THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : I-MEP² - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production
Spécialité : 2MGE - Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie
Unité de recherche : CEA/LITEN - Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et les Nanomatériaux

Rôle des supports carbonés mésoporeux de catalyseur Pt/C sur la durabilité des couches actives de PEMFC

Role of mesoporous carbon supports for Pt/C catalysts on the durability of PEMFC active layers

Présentée par :

Eugénie PERRIN

Direction de thèse :

Caroline CELLE DIRECTRICE DE RECHERCHE, CEA - Centre de Grenoble	Directrice de thèse
Marie HEITZMANN INGENIEURE CHERCHEUR, CEA - Centre de Grenoble	Co-encadrante de thèse

Rapporteurs :

Elena SAVINOVA
PROFESSEURE DES UNIVERSITES, Université de Strasbourg
Nathalie JOB
FULL PROFESSOR, Université de Liège

Thèse soutenue publiquement le **27 octobre 2025**, devant le jury composé de :

Marian CHATENET, PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Grenoble INP - UGA	Président
Caroline CELLE, DIRECTRICE DE RECHERCHE, CEA centre de Grenoble	Directrice de thèse
Elena SAVINOVA, PROFESSEURE DES UNIVERSITES, Université de Strasbourg	Rapporteure
Nathalie JOB, FULL PROFESSOR, Université de Liège	Rapporteure
Olivier LOTTIN, PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Lorraine	Examinateur
Julien PARMENTIER, MAITRE DE CONFERENCES HDR, Université de Haute-Alsace	Examinateur

Invités :

Marie HEITZMANN
INGENIEURE DOCTEURE, CEA

Glossaire

AME - Assemblage Membrane Electrode/Membrane Electrode Assembly

BEV - Véhicule électrique à batterie / Battery Electric Vehicle

CCB - Substrat recouvert de couche active / Catalyst coated backing

CCM - Membrane recouverte des couche actives / Catalyst coated membrane

CdP - Courbe de polarisation / Polarization curve

CA - Couche active / Catalyst Layer

CV - Voltamperométrie cyclique / Cyclic Voltammetry

DOE - Département de l'Énergie des États-Unis / Department of Energy (USA)

ECSA - Surface active électrochimiquement / Electrochemical active surface area

EIS - Spectroscopie d'impédance électrochimique / Electrochemical impedance spectroscopy

EnR – Energies renouvelables

EW - Masse équivalente / Equivalent Weight

FCEV - Véhicule électrique à pile à combustible / Fuel-Cell Electrical Vehicle

GES / GHG - Gaz à effet de serre / Greenhouse Gas

GDE - Couche de diffusion des gaz recouverte de l'électrode / Gas diffusion electrode

GDL - Couche de diffusion des gaz / Gas Diffusion Layer

HFR - Résistance haute fréquence / High Frequency resistance

HOR - Réaction d'oxydation du dihydrogène / Hydrogen Oxydation Reaction

HR - Humidité Relative / Relative humidity

LIB – Batterie lithium-ion / Li-ion battery

LIE - Limite inférieure d'explosivité / Lower Explosive Limit

LES - limite supérieure d'explosivité / Upper Explosive Limit

MCFC - Pile à combustible à carbonate fondu / Molten Carbonate Fuel-Cell

MPL - Couche microporeuse / Microporous layer

OCV - Tension de circuit ouvert / Open circuit voltage

ORR - Réaction de réduction de l'oxygène / Oxygen Reduction Reaction

PEIS - Spectroscopie d'impédance électrochimique potentiostatique / Potentiostatic electrochemical impedance spectroscopy

PEM - Membrane échangeuse de protons / Proton exchange membrane

PEMFC - Pile à combustible à membrane échangeuse de protons / Proton Exchange Membrane Fuel-Cell

PFSA - Acide perfluorosulfonique / Perfluorosulfonic Acid

MGP / PGM - Métaux du groupe du platine / Platinum group metal

PTFE - Polytétrafluoroéthylène / Polytetrafluoroethylene

RHE - Electrode réversible hydrogène / Reversible Hydrogen Electrode

R_P - Résistance protonique

RDE - Rotating Disk Electrode / Electrode tournante à disque

SANS - Diffusion de neutrons aux petits angles / Small angle neutron scattering

SAXS - Diffusion de rayons-X aux petits angles / Small angle X-Ray scattering

MEB / SEM - Microscopie électronique à balayage / Scanning electron microscopy

SHE - Electrode standard à hydrogène / Standard hydrogen electrode

SOFC - Pile à combustible à oxydes solides / Solid Oxide Fuel-Cell

Table des matières

Introduction générale 9

Chapitre 1. Etat de l'art sur les piles à combustibles PEMFC et voies d'amélioration de la durabilité des catalyseurs Pt/C 14

