabilité observée, les AMEs ont montré de très faibles performances en début de vie, comparées à celles de l'AME de référence à base de TEC10EA50E.

Un certain nombre d'améliorations peuvent néanmoins être apportées. Depuis la formulation de l'encre catalytique, de nombreux paramètres n'ont pas été optimisés. En particulier, la quantité et la distribution de l'ionomère peuvent ne pas être adaptées. L'état de surface du support impacte directement la distribution de l'ionomère. Des analyses de cartographie EDX permettraient de visualiser d'éventuels amas de Nafion. Si tel était le cas, différentes solutions pourraient être envisagées pour améliorer la distribution du Nafion, telles que (i) un traitement de la surface de l'aérogel, (ii) ajouter un noir de carbone, plutôt hydrophobe, en faible quantité lors de la formulation de l'encre catalytique ou (iii) ajouter un autre polymère, tel que le PTFE, à la formulation de l'encre. Cette dernière solution permettrait surement aussi d'évacuer l'eau produite plus efficacement (le dioxyde d'étain étant très hydrophile).

Les performances des AMEs pourraient aussi être améliorées en modifiant la méthode de leur formation (dépôt de la couche active sur la membrane, modification de la température et/ou de la pression utilisée lors du pressage à chaud).

Par ailleurs, bien que nous ayons synthétisé avec succès un matériau qui semble déjà très prometteur, il est toujours intéressant de réfléchir à des moyens d'amélioration et d'optimisation de ses propriétés physico-chimiques ainsi que les répartitions en dopant au sein de la matrice SnO_2. Plusieurs solutions peuvent être envisagées. Une solution pourrait être de modifier chimiquement un ou plusieurs groupes fonctionnels des précurseurs métalliques ce qui modifiera directement les cinétiques d'hydrolyse et de condensation lors des réactions sol-gel. Cette solution est présentée en ANNEXE 5 *: Solution d'amélioration du support*. Cette annexe présente notamment les synthèses organométalliques d'alcoxydes de métaux, réalisées au cours de cette thèse. A partir de tétrachlorure d'étain, de l'isopropoxyde d'étain a été formé avec une pureté comparable à celle de du précurseur commercial. Afin de modifier un groupement isopropoxyde par un alkyl, la synthèse a été réalisée de nouveau, cette fois à partir de MBTCl. En utilisant le précurseur résultant, aucune gélification n'a cependant pu être observée.

Une solution pour améliorer les propriétés électrochimiques de nos électrocatalyseurs pourrait être de mixer les deux protocoles de dépôt (A et EG). Il s'agirait de disperser l'électrocatalyseur provenant de la méthode A et réduit sous irradiation U.V. dans l'éthylène glycol en milieu basique. Cela permettrait peut-être d'obtenir une aussi bonne répartition des nanoparticules de platine qu'avec la méthode A/UV et des nanoparticules aussi bien réduites et cristallisées qu'avec la méthode EG, sans perdre en surface active.

A noter aussi que le support de dioxyde d'étain dopé tantale à 7.5 % atomique a montré des propriétés électrochimiques intéressantes avec des activités catalytiques très proches de celle de Pt/A6SS100. Il serait donc intéressant de développer ce travail fait sur le dopage au tantale.

Pour résumer, les résultats en électrode à disque tournant laissent envisager que l'utilisation de nos aérogels de dioxyde d'étain dopé antimoine comme support de catalyseur pourrait permettre de diminuer la charge en platine nécessaire pour le fonctionnement des PEMFCs, tout en augmentant leur durabilité. Ce dernier point a été confirmé par les tests en pile. Beaucoup de travail reste cependant à faire afin d'optimiser la structure et la morphologie des AMEs.

Enfin, la morphologie particulière et la conductivité électronique relativement élevée de l'aérogel SnO_2: Sb (10 % at.), peuvent laisser envisager d'autres applications pour ce matériau. En collaboration avec le groupe « Institute of Engineering Thermodynamics, German Aerospace Center » basé à Stuttgart, notre aérogel a été utilisé comme support de catalyseur pour la réaction d'oxydation de l'eau dans les électrolyseurs PEM. Les performances en début de vie ainsi que la durabilité de l'électrocatalyseur sont largement supérieures à celle d'un catalyseur IrOx non supporté. Une publication sur ce sujet a été soumise au journal « Material Science ».

ANNEXES

ANNEXE 1: PROTOCOLE DE PREPARATION DE L'ELECTRODE DE REFERENCE

L'électrode normale à hydrogène (ENH ou RHE pour Reversible Hydrogen Electrode) est composée d'un fil de platine en contact à la fois avec du dihydrogène gazeux (H_2) et avec la solution d'électrolyte (0.1 M de H_2SO_4). Expérimentalement cela consiste à former une bulle d'H_2 au contact du fil de platine comme représenté sur la **Figure 101**.

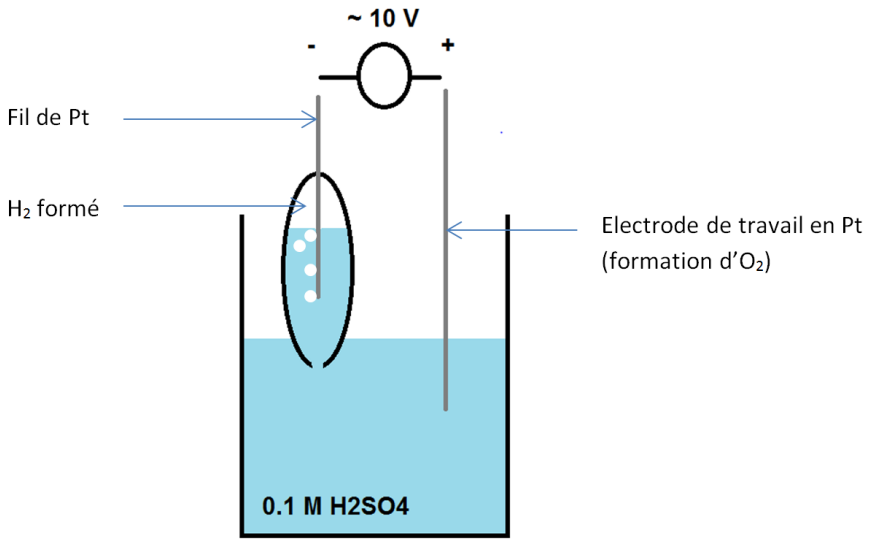


Figure 101: Représentation schématique de la préparation de l'électrode de référence

Pour cela, l'embout de l'électrode est rempli de la solution d'électrolyte en prenant garde de ne laisser aucune bulle d'air (une seringue est utilisée). L'extrémité inférieure de l'embout est plongée dans un bécher rempli de l'électrolyte. Un fil de Pt servant d'électrode de travail est aussi introduit dans le bécher. Une tension d'environ 10 V entre les deux électrodes (le + au fil de Pt et le - à l'électrode de référence) est alors appliquée. Des bulles se forment aux deux électrodes, O_2 au niveau du fil de Pt et H_2 au niveau de l'électrode de référence. L'électrode est prête lorsque la quantité d'H_2 formée est suffisamment importante pour avoir une réserve d'H_2 suffisante. Il faut aussi que le fil de Pt de l'électrode soit toujours en contact avec l'électrolyte. L'électrode peut alors être introduite soigneusement sur sa garde.

ANNEXE 2: SYNTHESE DE L'ACIDE DE CARO

L'acide de Caro ou peroxymonosulfurique ou encore persulfurique est à la fois un puissant oxydant et un acide fort de formule brute H_2SO_5, voir **Figure 102**.

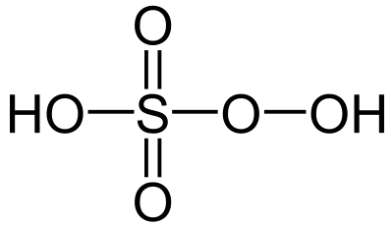


Figure 102: Formule chimique de l'acide de Caro

Le protocole de synthèse est le suivant :

500 mL de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) à 35 % sont introduits dans un ballon de 1 L, placé dans un cristallisoir contenant de l'eau et de la glace. La réaction de formation de l'acide de Caro étant très exothermique, cette précaution est indispensable pour des questions de sécurité. Le ballon est mis sous agitation magnétique vigoureuse. 500 mL d'acide sulfurique (H_2SO_4) sont introduits par ajout successif de 15 mL.

L'acide de Caro est alors formé suivant la réaction (1).

$$H_2SO_4 + H_2O_2 \rightleftarrows H_2SO_5 + H_2O \qquad (1)$$

De la glace doit être ajoutée régulièrement pour maintenir la température du bain à 0 °C. Lorsque les 500 mL d'acide sulfurique sont ajoutés, le mélange est laissé sous agitation magnétique à température ambiante pendant 24 h.

ANNEXE 3: PROGRAMME DU ROBOT SPRAY

Les instructions de programmation du robot développées pour notre étude sont décrites dans le tableau suivant :

	Instruction	Affichage
	Mettez en marche le contrôleur.	
	Sélectionnez **EXIT**.	Press Home Key To Find Origine
	Pressez le bouton **Home**. Le robot se déplacera à la position de départ.	ADDR: 0 PROG: 0 EMPTY X: 0 Y: 0 Z: 0
addr0	Pressez la touche **F1/Setup**, puis **1** pour sélectionner Line Speed pour enregistrer une vitesse de déplacement de la buse à l'adresse 0. Entrez une vitesse de 50 mm/s puis pressez **ENT**.	Line Speed Speed : 50 Unit : mm/sec
addr1	Pressez **ENT** puis sélectionnez **Brush Area**. Pressez **1** pour sélectionner Rectangle. Entrez 2 pour **brush width** (cela correspond à une distance de 2 mm entre deux passage consécutifs) et 0 pour **brush distance**	Brush Area Width : 2 mm Distance : 0 mm
addr2	Déplacez la buse à la localisation du premier sommet du carré à remplir. X et Y doivent être ajustés selon la position de la plaque chauffante. Z = 83 mm. Pressez ensuite **ENT**, sélectionnez **Line Start** puis pressez de nouveau **ENT** pour enregistrer la position comme point Line Start.	ADDR: 2 PROG: 0 EMPTY X: .. Y: .. Z: 83 R: ..
addr3	Déplacez la buse jusqu'au sommet du carré opposé à celui de Line Start sans modifier la position Z. Pressez ensuite **ENT**, sélectionnez **Line End** puis pressez de nouveau **ENT** pour enregistrer la position comme point Line End.	ADDR: 3 PROG: 0 EMPTY X: .. Y: .. Z: 83 R: ..
addr4	Pressez **F2** puis **Loop Address**. Pressez **1** pour que la boucle reparte à l'adresse 1 et **100** pour le nombre de boucle à réaliser.	Loop Address Addr: 1 Count No: 100
addr5	Pressez **ENT** puis sélectionnez **End Programme**.	

ANNEXE 4 : SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE

La spectroscopie d'impédance consiste à mesurer la dépendance de l'impédance à la fréquence en appliquant un courant sinusoïdal comme perturbation à un courant continu, puis en mesurant la réponse en courant ou en potentiel de la cellule. Les courbes Nyquist, souvent utilisées pour interpréter les résultats d'analyse, représentent la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle. La **Figure 103** montre l'allure de la courbe Nyquist obtenue pour un circuit RC simple avec deux résistances. Pour les hautes fréquences, le condensateur se comporte comme un fil. Le point d'intersection entre la courbe Nyquist et l'axe des abscisses permet alors de mesurer la valeur de la résistance ohmique (R_ohmic). Le diamètre de l'arc représente quand à lui la résistance au transfert de charge (R_ct).

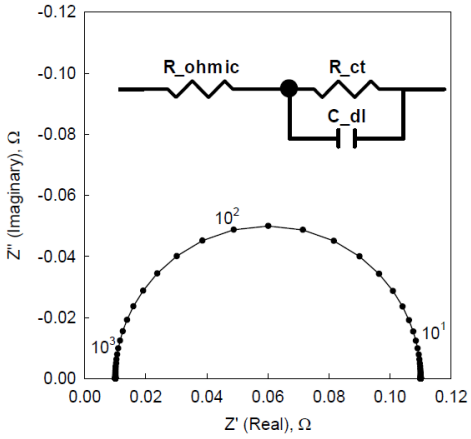


Figure 103: Courbe de Nyquist obtenue pour un circuit RC où R_{ohmic} = 0.01 Ω, R_{ct} = 0.1 Ω et C_{dl} = 0.02 F. Les points mesurés pour les fréquences 10^3 Hz, 10^2 Hz et 10^1 Hz sont mis en évidence [241]

Dans le cas des PEMFCs, les analyses de spectroscopie d'impédance peuvent permettre de calculer les contributions des différents composants (membrane, électrodes, couche de diffusion…) aux résistances de la cellule. La contribution des différents mécanismes tels que les transferts de charge aux interfaces ou la diffusion des fluides peut aussi être identifiée.

Dans le cas d'une couche catalytique de PEMFC le circuit équivalent peut être représenté par la **Figure 104**. Une unité élémentaire est composée d'une résistance protonique (R_p), d'une résistance de transfert de charge (R_{ct}), d'une capacité de double couche (C_{dl}) et d'une résistance électronique (R_{el}), cf partie grisée sur la **Figure 104** [242]. Cette unité élémentaire représente un agrégat de carbone avec des nanoparticules de platine et de l'ionomère à sa surface.

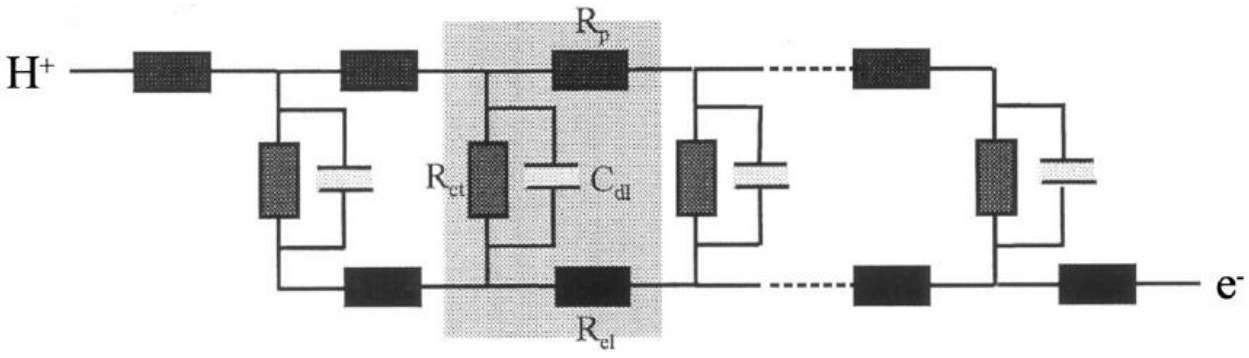


Figure 104: Circuit équivalent représentant le réseau électrique d'une couche catalytique. Une unité élémentaire, est composée de d'une résistance protonique (R_p), d'une résistance de transfert de charge (R_{ct}), d'une capacité de double couche (C_{dl}) et d'une résistance électronique (R_{el}) [242].

Les spectres de Nyquist typiques dans le cas de la réaction de réduction de l'oxygène à l'interface C/Pt/Nafion pour différents potentiels sont représentés sur la **Figure 105** (les surtensions pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène sont considérées comme négligeables). Deux arcs peuvent être visualisés et différentiés. L'arc formé aux hautes fréquences est dû aux résistances de transfert de charge alors que l'arc formé aux basses fréquences est dû aux limitations de diffusion des fluides [11, 243, 244]. Les cinétiques de la réaction de réduction de l'oxygène augmentant avec la diminution du potentiel appliqué, l'arc dû aux transferts de charge perd en amplitude avec la diminution du potentiel. L'arc dû aux limitations de diffusion des fluides devient quant à lui de plus en plus prédominant avec la diminution du potentiel appliqué.

L'interception de de la courbe de Nyquist avec l'axe des abscisses aux hautes fréquences permet de calculer la somme des résistances ohmiques électroniques et protoniques des différents constituants de la cellule. Le diamètre de l'arc formé aux hautes fréquences permet de mesurer la résistance de transfert de charge pour la réaction de réduction de l'oxygène. Cet arc constitue donc une bonne indication sur la charge en catalyseur ainsi que sur son taux d'utilisation, autrement dit la disponibilité du catalyseur.

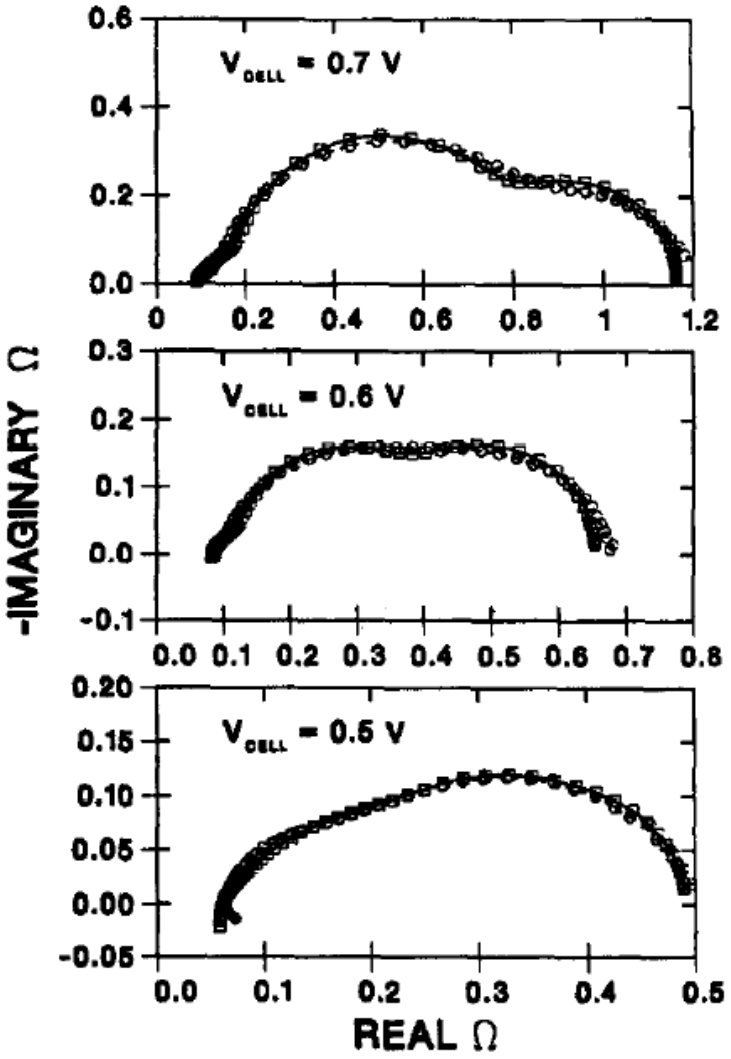


Figure 105: Courbes de Nyquist typiques d'une cellule de PEMFC enregistrées à 0.7 V, 0.6 V et 0.5 V [243]

ANNEXE 5 : SOLUTION D'AMELIORATION DU SUPPORT

Dans un premier temps, il a été question de maitriser la synthèse de l'isopropoxyde d'étain. En se basant sur des travaux du brevet de Thomas [245] datant de 1976, un protocole de synthèse a été élaboré en utilisant comme composé de départ le chlorure d'étain (IV) ($SnCl_4$).

Dans une seconde partie ce protocole a été adapté à l'utilisation de monobuthyltricholorure d'étain (MBTCl) de formule chimique $BuSnCl_3$. Un groupement alkyle n'étant pas un bon groupe partant, nous pouvons espérer former du $BuSn(OiPr)_3$ comme produit de synthèse. La réactivité du centre métallique en serait alors directement modifiée du fait que les groupements alkyles sont des donneurs d'électrons, tandis que les groupements alcoxydes sont électronégatifs.

I. SYNTHESE ORGANOMETALLIQUE DU PRECURSEUR SN(OIPR)4

Le précurseur $Sn(OiPr)_4$ utilisé pour la synthèse sol-gel a été synthétisé par nos soins. Cela permettra de synthétiser un précurseur à façon (utilisation de $SnCl_4$, MBTCl... comme composé de départ) en modifiant un ou plusieurs groupements fonctionnel de l'alcoxyde d'étain, dans le but de modifier la morphologie des gels résultants. De plus, cette synthèse permettrait de ne plus être dépendant de fournisseurs pour ce produit spécifique, par ailleurs relativement cher (310 euros les 100 mL de $Sn(OiPr)_4$ à 10 %mass/V dans l'isopropanol).

Cette synthèse est composée de deux étapes principales, à savoir la synthèse d'un ter-butoxyde d'étain ($Sn(OtBu)_4$) selon le brevet de Thomas [245], puis l'isopropanolyse de ce composé. Le protocole général est le suivant ;

- 50 ml d'heptane (Alfa Aesar, 99%) sont introduits dans un tricol bien sec de 500 mL. Le milieu est placé dans un bain d'eau froide afin de maintenir la température entre 15 et 20 °C, sous agitation magnétique et sous bullage d'azote.
- 3.70 mL de tétrachlorure d'étain anhydre (Alfa Aesar, 98%) sont alors ajoutés à l'aide d'une seringue.
- 17.7 mL de diéthylamine (Alfa Aesar, 99%), ie 4 équivalents par rapport à l'étain, dilués dans 12.7 mL d'heptane sont ajoutés aux gouttes à gouttes. Une réaction exothermique a alors lieu jusqu'à ce que la moitié du diéthylamine ait été ajoutée.
- Une fois la totalité de déthylamine introduit dans le tricol, le milieu réactionnel est laissé quelques minutes sous agitation.

A cette étape de la synthèse, le produit obtenu est l'amino-chlorure d'étain, de formule $SnCl_4(HNEt_2)_2$ [198], où la sphère de coordination de l'étain est passée de 4 à 6, suivant la réaction (1).

$$SnCl_4 + 2\ HNEt_2 \longrightarrow SnCl_4(HNEt_2)_2 \quad (1)$$

Ce produit est insoluble dans l'heptane, et une agitation vigoureuse doit avoir lieu pour maintenir ce solide dispersé.

- 13.1 g de ter-butanol (Alfa Aesar, 99%) dissous dans 70 ml d'heptane sont ajoutés, puis le milieu réactionnel est laissé sous agitation magnétique pendant 72 h.
- Le milieu réactionnel est alors constitué d'un précipité d'hydrochlorure d'amine de formule $HNEt_2.HCl$ dispersé dans une solution de ter-butoxyde d'étain, selon la réaction (2).

$$SnCl_4(HNEt_2)_2 + 4\ tBuOH + 2\ HNEt_2 \longrightarrow Sn(OtBu)_4 + 4\ HNEt_2.HCl \quad (2)$$

- Une filtration est alors réalisée dans une boite à gant préalablement conditionnée sous atmosphère inerte. Le résidu est ensuite lavé à l'heptane.

L'isopropanolyse peut alors avoir lieu, et pour ce faire, toujours sous boite à gant.

- 30 ml d'isopropanol (Acros Organics, 99.5%) sont ajoutés au filtrat précédemment obtenu. Le milieu réactionnel est alors laissé sous agitation magnétique, à température ambiante pendant 8h pour former l'isopropoxyde d'étain selon la réaction (3).

$$Sn(OtBu)_4 + 4\ iPrOH \longrightarrow Sn(OiPr)_4 + 4\ tBuOH \quad (3)$$

La solution est ensuite passée au rotavapor pour éliminer le solvant (l'heptane). Le composé ainsi obtenu est une pate très visqueuse qui est pesée, et dissoute dans de l'isopropanol de sorte à obtenir une concentration en isopropoxyde d'étain de 10 % mass/V, identique à celle du précurseur commercial.

II. CARACTERISATION DU COMPOSE OBTENU A PARTIR DE $SnCl_4$

La section qui suit consiste à analyser le produit synthétisé, à partir du composé $SnCl_4$, vérifier sa structure chimique ainsi que sa pureté.

Les spectres FTIR de l'isopropoxyde d'étain commercial et de l'isopropoxyde d'étain synthétisé au laboratoire montrent des pics aux mêmes nombres d'ondes, voir **Figure 106**. De plus d'après Hampdensmith et al. [246] ces pics représentent bien les vibrations de liaisons de $Sn(OiPr)_4$ et de iPrOH (le solvant).

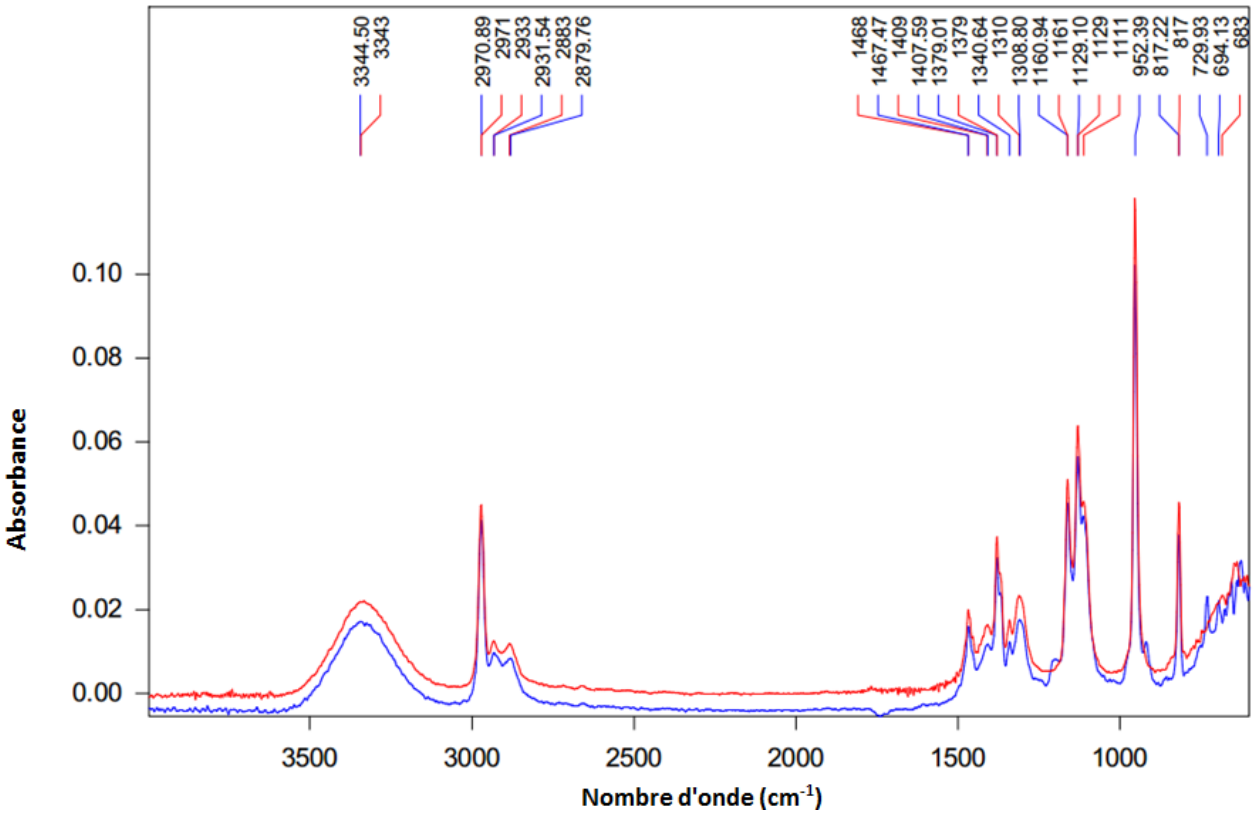


Figure 106: Spectres FTIR de l'isopropoxyde d'étain commercial (bleu) et de l'isopropoxyde d'étain synthétisé au laboratoire (rouge)

La **Figure 107** présente quant à elle le spectre FTIR du même composé de $Sn(OiPr)_4$ après quelques minutes d'exposition à l'air. Les pics correspondant aux vibrations de liaisons de $Sn(OiPr)_4$ ont soit disparu, soit baissé drastiquement en intensité. Cela traduit la très grande réactivité entre $Sn(OiPr)_4$ et l'eau présente dans l'air ambiant.

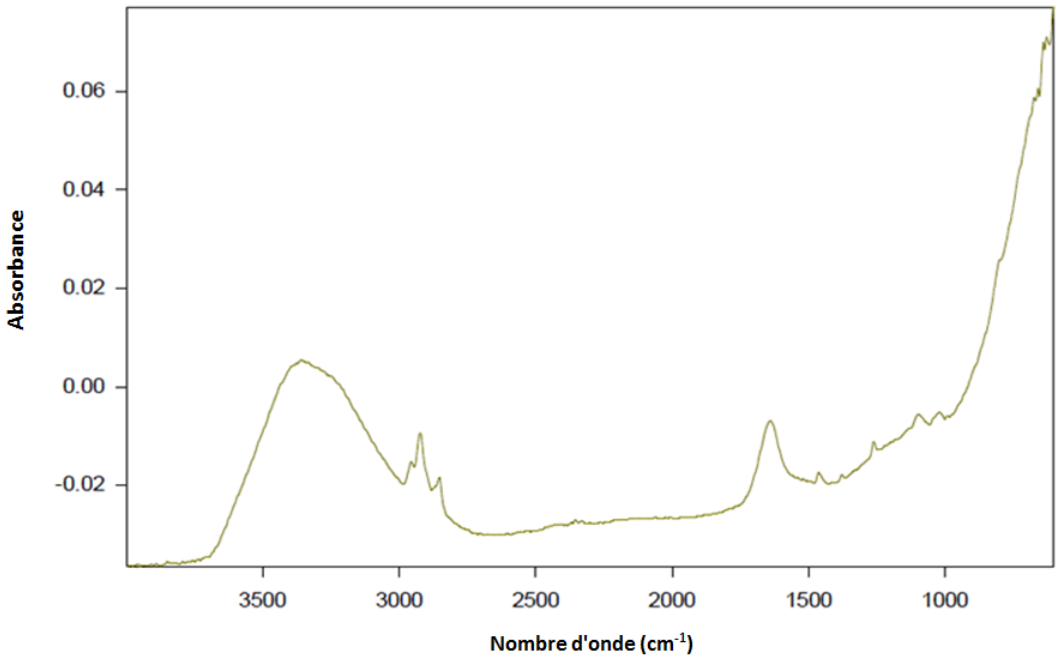


Figure 107: Spectres FTIR de l'isopropoxyde d'étain après quelques minutes d'exposition à l'air ambiant

Des aérogels dopé au Nb (10 %at.), nommés AS'N100, ont été préparés à partir du précurseur $Sn(OiPr)_4$ maison. Connaissant la quantité exacte du précurseur de Nb introduite dans le sol, une analyse de composition en volume (EDX) va nous permettre de vérifier la concentration en isopropoxyde d'étain synthétisé dans la solution (théoriquement 10 % mass/V de $Sn(OiPr)_4$ dans iPrOH). De plus l'analyse EDX va aussi permettre de vérifier la pureté de l'isopropoxyde d'étain maison en calculant le ratio atomique Cl/(Cl+Sn) au sein de l'aérogel et en le comparant à celui d'un aérogel préparé à partir du précurseur commercial. Etant donné que le réactif de départ est le chlorure d'étain (IV), ce ratio est une bonne indication de l'efficacité du protocole de synthèse et du rendement des réactions chimiques.

Le **Tableau 17** présente les ratios atomiques Nb/(Nb+Sn) et Cl/(Cl+Sn), calculés à partir des analyses EDX, pour les aérogels ASN100 et AS'N100. Ces deux aérogels montrent des teneurs en Nb d'environ 10 %at. par rapport à l'étain. La concentration de l'isopropoxyde d'étain maison dans l'isopropanol est donc bien de 10 % mass/V. Les teneurs en chlore relatives à l'étain sont relativement proches (11 %at pour le commercial contre 14 %at pour celui synthétisé au laboratoire). On peut donc en conclure que la pureté de notre précurseur est tout à fait acceptable, similaire à celle du précurseur commercial.

Tableau 17: Comparaison des analyses EDX d'aérogels SnO_2: Nb (10 %at.) préparés à partir de $Sn(OiPr)_4$ commercial et de $Sn(OiPr)_4$ synthétisé au laboratoire

Ratios atomiques	**ASN1OO Issu du précurseur commercial**	**AS'N1OO Issu du précurseur synthétisé au laboratoire**
Nb/(Nb+Sn)	11	10
Cl/(Cl+Sn)	11	14

Ces résultats montrent que la synthèse réalisée aboutit bien au précurseur souhaité : l'isopropoxyde d'étain à 10 %m/v. La teneur en chlore est similaire à celle du précurseur commercial.

III. CARACTERISATION DU COMPOSE OBTENU A PARTIR DE MBTCL

Le même protocole de synthèse que celui ayant permis d'obtenir l'isopropoxyde d'étain a été réalisé en utilisant comme molécule de départ du monobuthyltricholorure d'étain (MBTCl) de formule $SnCl_3Bu$, voir **Figure 108**.

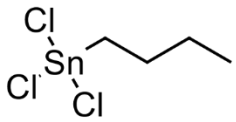


Figure 108: Formule chimique du monobuthyltricholorure d'étain (MBTCl)

Ainsi plusieurs synthèses sol-gels ont été réalisées avec le précurseur obtenu. Les différents paramètres sol-gels sont résumés dans le **Tableau 18**.

Tableau 18: Paramètres sol-gels utilisés pour les synthèses à partir du précurseur synthétisé à partir de MBTCl

	S = iPrOH/Sn	**R = H_2O/Sn**	**C = HNO_3/Sn**
Mélange 1	120	0.07	3
Mélange 2	55	0.07	3
Mélange 3	120	0.07	7
Mélange 4	65	0.28	7

La première synthèse a consisté à utiliser les mêmes paramètres sol-gels que ceux ayant donné un gel possédant une bonne tenue mécanique et ayant parfaitement réduit lors de l'utilisation d'isopropoxyde d'étain comme précurseur. Cependant, aucun gel ou précipité visible ne s'est formé, même après un mois. D'autres mélanges ont alors été réalisés en modifiant un ou plusieurs paramètres sol-gel. Malheureusement, le résultat fût le même, et aucun gel ou précipité ne s'est formé.

Cet échec dans la formation de gels est vraisemblablement dû à la présence du groupe alkyl, qui rend le centre métallique du précurseur d'étain synthétisé pas assez réactif. Une catalyse en milieu basique, où l'intermédiaire réactionnel de la réaction d'hydrolyse est chargé négativement, pourrait être plus efficace. Cela n'a pas été testé dans cette étude.

De plus la synthèse d'alcoxyde métallique pourrait aussi être réalisée en utilisant d'autres molécules de départ, comme $SnCl_2$ ou une molécule possédant un mauvais groupe partant plus électronégatif que le butyl (par exemple un éthyl ou un méthyl, un ether, tel que $–CH_2$-O-(CH_2)n-CH_3…).

INDEX DES FIGURES

Figure 1: Revenus engendrées par l'installation de systèmes PACs en fonction des régions dans le monde [4].....15
Figure 2: Production volumique de PACs en fonction de leurs applications [5].....16
Figure 3: Principe de fonctionnement schématique d'une PEMFC 17
Figure 4: Représentation schématique de la structure d'une couche catalytique cathodique.....18
Figure 5: Courbe de polarisation typique d'une cellule de PEMFC.....20
Figure 6: Mécanisme simplifié de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) [17].....23
Figure 7: Représentation schématique d'un stack composé de trois AMEs 23
Figure 8: Formule chimique du Nafion.....25
Figure 9: Représentation de l'octaèdre tronqué d'un nanoparticule de platine cristalline [34]...26
Figure 10: Représentation schématique d'une cristallite de noir de carbone [50] 28
Figure 11: Coupe schématique d'une particule de noir de carbone [50] 29
Figure 12: Représentation schématique d'un exemple d'un diagramme d'un système PEMFC (droit) [54] 33
Figure 13: Ventes cumulées, subventions et prix estimé des PACs installées pour la co-génération de 2009 à 2014 [55] 33
Figure 14: Evolution du prix au kW de PEMFC pour une application automobile en fonction de la production annuelle [55].....34
Figure 15: Historique de prix de l'once de platine entre 1992 et 2016. REF : http://www.47carat.com/cours-des-metaux-precieux/ 34
Figure 16: Représentation des mécanismes de dégradation, de leurs effets mesurables sur les électrodes et de leurs conditions [80] 41
Figure 17: Représentation schématique des différentes étapes de formation de la couche de passivation [88] 43
Figure 18: Représentation schématique du mûrissement d'Ostwald [81].....44
Figure 19: (a) Image MET de l'interface entre la couche catalytique cathodique et la membrane d'une AME après qu'une tension de 1 V vs. ENH ait été appliquée pendant 87 h [95]. (b) Représentation schématique de la redéposition du platine sur la membrane [96].....45
Figure 20: Représentation schématique de la migration des nanoparticules de platine sur la surface du noir de carbone [81].....46
Figure 21: Représentation schématique du détachement des nanoparticules de platine dû à la corrosion du carbone [81].....47
Figure 22: Distributions des potentiels possibles à l'anode pendant les conditions de courant inverse [87].....50

Figure 23: Composés stables pour le système métal-H_2O dans les conditions de fonctionnement des PEMFC [121] 53
Figure 24: Structure lithargique de SnO 56
Figure 25: Maille élémentaire de la structure rutile de SnO_2 57
Figure 26: Structure de bande de (a) SnO_2 et (b) SnO_2: Sb [158] 59
Figure 27: Schéma du transfert d'électrons entre l'adsorbat et l'oxyde durant le mécanisme d'oxydation catalytique hétérogène [169] 61
Figure 28: Représentation schématique de la structure de bande de (a) un semi-conducteur de type n à bandes plates et (b) de la courbure des bandes résultantes de l'adsorption d'une molécule sur le semi-conducteur de type n [175] 62
Figure 29: Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes en milieu acide [178] 64
Figure 30: Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes en milieu basique [178] 65
Figure 31: Mécanismes réactionnels de l'alcoxolation (gauche) et l'oxolation (droite) [178] 65
Figure 32: Représentation schématique des différents types de séchage des gels [199] 67
Figure 33: Diagramme de phase du dioxyde de carbone 68
Figure 34: Etapes chronologiques de l'étude 74
Figure 35: Cellule de mesure pour les analyses de spectroscopie d'impédance 77
Figure 36: Photo de la cellule maison assemblée (gauche) et désassemblée (droite) 78
Figure 37: Photos du montage RDE 80
Figure 38: 40 µL d'encre catalytique déposé sur l'embout de l'électrode de travail. 81
Figure 39: Courbe de voltammétrie cyclique réalisée sur TEC10E40E à température ambiante avec H_2SO_4 0.1 M pour électrolyte 84
Figure 40: Voltammétries cycliques réalisées sur du Pt (hkl) monocristallin obtenues en RDE en électrolyte H_2SO_4 0.05 M 84
Figure 41: Courbes de voltammétrie cyclique obtenues sur le TEC10E40E pour des vitesses de rotation de l'électrode de travail de 400 rpm, 900 rpm, 1600 rpm et 2500 rpm, à température ambiante avec H_2SO_4 0.1 M pour électrolyte 88
Figure 42: Photos du banc de test monocellule 89
Figure 43: Illustration des gammes de fonctionnement en densité de courant des différents appareils 91
Figure 44: Photo de la boite de séchage pour la formation de xérogels 95
Figure 45: Photo de (a) la boucle CO_2 et de l'autoclave du séchage au CO_2 supercritique (b) un panier contenant un gel placé dans l'autoclave 95
Figure 46: Exemple de nomenclature pour l'aérogel SnO_2: Sb (10 %at.) calciné à 600 °C pendant 5 h sous air 96
Figure 47: Photo d'un gel SnO_2 (a) d'un aérogel amorphe (b) et d'aérogels cristallins de SnO_2 pur (c), SnO_2: Nb (10 %at.) (d), SnO_2: Ta (10 %at.) (e) et SnO_2: Sb (10 %at.) (f) 97
Figure 48: Diagrammes de diffraction des rayons X des xérogels SnO_2 purs avant et après calcination à 200 °C, 400 °C, 600 °C et 700 °C sous air pendant 5 h. 98

Figure 49: Diagrammes de diffraction des rayons X d'aérogels: SnO_2 pur (A6S), SnO_2: Nb (10 %at.) (A6SN100) et SnO_2: Sb (10 % at.) (A6SS100). Tous ces échantillons ont été calcinés sous air à 600 °C pendant 5h. 99
Figure 50: Image MEB de l'aérogel SnO_2 pur (A6S) 100
Figure 51: Images MEB d'aérogels: SnO_2 pur (A6S), SnO_2: Nb (10 %at.) (A6SN100), SnO_2: Ta (10 %at.) (A6ST100), et SnO_2: Sb (10 %at.) (A6SS100). Tous les échantillons ont été calcinés à 600 °C pendant 5 h sous air. (pas d'image disponible au même grossissement pour SnO_2: Ta (10 %at.)) 101
Figure 52: Images MEB d'aérogels SnO_2: Ta (7.5 %at.) (A6ST075) et SnO_2: Sb (5 %at.) (A6SS050). Les échantillons ont été calcinés à 600 °c pendant 5 h sous air. 102
Figure 53: Images MEB de xérogels: SnO_2: Sb (5 %at.) (X6SS050) and SnO_2: Sb (10 %at.) (X6SS100). Tous les échantillons ont été calcinés à 600 °C pendant 5 h sous air 102
Figure 54: Isotherme d'adsorption de l'aérogel SnO_2: Sb (10 %at.) 103
Figure 55: Evolution des surfaces spécifiques avec (a) le taux de dopage en niobium, tantale et antimoine des aérogels et (b) le taux de dopage en antimoine des xérogels 106
Figure 56: Distribution de tailles de pore des aérogels SnO_2 purs et dopés (a) (A6S: SnO_2 pur, A6SN100: SnO_2: Nb 10 %at., A6SS100: SnO_2: Sb 10 %at.) et des xérogels SnO_2 purs et dopés (b) (X6S: pure SnO_2, X6SS010: SnO_2: Sb 1 % at., X6SS050: SnO_2: Sb 5 % at., X6SS150: SnO_2: Sb 15 % at.) 106
Figure 57: Spectres EDX des aérogels SnO_2: Nb (A6SN100), SnO_2: Sb (A6SS100) et SnO_2: Ta (A6ST100) 108
Figure 58: Spectres XPS globaux des aérogels SnO2: Nb (A6SN100), SnO2: Sb (A6SS100) et SnO2: Ta (A6ST100) (gauche) et spectre XPS focalisés sur Nb 3d, Ta 4d et Sb 3d (droite) 109
Figure 59: Représentation de Nyquist (a) du xérogel SnO_2: Nb 10%at et (b) du xérogel SnO_2: Sb 10%at. 112
Figure 60: Evolution de la conductivité électronique des xérogels SnO_2: Sb en fonction de la pression appliquée 114
Figure 61: Evolution de la conductivité électronique de l'aérogel SnO_2: Sb 10%at. en fonction de la pression appliquée 114
Figure 62: Conductivité électronique des xérogels et des aérogels en fonction du taux de dopage en Sb ((2) : $P = 13 \times 10^2$ kg/cm^2) 115
Figure 63: Images MET de Pt/A6SS100 obtenues à partir de la méthode EG 124
Figure 64: Diagrammes DRX de A6SS100 (bas) et de Pt/A6SS100 obtenus à partir de la méthode EG (haut) 125
Figure 65: Diagrammes DRX de A6SS100 (l'aérogel SnO2: Sb (10 %at.)) et des électrocatalyseurs Pt/A6SS100 provenant de la méthode A ayant subies différentes voies de réduction et traitements thermiques 127
Figure 66: Images MET de Pt/A6SS100 provenant de la méthode A après réduction sous atmosphère réductrice (H_2, 200 °C, 3h), ie A-1 128
Figure 67: Images STEM-HAADF de (a) Pt/C et (b) Pt/SnO_2 obtenues par Daio et al [150] 129

Figure 68: Déformation de la maille de platine observée sur les images MET de Pt/A6SS100 provenant de la méthode A après réduction sous atmosphère réductrice (H2, 200 °C, 3h), ie A-1, ...129
Figure 69: Images MET (HRTEM et HAADF / STEM) de Pt/A6SS100 provenant de la méthode A après réduction sous irradiation UV pendant 3 h, ie A-3 130
Figure 70: Images MET de Pt/A6SS100 provenant de la méthode A après réduction sous irradiation UV pendant (a) 1 h, (b) 3 h et (c) 5 h 131
Figure 71: Images MET de Pt/A6SS100 provenant de la méthode A après réduction sous irradiation UV (300 W, 3 h) + calcination sous atmosphère réductrice (H_2, 200 °C, 1 h), ie A-5.132
Figure 72: Images MET de Pt/A6SS100 provenant de la méthode A après réduction sous irradiation UV (300 W, 3 h) + calcination sous atmosphère oxydante (air, 400 °C, 2 h), ie A-7..133
Figure 73: Images MET de Pt/A6SS100 provenant de la méthode A après réduction sous irradiation UV (300 W, 3 h) + calcination sous atmosphère réductrice (H_2, 200 °C, 1h) + recuit sous atmosphère oxydante (air, 400 °C, 2 h), ie A-8.....133
Figure 74: Diagrammes DRX de l'aérogel A6SS100, de Pt/A6SS100 avant calcination sous H_2 et de Pt/A6SS100 après calcination sous H_2 135
Figure 75: Images MEB de Pt/A6SS100 obtenues à partir de la méthode B pour pH = 2.8, 3.8 et 4.8.....136
Figure 76: Images MET de Pt/A6SS100 obtenues à partir de la méthode B. (a) Imprégnation à pH = 2.8 et réduit par irradiation UV, (b) Imprégnation à pH = 2.8 et réduit par recuit sous atmosphère réductrice et (c) Imprégnation à pH = 3.8 et réduit par recuit sous atmosphère réductrice 136
Figure 77: Courbes de voltammétrie cyclique sous argon des électrocatalyseurs Pt/A6SS100 provenant de la méthode EG et TEC10E40E. Une solution 0.1 M de H_2SO_4 a été utilisée comme électrolyte 139
Figure 78: Courbes de voltammétrie cyclique sous argon des électrocatalyseurs Pt/A6SS100 provenant de la méthode A. Une solution 0.1 M de H_2SO_4 a été utilisée comme électrolyte....141
Figure 79: Courbes de voltammétrie cyclique en balayage de potentiel positif en électrolyte saturé en oxygène des électrocatalyseurs Pt/A6SS100 provenant de la méthode EG. Une solution 0.1 M de H_2SO_4 a été utilisée comme électrolyte.....142
Figure 80: Droites de Koutecky-Levich pour Pt/A6SS100 provenant de la méthode EG et pour TEC10E40E.....142
Figure 81: Voltamétrie cyclique sous électrolyte saturée en argon (a et b) et en oxygène en balayage positif (c et d) pendant les tests de vieillissement accéléré, composés de 5000 cycles entre 1 et 1.5 V vs. ENH à 80 °C, pour Pt/A6SS100 (a et c) et pour le TEC10E40E (b et d)146
Figure 82: Courbes de voltammétrie cyclique sous argon des électrocatalyseurs Pt/A6SS100, Pt/A6ST075, Pt/A6ST100 et Pt/A6SN100 provenant de la méthode EG. Une solution 0.1 M de H_2SO_4 a été utilisée comme électrolyte 148
Figure 83: Courbes de voltammétrie cyclique en balayage de potentiels positif en électrolyte saturé en oxygène des électrocatalyseurs Pt/A6SS100, Pt/A6ST075, Pt/A6ST100 et

Pt/A6SN100 provenant de la méthode EG. Une solution 0.1 M de H_2SO_4 a été utilisée comme électrolyte 150
Figure 84: Droites de Koutecky-Levich pour Pt/A6SS100 et pour Pt/A6ST075 150
Figure 85: Représentation schématique d'un AME 156
Figure 86: Photo du robot spray 158
Figure 87: Tracé du passage de la buse lors du dépôt par spray 158
Figure 88: Dépôt par le robot spray de A6SS100 + Nafion (a) vitesse de la buse = 5 mm/s, (b) vitesse de la buse = 20 mm/s, (c) vitesse de la buse = 50 mm/s 160
Figure 89: Photos de la couche de diffusion nue (à droite) et la couche active déposée sur la couche microporeuse de la couche de diffusion (0.4 mg_{Pt}/cm^2)(à gauche).....161
Figure 90: Courbes de polarisation de l'AME-01, l'AME-02 et de l'AME de référence en début de vie 166
Figure 91: Courbes de Nyquist de l'AME-01, l'AME-02 et de l'AME de référence en début de vie enregistrées à 2.5 A pour une gamme de fréquence allant de 500 mHz à 50 kHz 167
Figure 92: Courbes de voltamétrie cyclique enregistrées en alimentant la cathode à l'azote, (a) pour l'AME de référence (b) pour l'AME-01 après 10 minutes en circuit ouvert (tension proche de 0), et (c) pour l'AME-01 après 10 nouvelles minutes en circuit ouvert.....170
Figure 93: Représentation de 4 cycles de test de vieillissement accéléré ciblant le support 171
Figure 94: Courbes de polarisation obtenues en début de vie, après 500 cycles et après 2000 cycles pour l'AME de référence 172
Figure 95: Courbes de polarisation obtenues en début de vie et après 500 cycles pour l'AME-01 (traits pointillés) et pour l'AME-02 en début de vie, après 500 cycles, 2000 cycles et 5000 cycles (en traits pleins).....172
Figure 96: Densité de courant relative en fonction du nombre de cycle de vieillissement appliqué à l'AME de référence et à l'AME-02 pour des tensions de 0.8 V, 0.677 V et 0.4 V.....174
Figure 97: Courbes de Nyquist en début de vie et après cycles de vieillissement accéléré pour (a) l'AME de référence et (b) l'AME-02 176
Figure 98: Représentation schématique du mécanisme de ségrégation/dissolution de l'antimoine proposé par Fabbri et al [208]. 178
Figure 99: Courbes de voltamétrie cyclique pendant le dépôt d'étain sur la surface de Pt (111) en électrolyte 2.5 10^{-5} M de $SnSO_4$ [237] 179
Figure 100: Voltamogramme réalisé sur une électrode de platine (100) recouvert d'antimoine à 22 %(gauche) et d'une électrode de platine (111) recouvert d'antimoine à 27 % (droite) [239] 180
Figure 101: Représentation schématique de la préparation de l'électrode de référence 189
Figure 102: Formule chimique de l'acide de Caro.....191
Figure 103: Courbe de Nyquist obtenue pour un circuit RC simple où R_{ohmic} = 0.01 Ω, R_{ct} = 0.1 Ω et C_{dl} = 0.02 F. Les points mesurés pour les fréquences 10^3 Hz, 10^2 Hz et 10^1 Hz sont pointés [243] 195

Figure 104: Circuit équivalent représentant le réseau électrique d'une couche catalytique. Une unité élémentaire, est composée de d'une résistance protonique (R_p), d'une résistance de transfert de charge (R_{ct}), d'une capacité de double couche (C_{dl}) et d'une résistance électronique (R_{el}) [244]. 196
Figure 105: Courbes de Nyquist typiques d'une cellule de PEMFC enregistrées à 0.7 V, 0.6 V et 0.5 V [245] 197
Figure 106: Spectres FTIR de l'isopropoxyde d'étain commercial (bleu) et de l'isopropoxyde d'étain fait maison (rouge).....201
Figure 107: Spectres FTIR de l'isopropoxyde d'étain après quelques minutes d'exposition à l'air ambiant 202
Figure 108: Formule chimique du monobuthyltricholorure d'étain (MBTCl).....204

REFERENCES

1. Gicquel, R. and M. Gicquel, *Introduction aux problèmes énergétiques globaux*, ed. Presse des MINES de Paris - TRANSVALOR. 2016.
2. Rozain, C. and P. Millet, *Electrochemical characterization of Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis Cells.* Electrochimica Acta, 2014. **131**: p. 160-167.
3. ADEME, *Guide d'information sur la sécurité des véhicules à hydrogène et des stations-service de distribution d'hydrogène*. 2015.
4. *Fuel Cell Technologies Market Report 2014*. 2014, DOE.
5. *Fuel Cell Technologies Market Report 2013* 2014, Department of Energie (DoE).
6. Rabis, A., P. Rodriguez, and T.J. Schmidt, *Electrocatalysis for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Recent Achievements and Future Challenges.* Acs Catalysis, 2012. **2**(5): p. 864-890.
7. Haile, S.M., *Fuel cell materials and components.* Acta Materialia, 2003. **51**(19): p. 5981-6000.
8. Amphlett, J.C., et al., *PERFORMANCE MODELING OF THE BALLARD-MARK-IV SOLID POLYMER ELECTROLYTE FUEL-CELL .1. MECHANISTIC MODEL DEVELOPMENT.* Journal of the Electrochemical Society, 1995. **142**(1): p. 1-8.
9. Zhang, J.L., et al., *PEM fuel cell open circuit voltage (OCV) in the temperature range of 23 degrees C to 120 degrees C.* Journal of Power Sources, 2006. **163**(1): p. 532-537.
10. Zhao, Z., et al., *Carbon corrosion and platinum nanoparticles ripening under open circuit potential conditions.* Journal of Power Sources, 2013. **230**: p. 236-243.
11. Yuan, X.Z., et al., *AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis - A review.* International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**(17): p. 4365-4380.
12. Damjanov.A, M.A. Genshaw, and J.O. Bockris, *DISTINCTION BETWEEN INTERMEDIATES PRODUCED IN MAIN AND SIDE ELECTRODIC REACTIONS.* Journal of Chemical Physics, 1966. **45**(11): p. 4057-&.
13. Damjanovic, A. and V. Brusic, *ELECTRODE KINETICS OF OXYGEN REDUCTION ON OXIDE-FREE PLATINUM ELECTRODES.* Electrochimica Acta, 1967. **12**(6): p. 615-+.
14. Antoine, O., Y. Bultel, and R. Durand, *Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion (R).* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001. **499**(1): p. 85-94.
15. Schneider, A., et al., *Transport effects in the oxygen reduction reaction on nanostructured, planar glassy carbon supported Pt/GC model electrodes.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2008. **10**(14): p. 1931-1943.
16. Paulus, U.A., et al., *Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001. **495**(2): p. 134-145.
17. Markovic, N.M., et al., *Oxygen Reduction Reaction on Pt and Pt Bimetallic Surfaces: A Selective Review.* Fuel Cells, 2001. **1**(2): p. 105-116.
18. Chemours, *Nafion N115, N117, N1110, Ion exchange materials*.
19. Zawodzinski, T.A., et al., *CHARACTERIZATION OF POLYMER ELECTROLYTES FOR FUEL-CELL APPLICATIONS.* Solid State Ionics, 1993. **60**(1-3): p. 199-211.
20. Mehta, V. and J.S. Cooper, *Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing.* Journal of Power Sources, 2003. **114**(1): p. 32-53.

21. Brian, J., et al., *V.F.3 Fuel Cell Vehicle and Bus Cost Analysis*. 2015, DOE Hydrogen and Fuel Cells Program.
22. Rikukawa, M. and K. Sanui, *Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers.* Progress in Polymer Science, 2000. **25**(10): p. 1463-1502.
23. Xing, P.X., et al., *Synthesis and characterization of poly(aryl ether ketone) copolymers containing (hexafluoroisopropylidene)-diphenol moiety as proton exchange membrane materials.* Polymer, 2005. **46**(10): p. 3257-3263.
24. Zhang, X.P., S.Z. Liu, and J. Yin, *Modified sulfonated poly(arylene ether sulfone)-b-polybutadiene (SPAES-b-PB) membrane for fuel cell applications.* Journal of Membrane Science, 2006. **275**(1-2): p. 119-126.
25. Park, H.B., et al., *Effect of crosslinked chain length in sulfonated polyimide membranes on water sorption, proton conduction, and methanol permeation properties.* Journal of Membrane Science, 2006. **285**(1-2): p. 432-443.
26. Zhang, H.Q., et al., *Composite membranes based on highly sulfonated PEEK and PBI: Morphology characteristics and performance.* Journal of Membrane Science, 2008. **308**(1-2): p. 66-74.
27. Nouel, K.M. and P.S. Fedkiw, *Nafion (R)-based composite polymer electrolyte membranes.* Electrochimica Acta, 1998. **43**(16-17): p. 2381-2387.
28. Gasteiger, H.A., et al., *Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs.* Applied Catalysis B-Environmental, 2005. **56**(1-2): p. 9-35.
29. Yahikozawa, K., et al., *ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF ULTRAFINE PLATINUM PARTICLES FOR OXIDATION OF METHANOL AND FORMIC-ACID IN AQUEOUS-SOLUTIONS.* Electrochimica Acta, 1991. **36**(5-6): p. 973-978.
30. Takasu, Y., et al., *Size effects of platinum particles on the electroreduction of oxygen.* Electrochimica Acta, 1996. **41**(16): p. 2595-2600.
31. Peuckert, M., et al., *OXYGEN REDUCTION ON SMALL SUPPORTED PLATINUM PARTICLES.* Journal of the Electrochemical Society, 1986. **133**(5): p. 944-947.
32. Kabbabi, A., et al., *PARTICLE-SIZE EFFECT FOR OXYGEN REDUCTION AND METHANOL OXIDATION ON PT/C INSIDE A PROTON-EXCHANGE MEMBRANE.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1994. **373**(1-2): p. 251-254.
33. Gamez, A., et al., *Oxygen reduction on well-defined platinum nanoparticles inside recast ionomer.* Electrochimica Acta, 1996. **41**(2): p. 307-314.
34. Zhou, Q., et al., *Nanoparticle-based crystal growth via multistep self-assembly.* Crystengcomm, 2013. **15**(25): p. 5114-5118.
35. Mukerjee, S., *REVIEWS OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY .23. PARTICLE-SIZE AND STRUCTURAL EFFECTS IN PLATINUM ELECTROCATALYSIS.* Journal of Applied Electrochemistry, 1990. **20**(4): p. 537-548.
36. Yu, X.W. and S.Y. Ye, *Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC - Part I. Physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support, and activity enhancement of Pt/C catalyst.* Journal of Power Sources, 2007. **172**(1): p. 133-144.
37. Esmaeilifar, A., et al., *Synthesis methods of low-Pt-loading electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cell systems.* Energy, 2010. **35**(9): p. 3941-3957.
38. Wee, J.H., K.Y. Lee, and S.H. Kim, *Fabrication methods for low-Pt-loading electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cell systems.* Journal of Power Sources, 2007. **165**(2): p. 667-677.

39. Wilson, M.S. and S. Gottesfeld, *HIGH-PERFORMANCE CATALYZED MEMBRANES OF ULTRA-LOW PT LOADINGS FOR POLYMER ELECTROLYTE FUEL-CELLS.* Journal of the Electrochemical Society, 1992. **139**(2): p. L28-L30.
40. Paulus, U.A., et al., *Oxygen reduction on carbon-supported Pt-Ni and Pt-Co alloy catalysts.* Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(16): p. 4181-4191.
41. Mukerjee, S. and S. Srinivasan, *ENHANCED ELECTROCATALYSIS OF OXYGEN REDUCTION ON PLATINUM ALLOYS IN PROTON-EXCHANGE MEMBRANE FUEL-CELLS.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1993. **357**(1-2): p. 201-224.
42. van Schalkwyk, F., et al., *Development and Scale Up of Enhanced ORR Pt-based Catalysts for PEMFCs.* Fuel Cells, 2016. **16**(4): p. 414-427.
43. Maillard, F., et al., *Durability of Pt3Co/C nanoparticles in a proton-exchange membrane fuel cell: Direct evidence of bulk Co segregation to the surface.* Electrochemistry Communications, 2010. **12**(9): p. 1161-1164.
44. Dubau, L., et al., *Nanoscale compositional changes and modification of the surface reactivity of Pt3Co/C nanoparticles during proton-exchange membrane fuel cell operation.* Electrochimica Acta, 2010. **56**(2): p. 776-783.
45. Bezerra, C.W.B., et al., *A review of Fe-N/C and Co-N/C catalysts for the oxygen reduction reaction.* Electrochimica Acta, 2008. **53**(15): p. 4937-4951.
46. Lei, M., et al., *A highly ordered Fe-N-C nanoarray as a non-precious oxygen-reduction catalyst for proton exchange membrane fuel cells.* Journal of Power Sources, 2011. **196**(7): p. 3548-3552.
47. Lee, J.W. and B.N. Popov, *Ruthenium-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction - a review.* Journal of Solid State Electrochemistry, 2007. **11**(10): p. 1355-1364.
48. Fernandez, J.L., et al., *Pd-Ti and Pd-Co-Au electrocatalysts as a replacement for platinum for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells.* Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(38): p. 13100-13101.
49. *Carbon black user's guide*, I.c.b. association, Editor. 2016.
50. Heidenre.Rd, W.M. Hess, and L.L. Ban, *A TEST OBJECT AND CRITERIA FOR HIGH RESOLUTIONELECTRON MICROSCOPY.* Journal of Applied Crystallography, 1968. **1**: p. 1-&.
51. Witt, A.E., *A preliminary investigation of the formation of carbon black by the pyrolysis of residual fuel oil*. 1968, Massachusetts Institute of Technology.
52. Antolini, E., *Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts.* Applied Catalysis B-Environmental, 2009. **88**(1-2): p. 1-24.
53. Dicks, A.L., *The role of carbon in fuel cells.* Journal of Power Sources, 2006. **156**(2): p. 128-141.
54. Devrim, Y., H. Devrim, and I. Eroglu, *Development of 500 W PEM fuel cell stack for portable power generators.* International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(24): p. 7707-7719.
55. *Technology Roadmap - Hydrogen and Fuel Cells*. 2015, International Energy Agency.
56. *Fuel Cell Technolgies Office Multi-Year Research, Development, and Demontration Plan - Section 3 4 Fuel Cells*. 2016, Department of Energy (DoE).
57. Wu, J.F., et al., *A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies.* Journal of Power Sources, 2008. **184**(1): p. 104-119.
58. Borup, R., et al., *Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation.* Chemical Reviews, 2007. **107**(10): p. 3904-3951.

59. Cheng, X., et al., *A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation.* Journal of Power Sources, 2007. **165**(2): p. 739-756.
60. Benesch, R., T. Jacksier, and Ieee, *Hydrogen and material quality issues for PEM fuel cells.* 2005 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC), 2005: p. 481-486.
61. Lee, W.K., J.W. Van Zee, and M. Murthy, *A Method for Characterizing CO Transients in a PEMFC.* Fuel Cells, 2003. **3**(1-2): p. 52-58.
62. Qi, Z.G., C.Z. He, and A. Kaufman, *Effect of CO in the anode fuel on the performance of PEM fuel cell cathode.* Journal of Power Sources, 2002. **111**(2): p. 239-247.
63. Qi, Z.G. and A. Kaufman, *CO-tolerance of low-loaded Pt/Ru anodes for PEM fuel cells.* Journal of Power Sources, 2003. **113**(1): p. 115-123.
64. Loucka, T., *ADSORPTION AND OXIDATION OF SULPHUR AND OF SULPHUR DIOXIDE AT PLATINUM ELECTRODE.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1971. **31**(2): p. 319-&.
65. Lopes, T., V.A. Paganin, and E.R. Gonzalez, *The effects of hydrogen sulfide on the polymer electrolyte membrane fuel cell anode catalyst: H2S-Pt/C interaction products.* Journal of Power Sources, 2011. **196**(15): p. 6256-6263.
66. Kakati, B.K. and A.R.J. Kucernak, *Gas phase recovery of hydrogen sulfide contaminated polymer electrolyte membrane fuel cells.* Journal of Power Sources, 2014. **252**: p. 317-326.
67. Hongsirikarn, K., et al., *Effect of ammonium ion distribution on Nafion (R) conductivity.* Journal of Power Sources, 2011. **196**(2): p. 644-651.
68. Hongsirikarn, K., et al., *Influence of ammonia on the conductivity of Nafion membranes.* Journal of Power Sources, 2010. **195**(1): p. 30-38.
69. Rajalakshmi, N., T.T. Jayanth, and K.S. Dhathathreyan, *Effect of Carbon Dioxide and Ammonia on Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Stack Performance.* Fuel Cells, 2004. **3**(4): p. 177-180.
70. Jing, F.N., et al., *The effect of ambient contamination on PEMFC performance.* Journal of Power Sources, 2007. **166**(1): p. 172-176.
71. Mohtadi, R., W.K. Lee, and J.W. Van Zee, *Assessing durability of cathodes exposed to common air impurities.* Journal of Power Sources, 2004. **138**(1-2): p. 216-225.
72. Borup, R.L., et al., *PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements.* Journal of Power Sources, 2006. **163**(1): p. 76-81.
73. Rod Borup, J.D., David Wood, Fernando Garzon, and Michael Inbody, *VII.I.3 PEM Fuel Cell Durability*. 2005, DOE Hydrogen Program.
74. *DOE CELL COMPONENT ACCELERATED STRESS TEST, PROTOCOLS FOR PEM FUEL CELLS*. 2007, Department of Energy.
75. Team, U.S.D.F.C.T., *Cell Component Accelerated Stress Test and Polarization Curve Protocols for PEM Fuel Cells*. 2013, Department of Energy.
76. Inaba, M., et al., *Impacts of air bleeding on membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells.* Journal of Power Sources, 2008. **178**(2): p. 699-705.
77. Inaba, M., et al., *Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells.* Electrochimica Acta, 2006. **51**(26): p. 5746-5753.
78. Kinumoto, T., et al., *Durability of perfluorinated ionomer membrane against hydrogen peroxide.* Journal of Power Sources, 2006. **158**(2): p. 1222-1228.
79. Curtin, D.E., et al., *Advanced materials for improved PEMFC performance and life.* Journal of Power Sources, 2004. **131**(1-2): p. 41-48.
80. de Bruijn, F.A., V.A.T. Dam, and G.J.M. Janssen, *Durability and degradation issues of PEM fuel cell components.* Fuel Cells, 2008. **8**(1): p. 3-22.

81. Shao-Horn, Y., et al., *Instability of supported platinum nanoparticles in low-temperature fuel cells.* Topics in Catalysis, 2007. **46**(3-4): p. 285-305.
82. Pourbaix, M., *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. 1966.
83. Ferreira, P.J., et al., *Instability of Pt/C electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells - A mechanistic investigation.* Journal of the Electrochemical Society, 2005. **152**(11): p. A2256-A2271.
84. Bindra, P., S.J. Clouser, and E. Yeager, *PLATINUM DISSOLUTION IN CONCENTRATED PHOSPHORIC-ACID.* Journal of the Electrochemical Society, 1979. **126**(9): p. 1631-1632.
85. Wang, X.P., R. Kumar, and D.J. Myers, *Effect of voltage on platinum dissolution relevance to polymer electrolyte fuel cells.* Electrochemical and Solid State Letters, 2006. **9**(5): p. A225-A227.
86. Honji, A., et al., *AGGLOMERATION OF PLATINUM PARTICLES SUPPORTED ON CARBON IN PHOSPHORIC-ACID.* Journal of the Electrochemical Society, 1988. **135**(2): p. 355-359.
87. Reiser, C.A., et al., *A reverse-current decay mechanism for fuel cells.* Electrochemical and Solid State Letters, 2005. **8**(6): p. A273-A276.
88. Jerkiewicz, G., et al., *Surface-oxide growth at platinum electrodes in aqueous H2SO4 Reexamination of its mechanism through combined cyclic-voltammetry, electrochemical quartz-crystal nanobalance, and Auger electron spectroscopy measurements.* Electrochimica Acta, 2004. **49**(9-10): p. 1451-1459.
89. Alsabet, M., M. Grden, and G. Jerkiewicz, *Comprehensive study of the growth of thin oxide layers on Pt electrodes under well-defined temperature, potential, and time conditions.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2006. **589**(1): p. 120-127.
90. Angerste.H, B.E. Conway, and W.B.A. Sharp, *REAL CONDITION OF ELECTROCHEMICALLY OXIDIZED PLATINUM SURFACES .1. RESOLUTION OF COMPONENT PROCESSES.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1973. **43**(1): p. 9-36.
91. Conway, B.E., *ELECTROCHEMICAL OXIDE FILM FORMATION AT NOBLE-METALS AS A SURFACE-CHEMICAL PROCESS.* Progress in Surface Science, 1995. **49**(4): p. 331-452.
92. Birss, V.I., M. Chang, and J. Segal, *PLATINUM OXIDE FILM FORMATION REDUCTION - AN IN-SITU MASS MEASUREMENT STUDY.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1993. **355**(1-2): p. 181-191.
93. Voorhees, P.W., *THE THEORY OF OSTWALD RIPENING.* Journal of Statistical Physics, 1985. **38**(1-2): p. 231-252.
94. Lifshitz, I.M. and V.V. Slyozov, *THE KINETICS OF PRECIPITATION FROM SUPERSATURATED SOLID SOLUTIONS.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1961. **19**(1-2): p. 35-50.
95. Akita, T., et al., *Analytical TEM study of Pt particle deposition in the proton-exchange membrane of a membrane-electrode-assembly.* Journal of Power Sources, 2006. **159**(1): p. 461-467.
96. Yasuda, K., et al., *Platinum dissolution and deposition in the polymer electrolyte membrane of a PEM fuel cell as studied by potential cycling.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2006. **8**(6): p. 746-752.
97. Guilminot, E., et al., *Detection of Ptz+ ions and Pt nanoparticles inside the membrane of a used PEMFC.* Journal of the Electrochemical Society, 2007. **154**(1): p. B96-B105.

98. Bi, W., G.E. Gray, and T.F. Fuller, *PEM fuel cell Pt/C dissolution and deposition in nafion electrolyte.* Electrochemical and Solid State Letters, 2007. **10**(5): p. B101-B104.
99. Broka, K. and P. Ekdunge, *Oxygen and hydrogen permeation properties and water uptake of Nafion(R) 117 membrane and recast film for PEM fuel cell.* Journal of Applied Electrochemistry, 1997. **27**(2): p. 117-123.
100. Wilson, M.S., et al., *SURFACE-AREA LOSS OF SUPPORTED PLATINUM IN POLYMER ELECTROLYTE FUEL-CELLS.* Journal of the Electrochemical Society, 1993. **140**(10): p. 2872-2877.
101. Bett, J.A., Kinoshit.K, and Stonehar.P, *CRYSTALLITE GROWTH OF PLATINUM DISPERSED ON GRAPHITIZED CARBON-BLACK.* Journal of Catalysis, 1974. **35**(2): p. 307-316.
102. Shao, Y., G. Yin, and Y. Gao, *Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell.* Journal of Power Sources, 2007. **171**(2): p. 558-566.
103. Cherstiouk, O.V., et al., *Microstructure effects on the electrochemical corrosion of carbon materials and carbon-supported Pt catalysts.* Electrochimica Acta, 2010. **55**(28): p. 8453-8460.
104. Ball, S.C., et al., *An investigation into factors affecting the stability of carbons and carbon supported platinum and platinum/cobalt alloy catalysts during 1.2 V potentiostatic hold regimes at a range of temperatures.* Journal of Power Sources, 2007. **171**(1): p. 18-25.
105. Roen, L.M., C.H. Paik, and T.D. Jarvic, *Electrocatalytic corrosion of carbon support in PEMFC cathodes.* Electrochemical and Solid State Letters, 2004. **7**(1): p. A19-A22.
106. Maass, S., et al., *Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes.* Journal of Power Sources, 2008. **176**(2): p. 444-451.
107. Linse, N., et al., *The effect of platinum on carbon corrosion behavior in polymer electrolyte fuel cells.* Electrochimica Acta, 2011. **56**(22): p. 7541-7549.
108. Willsau, J. and J. Heitbaum, *THE INFLUENCE OF PT-ACTIVATION ON THE CORROSION OF CARBON IN GAS-DIFFUSION ELECTRODES - A DEMS STUDY.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1984. **161**(1): p. 93-101.
109. Castanheira, L., et al., *Carbon Corrosion in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells: From Model Experiments to Real-Life Operation in Membrane Electrode Assemblies.* Acs Catalysis, 2014. **4**(7): p. 2258-2267.
110. Castanheira, L., et al., *Carbon Corrosion in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells: Effect of the Carbon Structure, the Degradation Protocol, and the Gas Atmosphere.* Acs Catalysis, 2015. **5**(4): p. 2184-2194.
111. Kinoshit.K and J.A.S. Bett, *POTENTIODYNAMIC ANALYSIS OF SURFACE OXIDES ON CARBON-BLACKS.* Carbon, 1973. **11**(4): p. 403-411.
112. Kinoshit.K and J. Bett, *ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF CARBON-BLACK IN CONCENTRATED PHOSPHORIC-ACID AT 135 DEGREES C.* Carbon, 1973. **11**(3): p. 237-247.
113. Artyushkova, K., et al., *Structure-to-property relationships in fuel cell catalyst supports: Correlation of surface chemistry and morphology with oxidation resistance of carbon blacks.* Journal of Power Sources, 2012. **214**: p. 303-313.
114. Thomas, J.M., *REACTIVITY OF CARBON - SOME CURRENT PROBLEMS AND TRENDS.* Carbon, 1970. **8**(4): p. 413-&.

115. Endoh, E., et al., *Degradation study of MEA for PEMFCs under low humidity conditions.* Electrochemical and Solid State Letters, 2004. **7**(7): p. A209-A211.
116. Satija, R., et al., *In situ neutron imaging technique for evaluation of water management systems in operating PEM fuel cells.* Journal of Power Sources, 2004. **129**(2): p. 238-245.
117. B., H., et al., *On the impact of water activity on reversal tolerant fuel cell anode performance and durability*. 2016, Journal of Power Sources. p. 280-288.
118. Maranzana, G., et al., *About internal currents during start-up in proton exchange membrane fuel cell.* Journal of Power Sources, 2010. **195**(18): p. 5990-5995.
119. Taniguchi, A., et al., *Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation.* Journal of Power Sources, 2004. **130**(1-2): p. 42-49.
120. Perry Mike L. , Patterson Timothy W. , and R. Carl, *Systems Strategies to Mitigate Carbon Corrosion in Fuel Cells.* 2006. **3**(1): p. 783-795.
121. K. Sasaki, S.H., K. Kanda, Y. Takabatake, T. Tsukatsune, T. Higashi, F. Takasaki, Z. Noda, A. Hayashi, *Alternative electrocatalyst support materials for polymer electrolyte fuel cells*. 2012, The Electrochemical Society.
122. Kim, D.S., E.F.A. Zeid, and Y.T. Kim, *Additive treatment effect of TiO2 as supports for Pt-based electrocatalysts on oxygen reduction reaction activity.* Electrochimica Acta, 2010. **55**(11): p. 3628-3633.
123. Gojkovic, S.L., et al., *Nb-doped TiO2 as a support of Pt and Pt-Ru anode catalyst for PEMFCs.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2010. **639**(1-2): p. 161-166.
124. Lim, D.H., et al., *Electrochemical Durability Investigation of Pt/TiO2 Nanotube Catalysts for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells.* Electrochemical and Solid State Letters, 2009. **12**(9): p. B123-B125.
125. Micoud, F., et al., *Unique CO-tolerance of Pt-WOx materials.* Electrochemistry Communications, 2009. **11**(3): p. 651-654.
126. Wickman, B., et al., *Tungsten oxide in polymer electrolyte fuel cell electrodes-A thin-film model electrode study.* Electrochimica Acta, 2011. **56**(25): p. 9496-9503.
127. Tauster, S.J. and S.C. Fung, *STRONG METAL-SUPPORT INTERACTIONS - OCCURRENCE AMONG BINARY OXIDES OF GROUPS IIA-VB.* Journal of Catalysis, 1978. **55**(1): p. 29-35.
128. Spencer, M.S., *MODELS OF STRONG METAL SUPPORT INTERACTION (SMSI) IN PT ON TIO2 CATALYSTS.* Journal of Catalysis, 1985. **93**(2): p. 216-223.
129. Masao, A., et al., *Carbon-Free Pt Electrocatalysts Supported on SnO2 for Polymer Electrolyte Fuel Cells.* Electrochemical and Solid State Letters, 2009. **12**(9): p. B119-B122.
130. Takabatake, Y., et al., *Cycle durability of metal oxide supports for PEFC electrocatalysts.* International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(10): p. 5074-5082.
131. Zhang, P., S.-Y. Huang, and B.N. Popov, *Mesoporous Tin Oxide as an Oxidation-Resistant Catalyst Support for Proton Exchange Membrane Fuel Cells.* Journal of the Electrochemical Society, 2010. **157**(8): p. B1163-B1172.
132. Matsui, T., et al., *Electrochemical oxidation of CO over tin oxide supported platinum catalysts.* Journal of Power Sources, 2006. **155**(2): p. 152-156.
133. Matsui, T., et al., *Effect of reduction-oxidation treatment on the catalytic activity over tin oxide supported platinum catalysts.* Science and Technology of Advanced Materials, 2006. **7**(6): p. 524-530.

134. Okanishi, T., et al., *Chemical interaction between Pt and SnO2 and influence on adsorptive properties of carbon monoxide.* Applied Catalysis a-General, 2006. **298**: p. 181-187.
135. Arenz, M., et al., *Carbon-supported Pt-Sn electrocatalysts for the anodic oxidation of H(2), CO, and H(2)/CO mixtures. Part II: The structure-activity relationship.* Journal of Catalysis, 2005. **232**(2): p. 402-410.
136. Andersen, S.M., et al., *Tin Dioxide as an Effective Antioxidant for Proton Exchange Membrane Fuel Cells.* Journal of Power Sources, 2015. **273**: p. 158-161.
137. Takasaki, F., et al., *Carbon-Free Pt Electrocatalysts Supported on SnO2 for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Electrocatalytic Activity and Durability.* Journal of the Electrochemical Society, 2011. **158**(10): p. B1270-B1275.
138. Kakinuma, K., et al., *Characterization of Pt catalysts on Nb-doped and Sb-doped SnO2-delta support materials with aggregated structure by rotating disk electrode and fuel cell measurements.* Electrochimica Acta, 2013. **110**: p. 316-324.
139. Cavaliere, S., et al., *Dopant-Driven Nanostructured Loose-Tube SnO2 Architectures: Alternative Electrocatalyst Supports for Proton Exchange Membrane Fuel Cells.* Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(36): p. 18298-18307.
140. Kakinuma, K., et al., *Synthesis and electrochemical characterization of Pt catalyst supported on Sn0.96Sb0.04O2-delta with a network structure.* Electrochimica Acta, 2011. **56**(7): p. 2881-2887.
141. Gurrola, M.P., et al., *High surface electrochemical support based on Sb-doped SnO2.* Journal of Power Sources, 2013. **243**: p. 826-830.
142. You, D.J., et al., *Platinum-antimony tin oxide nanoparticle as cathode catalyst for direct methanol fuel cell.* Catalysis Today, 2009. **146**(1-2): p. 15-19.
143. Yin, M., et al., *Highly active and stable Pt electrocatalysts promoted by antimony-doped SnO2 supports for oxygen reduction reactions.* Applied Catalysis B-Environmental, 2014. **144**: p. 112-120.
144. Gurrola, M.P., et al., *Evaluation of the corrosion of Sb-doped SnO2 supports for electrolysis systems.* International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(29): p. 16763-16770.
145. Cavaliere, S., et al., *Highly Stable PEMFC Electrodes Based on Electrospun Antimony-Doped SnO2.* Chemelectrochem, 2015. **2**(12): p. 1966-1973.
146. Leite, E.R., et al., *A new method to control particle size and particle size distribution of SnO2 nanoparticles for gas sensor applications.* Advanced Materials, 2000. **12**(13): p. 965-+.
147. Baena, J.P.C. and A.G. Agrios, *Transparent Conducting Aerogels of Antimony-Doped Tin Oxide.* Acs Applied Materials & Interfaces, 2014. **6**(21): p. 19127-19134.
148. Senoo, Y., et al., *Cathodic performance and high potential durability of Ta-SnO2-delta-supported Pt catalysts for PEFC cathodes.* Electrochemistry Communications, 2015. **51**: p. 37-40.
149. Kamiuchi, N., et al., *Nanoscopic observation of strong chemical interaction between Pt and tin oxide.* Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(44): p. 16470-16476.
150. Daio, T., et al., *Lattice Strain Mapping of Platinum Nanoparticles on Carbon and SnO2 Supports.* Scientific Reports, 2015. **5**: p. 10.
151. Batzill, M. and U. Diebold, *The surface and materials science of tin oxide.* Progress in Surface Science, 2005. **79**(2-4): p. 47-154.
152. Damaschio, C.J., et al., *Sn3O4 single crystal nanobelts grown by carbothermal reduction process.* Journal of Crystal Growth, 2010. **312**(20): p. 2881-2886.

153. Kilic, C. and A. Zunger, *Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO2.* Physical Review Letters, 2002. **88**(9).
154. Gokulakrishnan, V., et al., *Investigations on the structural, optical and electrical properties of Nb-doped SnO2 thin films.* Journal of Materials Science, 2011. **46**(16): p. 5553-5558.
155. Szczuko, D., et al., *XPS investigations of surface segregation of doping elements in SnO2.* Applied Surface Science, 2001. **179**(1-4): p. 301-306.
156. Han, S.D., et al., *Preparation and properties of vanadium-doped SnO2 nanocrystallites.* Sensors and Actuators B-Chemical, 2000. **66**(1-3): p. 112-115.
157. E. BRESSAND, J.G., B. ROYER, *DISPOSITIF ÉLECTROCHROME À RÉFLEXION INFRAROUGE CONTRÔLÉE*, S.-G.G. France, Editor. 2009.
158. Ginley, D., *Handbook of transparent conductors*. 2010.
159. Megahed, S. and W. Ebner, *LITHIUM-ION BATTERY FOR ELECTRONIC APPLICATIONS.* Journal of Power Sources, 1995. **54**(1): p. 155-162.
160. Harreld, J.H., J. Sakamoto, and B. Dunn, *Non-hydrolytic sol-gel synthesis and electrochemical characterization of tin-based oxide aerogels.* Journal of Power Sources, 2003. **115**(1): p. 19-26.
161. Courtney, I.A., R.A. Dunlap, and J.R. Dahn, *In-situ Sn-119 Mossbauer effect studies of the reaction of lithium with SnO and SnO : 0.25 B2O3 : 0.25 P2O5 glass.* Electrochimica Acta, 1999. **45**(1-2): p. 51-58.
162. M. FULLER, M.W., *The Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on SnO2-CuO Gels*. 1974, JOURNAL OF CATALYSIS. p. 445-453.
163. M. FULLER, M.W., *The Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Tin(lV) Oxide*. 1972, JOURNAL OF CATALYSIB. p. 441-450.
164. H. HERNIMAN, D.P., R. REID, *An Investigation of the Relationship between the Bulk and Surface Composition of Tin and Antimony Mixed Oxide Catalysts and the Oxidative Dehydrogenation of I-Butene to Butadiene*. 1979, JOURNAL OF CATALYSIS. p. 8-73.
165. Zhao, H.Y., et al., *Fabrication of novel SnO2-Sb/carbon aerogel electrode for ultrasonic electrochemical oxidation of perfluorooctanoate with high catalytic efficiency.* Applied Catalysis B-Environmental, 2013. **136**: p. 278-286.
166. Fan, J., et al., *Fabrication and application of mesoporous Sb-doped SnO2 electrode with high specific surface in electrochemical degradation of ketoprofen.* Electrochimica Acta, 2013. **94**: p. 21-29.
167. Bordoni, S., et al., *NATURE OF VANADIUM SPECIES IN SNO2-V2O5-BASED CATALYSTS - CHEMISTRY OF PREPARATION, CHARACTERIZATION, THERMAL-STABILITY AND REACTIVITY IN ETHANE OXIDATIVE DEHYDROGENATION OVER V-SN MIXED OXIDES.* Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, 1994. **90**(19): p. 2981-3000.
168. Wang, C.T., M.T. Chen, and D.L. Lai, *Surface characterization and reactivity of vanadium-tin oxide nanoparticles.* Applied Surface Science, 2011. **257**(11): p. 5109-5114.
169. Haber, J. and M. Witko, *Oxidation catalysis - electronic theory revisited.* Journal of Catalysis, 2003. **216**(1-2): p. 416-424.
170. Viricelle, J.P., et al., *Gas Sensors Based on Tin Dioxide for Exhaust Gas Application, modeling of response for pure gases and for mixtures.* 26th European Conference on Solid-State Transducers, Eurosensor 2012, 2012. **47**: p. 655-658.

171. Shukla, S., et al., *Synthesis and characterization of sol-gel derived nanocrystalline tin oxide thin film as hydrogen sensor.* Sensors and Actuators B-Chemical, 2003. **96**(1-2): p. 343-353.
172. D'Arienzo, M., et al., *One-Step Preparation of SnO2 and Pt-Doped SnO2 As Inverse Opal Thin Films for Gas Sensing.* Chemistry of Materials, 2010. **22**(13): p. 4083-4089.
173. Gaddari, A., et al., *A novel way for the synthesis of tin dioxide sol-gel derived thin films: Application to O-3 detection at ambient temperature.* Sensors and Actuators B-Chemical, 2013. **176**: p. 811-817.
174. HASSANI, F.O., *COUCHES MINCES D'OXYDES SPINELLES ET DE NANOCOMPOSITES SPINELLE-CuO A PROPRIETES SEMICONDUCTRICES DESTINEES A LA REALISATION DE CAPTEURS DE GAZ*. 2009, Université de Toulouse III.
175. Barsan, N., D. Koziej, and U. Weimar, *Metal oxide-based gas sensor research: How to?* Sensors and Actuators B-Chemical, 2007. **121**(1): p. 18-35.
176. Tournier, G., et al., *SELECTIVE DETECTION OF CO AND CH4 WITH GAS SENSORS USING SNO2 DOPED WITH PALLADIUM.* Sensors and Actuators B-Chemical, 1995. **26**(1-3): p. 24-28.
177. Yamazoe, N., Y. Kurokawa, and T. Seiyama, *EFFECTS OF ADDITIVES ON SEMICONDUCTOR GAS SENSORS.* Sensors and Actuators, 1983. **4**(2): p. 283-289.
178. Collignon, F., *Cahier technologique Sol-Gel*. 2008.
179. Perrin, F., *Films inorganiques et hybrides protecteurs obtenus par voie sol-gel*. 2007, Techniques de l'ingénieur.
180. Baumann, T.F., et al., *Facile synthesis of a crystalline, high-surface-area SnO2 aerogel.* Advanced Materials, 2005. **17**(12): p. 1546-1548.
181. Chizhov, A.S., M.N. Rumyantseva, and A.M. Gaskov, *Frequency-dependent electrical conductivity of nanocrystalline SnO2.* Inorganic Materials, 2013. **49**(10): p. 1000-1004.
182. Wang, S.Y. and N.L. Wu, *Tin oxide gel shrinkage during CO2 supercritical drying.* Journal of Non-Crystalline Solids, 1998. **224**(3): p. 259-266.
183. Pal, U., M. Pal, and R. Sanchez Zeferino, *Gram-scale synthesis of highly crystalline, 0-D and 1-D SnO2 nanostructures through surfactant-free hydrothermal process.* Journal of Nanoparticle Research, 2012. **14**(7).
184. Lekshmy, S.S., G.P. Daniel, and K. Joy, *Microstructure and physical properties of sol gel derived SnO2:Sb thin films for optoelectronic applications.* Applied Surface Science, 2013. **274**: p. 95-100.
185. Ibrahim, N.B., et al., *Structural and optical characterisation of undoped and chromium doped tin oxide prepared by sol-gel method.* Applied Surface Science, 2013. **271**: p. 260-264.
186. Aziz, M., S.S. Abbas, and W.R.W. Baharom, *Size-controlled synthesis of SnO2 nanoparticles by sol-gel method.* Materials Letters, 2013. **91**: p. 31-34.
187. Aziz, M., et al., *Structure of SnO2 nanoparticles by sol-gel method.* Materials Letters, 2012. **74**: p. 62-64.
188. Kose, H., A.O. Aydin, and H. Akbulut, *Sol-gel preparation and electrochemical characterization of SnO2/MWCNTs anode materials for Li-ion batteries.* Applied Surface Science, 2013. **275**: p. 160-167.
189. Ahmed, A.S., et al., *Temperature dependent structural and optical properties of tin oxide nanoparticles.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2012. **73**(7): p. 943-947.

190. Huang, R., et al., *Formation and characterization of tin oxide aerogel derived from sol-gel process based on tetra(n-butoxy)tin(IV).* Journal of Non-Crystalline Solids, 2005. **351**(1): p. 23-28.
191. Mihaiu, S., L. Marta, and M. Zaharescu, *SnO2 and CeO2-doped SnO2 materials obtained by sol-gel alkoxide route.* Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(2-3): p. 551-555.
192. Lee, S.C., et al., *Fabrication of tin oxide film by sol-gel method for photovoltaic solar cell system.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 2003. **75**(3-4): p. 481-487.
193. de Monredon, S., et al., *Synthesis and characterization of crystalline tin oxide nanoparticles.* Journal of Materials Chemistry, 2002. **12**(8): p. 2396-2400.
194. Severin, K.G., T.M. Abdel-Fattah, and T.J. Pinnavaia, *Supramolecular assembly of mesostructured tin oxide.* Chemical Communications, 1998(14): p. 1471-1472.
195. Kumar, A., et al., *Hydrogen selective gas sensor in humid environment based on polymer coated nanostructured-doped tin oxide.* Sensors and Actuators B-Chemical, 2011. **155**(2): p. 884-892.
196. Sanchez, C., et al., *CHEMICAL MODIFICATION OF ALKOXIDE PRECURSORS.* Journal of Non-Crystalline Solids, 1988. **100**(1-3): p. 65-76.
197. Hamd, W., et al., *A new way to prepare tin oxide precursor polymeric gels.* Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2010. **55**(1): p. 15-18.
198. Hampdensmith, M.J., T.A. Wark, and C.J. Brinker, *THE SOLID-STATE AND SOLUTION STRUCTURES OF TIN(IV) ALKOXIDE COMPOUNDS AND THEIR USE AS PRECURSORS TO FORM TIN OXIDE CERAMICS VIA SOL GEL-TYPE HYDROLYSIS AND CONDENSATION.* Coordination Chemistry Reviews, 1992. **112**: p. 81-116.
199. *Dossier Technique : Le Procédé Sol-Gel*. Rescoll centre technologique.
200. Kistler, S.S., *Coherent expanded aerogels and jellies.* Nature, 1931. **127**: p. 741-741.
201. Mahadik, D.B., et al., *Effect of water ethanol solvents mixture on textural and gas sensing properties of tin oxide prepared using epoxide-assisted sol-gel process and dried at ambient pressure.* Solid State Sciences, 2015. **50**: p. 1-8.
202. Markovic, N.M., B.N. Grgur, and P.N. Ross, *Temperature-dependent hydrogen electrochemistry on platinum low-index single-crystal surfaces in acid solutions.* Journal of Physical Chemistry B, 1997. **101**(27): p. 5405-5413.
203. Biegler, T., D.A.J. Rand, and R. Woods, *LIMITING OXYGEN COVERAGE ON PLATINIZED PLATINUM - RELEVANCE TO DETERMINATION OF REAL PLATINUM AREA BY HYDROGEN ADSORPTION.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1971. **29**(2): p. 269-&.
204. Trasatti, S. and O.A. Petrii, *REAL SURFACE-AREA MEASUREMENTS IN ELECTROCHEMISTRY.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1992. **327**(1-2): p. 353-376.
205. Binninger, T., et al., *Determination of the Electrochemically Active Surface Area of Metal-Oxide Supported Platinum Catalyst.* Journal of the Electrochemical Society, 2014. **161**(3): p. H121-H128.
206. Treimer, S., A. Tang, and D.C. Johnson, *A consideration of the application of Koutecky-Levich plots in the diagnoses of charge-transfer mechanisms at rotated disk electrodes.* Electroanalysis, 2002. **14**(3): p. 165-171.
207. Ouattara-Brigaudet, M., et al., *Influence of the carbon texture of platinum/carbon aerogel electrocatalysts on their behavior in a proton exchange membrane fuel cell cathode.* International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(12): p. 9742-9757.

208. Fabbri, E., et al., *Pt nanoparticles supported on Sb-doped SnO2 porous structures: developments and issues.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. **16**(27): p. 13672-13681.
209. Rabis, A., et al., *Catalyzed SnO2 Thin Films: Theoretical and Experimental Insights into Fabrication and Electrocatalytic Properties.* Journal of Physical Chemistry C, 2014. **118**(21): p. 11292-11302.
210. Muller, V., et al., *Highly Conducting Nanosized Monodispersed Antimony-Doped Tin Oxide Particles Synthesized via Nonaqueous Sol-Gel Procedure.* Chemistry of Materials, 2009. **21**(21): p. 5229-5236.
211. Mulla, I.S., et al., *DEPOSITION OF IMPROVED OPTICALLY SELECTIVE CONDUCTIVE TIN OXIDE-FILMS BY SPRAY PYROLYSIS.* Journal of Materials Science, 1986. **21**(4): p. 1280-1288.
212. Avila-Vazquez, V., et al., *Electrochemical performance of a Sb-doped SnO2 support synthesized by coprecipitation for oxygen reactions.* Journal of Applied Electrochemistry, 2015. **45**(11): p. 1175-1185.
213. Bruneaux, J., et al., *STRUCTURAL, ELECTRICAL AND INTERFACIAL PROPERTIES OF SPRAYED SNO2 FILMS.* Electrochimica Acta, 1994. **39**(8-9): p. 1251-1257.
214. Godinho, K.G., A. Walsh, and G.W. Watson, *Energetic and Electronic Structure Analysis of Intrinsic Defects in SnO2.* Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(1): p. 439-448.
215. Terrier, C., et al., *SB-DOPED SNO2 TRANSPARENT CONDUCTING OXIDE FROM THE SOL-GEL DIP-COATING TECHNIQUE.* Thin Solid Films, 1995. **263**(1): p. 37-41.
216. Terrier, C., J.P. Chatelon, and J.A. Roger, *Electrical and optical properties of Sb:SnO2 thin films obtained by the sol-gel method.* Thin Solid Films, 1997. **295**(1-2): p. 95-100.
217. Las, W.C., et al., *INFLUENCE OF ADDITIVES ON THE ELECTRICAL-PROPERTIES OF DENSE SNO2-BASED CERAMICS.* Journal of Applied Physics, 1993. **74**(10): p. 6191-6196.
218. Caldararu, M., et al., *Redox processes in Sb-containing mixed oxides used in oxidation catalysis I. Tin dioxide assisted antimony oxidation in solid state.* Applied Catalysis a-General, 2001. **209**(1-2): p. 383-390.
219. Lee, K.S., et al., *Electrocatalytic activity and stability of Pt supported on Sb-doped SnO2 nanoparticles for direct alcohol fuel cells.* Journal of Catalysis, 2008. **258**(1): p. 143-152.
220. Oh, H.S., H.N. Nong, and P. Strasser, *Preparation of Mesoporous Sb-, F-, and In-Doped SnO2 Bulk Powder with High Surface Area for Use as Catalyst Supports in Electrolytic Cells.* Advanced Functional Materials, 2015. **25**(7): p. 1074-1081.
221. Oakton, E., et al., *Structural differences between Sb- and Nb-doped tin oxides and consequences for electrical conductivity.* New Journal of Chemistry, 2016. **40**(3): p. 2655-2660.
222. Barsan, N. and U. Weimar, *Conduction model of metal oxide gas sensors.* Journal of Electroceramics, 2001. **7**(3): p. 143-167.
223. Senoo, Y., et al., *Improvements in electrical and electrochemical properties of Nb-doped SnO2-delta supports for fuel cell cathodes due to aggregation and Pt loading.* Rsc Advances, 2014. **4**(61): p. 32180-32188.
224. Fievet, F., et al., *HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS NUCLEATIONS IN THE POLYOL PROCESS FOR THE PREPARATION OF MICRON AND SUB-MICRON SIZE METAL PARTICLES.* Solid State Ionics, 1989. **32-3**: p. 198-205.

225. Liu, Z.L., et al., *Carbon-supported Pt nanoparticles as catalysts for proton exchange membrane fuel cells.* Journal of Power Sources, 2005. **139**(1-2): p. 73-78.
226. Oliveira Neto, A., et al., *The performance of Pt nanoparticles supported on Sb(2)O(5 center dot)Sno(2), on carbon and on physical mixtures of Sb2O5 center dot SnO2 and carbon for ethanol electro-oxidation.* International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(17): p. 9177-9181.
227. Pan, C.Q., et al., *Platinum-antimony doped tin oxide nanoparticles supported on carbon black as anode catalysts for direct methanol fuel cells.* Journal of Power Sources, 2011. **196**(15): p. 6228-6231.
228. Guo, D.J., *Electrooxidation of ethanol on novel multi-walled carbon nanotube supported platinum-antimony tin oxide nanoparticle catalysts.* Journal of Power Sources, 2011. **196**(2): p. 679-682.
229. Orts, J.M., J.M. Feliu, and A. Aldaz, *VOLTAMMETRIC STUDY OF THE ELECTROCHEMICAL-BEHAVIOR OF GLYCOLIC ACID-SOLUTIONS IN SULFURIC-ACID ON PLATINUM SINGLE-CRYSTAL ELECTRODES WITH BASAL ORIENTATIONS.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1992. **323**(1-2): p. 303-318.
230. Yang J.C., et al., *Characterization of photoreduced Pt/TiO 2 and decomposition of dichloroacetic acid over photoreduced Pt/TiO 2 catalysts.* 1997. **121/122**: p. 525-529.
231. Durst, J., M. Chatenet, and F. Maillard, *Impact of metal cations on the electrocatalytic properties of Pt/C nanoparticles at multiple phase interfaces.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2012. **14**(37): p. 13000-13009.
232. Ruvinskiy, P.S., et al., *Preparation, testing and modeling of three-dimensionally ordered catalytic layers for electrocatalysis of fuel cell reactions.* Electrochimica Acta, 2010. **55**(9): p. 3245-3256.
233. Dong, Q., S. Santhanagopalan, and R.E. White, *Simulation of the oxygen reduction reaction at an RDE in 0.5 m H2SO4 including an adsorption mechanism.* Journal of the Electrochemical Society, 2007. **154**(9): p. A888-A899.
234. Bose, A.B., R. Shaik, and J. Mawdsley, *Optimization of the performance of polymer electrolyte fuel cell membrane-electrode assemblies: Roles of curing parameters on the catalyst and ionomer structures and morphology.* Journal of Power Sources, 2008. **182**(1): p. 61-65.
235. He, Q.P., D.C. Joy, and D.J. Keffer, *Impact of oxidation on nanoparticle adhesion to carbon substrates.* Rsc Advances, 2013. **3**(36): p. 15792-15804.
236. He, Q.P., et al., *Structure of the Ionomer Film in Catalyst Layers of Proton Exchange Membrane Fuel Cells.* Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(48): p. 25305-25316.
237. Massong, H., et al., *On the influence of tin and bismuth UPD on Pt(111) and Pt(332) on the oxidation of CO.* Electrochimica Acta, 1998. **44**(8-9): p. 1379-1388.
238. Santos, M.C. and L.O.S. Bulhoes, *The underpotential deposition of Sn on Pt in acid media. Cyclic voltarnmetric and electrochemical quartz crystal microbalance studies.* Electrochimica Acta, 2003. **48**(18): p. 2607-2614.
239. Feliu, J.M., et al., *NEW OBSERVATIONS OF A STRUCTURE SENSITIVE ELECTROCHEMICAL-BEHAVIOR OF IRREVERSIBLY ADSORBED ARSENIC AND ANTIMONY FROM ACIDIC SOLUTIONS ON PT (111) AND PT (100) ORIENTATIONS.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1988. **256**(1): p. 149-163.
240. Climent, V., E. Herrero, and J.M. Feliu, *Electrocatalysis of formic acid and CO oxidation on antimony-modified Pt(111) electrodes.* Electrochimica Acta, 1998. **44**(8-9): p. 1403-1414.

241. *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Powerful and Cost-Effective Tool for Fuel Cell Diagnostics*. Scribner Associates.
242. Eikerling, M. and A.A. Kornyshev, *Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1999. **475**(2): p. 107-123.
243. Raistrick, I.D., *IMPEDANCE STUDIES OF POROUS-ELECTRODES.* Electrochimica Acta, 1990. **35**(10): p. 1579-1586.
244. Xie, Z. and S. Holdcroft, *Polarization-dependent mass transport parameters for orr in perfluorosulfonic acid ionomer membranes: an EIS study using microelectrodes.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004. **568**(1-2): p. 247-260.
245. Thomas, I.M., *Method for producing stannic tertiary alkoxide*. 1976, Google Patents.
246. Hampdensmith, M.J., et al., *SOLID-STATE AND SOLUTION STRUCTURAL INVESTIGATION OF HOMOLEPTIC TIN(IV) ALKOXIDE COMPOUNDS .1. SN(O-TERT-BU)4 AND SN(O-ISO-PR)4.HO-ISO-PR 2.* Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie, 1991. **69**(1): p. 121-129.

Résumé

Afin d'augmenter la durabilité des PEMFC, des aérogels de dioxyde d'étain ont été étudiés pour remplacer le carbone comme support de catalyseur cathodique. SnO_2 est un semi-conducteur de type n dont la conductivité électronique peut être améliorée en le dopant par des cations hypervalents tels que Nb^{5+}, Ta^{5+} ou Sb^{5+}. Pour être un support de catalyseur efficace, le matériau doit aussi posséder une surface spécifique élevée avec une morphologie mésoporeuse pour permettre à la fois la dispersion et l'activité du catalyseur (Pt). À cette fin, notre objectif était de développer des aérogels de SnO_2 dopé. Dans cette étude, les aérogels ont été synthétisés par voie sol-gel en milieu acide à partir d'alcoxydes métalliques comme précurseurs. Nos matériaux présentent une morphologie aérée très intéressante avec une surface spécifique relativement élevée (80-90 m^2/g). De plus, tous les aérogels SnO_2 dopés au Sb ont présenté une amélioration très significative de la conductivité électronique pour atteindre une valeur d'environ 0,12 S/cm. Les nanoparticules de platine ont ensuite été déposées sur la surface de l'aérogel SnO_2 dopé Sb en utilisant trois méthodes différentes. La méthode basée sur la réduction chimique par l'intermédiaire d'un polyol fournit le meilleur résultat en terme d'activité catalytique massique, mesurée en électrode à disque tournant (Is = 32 mA/mg_{Pt}). Cette valeur est, par ailleurs, encore plus élevée que celle de l'électrocatalyseur TEC10E40E (Is = 27 mA/mg_{Pt}). Les AMEs intégrant notre aérogel SnO_2 dopé au Sb ont enfin montré une très bonne durabilité à des potentiels élevés.

Mots Clés

Pile à Combustible, Support de Catalyseur, Dioxyde d'Etain, Aérogels, Activité catalytique

Abstract

In order to tackle the problem of low durability, tin dioxide aerogels were studied to replace carbon black as a catalyst support in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). SnO_2 is a well-known n-type semi-conductor whose electronic conductivity can be improved by doping with hypervalent cations such as Nb^{5+}, Ta^{5+} or Sb^{5+}. In addition, as a catalyst support, this material has to develop a high specific surface area with adequate mesoporous morphology to allow both good dispersion and activity of the catalyst (Pt). To this end, our objective was to develop doped SnO_2 aerogels. In this study, SnO_2 based-aerogels were successfully synthesized following an acid-catalyzed sol–gel route starting with metal alkoxides as precursors. Our materials have shown a very interesting airy morphology with among other a reasonable specific surface area (80–90 m^2/g). Moreover, all Sb-doped aerogels exhibited significant improvement in electronic conductivity and reach a value of around 0.12 S/cm. Platinum nanoparticles were then deposed on the Sb doped SnO_2 aerogel surface using three different methods. The method based on chemical reduction using a polyol route provided the best result in term of mass catalytic activity measured by RDE (Is = 32 mA/mg_{Pt}). This value is even higher than that of the reference electrocatalyst TEC10E40E (Is = 27 mA/mg_{Pt}). Sb doped SnO_2 aerogel based MEAs have exhibited a very good durability at high potentials.

Keywords

Fuel Cells, Catalysts support, Tin Dioxide, Aerogels, Catalytic Activity