1.1 L'hydrogène comme vecteur énergétique aujourd'hui 14

1.1.1 Contexte et transition énergétique 14

1.1.2 Avantages et inconvénients de l'hydrogène et des piles pour les transports 17

1.1.3 La stratégie française pour l'hydrogène : ambitions et dynamiques de recherche 18

1.1.4 Piles à combustible : types, principes et applications 18

1.2 Les piles à combustibles de type PEMFC 20

1.2.1 Théorie, principe et fonctionnement des PEMFC 20

1.2.2 Rôles et fonctions des composants principaux d'un AME (assemblage membrane électrode) 23

1.3 Mécanismes de dégradation des AME et vieillissement 36

1.3.1 Dégradation du catalyseur : vieillissement des nanoparticules de Pt et pollution des sites actifs 36

1.3.2 Dégradation du support carboné 37

1.4 Amélioration de la durabilité des supports carbonés de catalyseur 41

1.4.1 Supports de carbones nanostructurés 41

1.4.2 Fonctionnalisation des supports carbonés 44

1.5 Autres facteurs de dégradation 48

1.5.1 Dégradation du ionomère et de la membrane PEM 48

1.5.2 Autres facteurs entraînant une chute de performance (Empoisonnement, etc) 49

1.6 Synthèse et conclusion 50

1.7 Références 53

Chapitre 2. Méthodologie expérimentale : de la synthèse de catalyseurs aux tests de vieillissement 64

2.1 Synthèse de catalyseurs Pt/C à partir de différents types de supports carbonés mésoporeux 64

2.1.1 Méthode de synthèse des catalyseurs Pt/C : voie polyol et protocoles expérimentaux 64

2.1.2 Suivi réactionnel : discussion autour des méthodes de suivi pH, UV et conductimétrique 66

2.1.3 Principe du suivi par spectroscopie UV 67

2.2 Analyses physicochimiques des catalyseurs Pt/C synthétisés 73

2.2.1 Calcul des surfaces développées par adsorption de N_2 et modèles associés 73

2.2.2 Analyse thermogravimétrique (ATG) 75

2.2.3 Diffraction des rayons X (DRX) 76

2.2.4 Microscopie électronique en transmission (TEM et STEM) ainsi que microscopie électronique à balayage (MEB) pour coupes d'AME post-mortem 77

2.2.5 Analyse de sorption de vapeur (DVS Dynamic water vapour sorption) 79

2.2.6 Spectrométrie photoélectronique X (XPS) 80

2.2.7 Diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) 82

2.2.8 Spectroscopie Raman 84

2.3 Des catalyseurs synthétisés aux couches actives : fabrication d'AME 84

2.3.1 Elaboration des AME à partir des catalyseurs synthétisés 84

2.3.2 Détermination du chargement des électrodes et couches actives 86

2.3.3 Montage des AME en cellule différentielle 87

2.4 Techniques d'analyses électrochimiques retenues et principes 87

2.4.1 Courbe de polarisation (CdP) 87

2.4.2 Voltampérométries cycliques (CV) et mesure de l'ECSA (« electrochemical surface area ») 88

2.4.3 Spectres d'impédances électrochimiques potentiostatiques (PEIS) sous H_2/N_2 90

2.4.4 Conditionnement des AME 92

2.4.5 Mesure de la résistance à la diffusion de l'oxygène par les courants limites 93

2.4.6 Etude de la durabilité du support carboné dans les couches actives cathodiques : protocole expérimental 94

2.4.7 Montage expérimental : cellule différentielle et banc d'essai 95

2.5 Références 97

Chapitre 3. Etude paramétrique de la synthèse par voie polyol pour la fabrication des catalyseurs Pt/C 100

3.1 Principe de la synthèse polyol 100

3.1.1 Voies de synthèse décrites dans la littérature pour fabriquer des catalyseurs Pt/C .. 100

3.1.2 Etude mécanistique de la synthèse par voie polyol de nanoparticules métalliques .. 103

3.1.3 Protocole de synthèse de catalyseur Pt/C : évolution des protocoles et impact sur les propriétés morphologiques des catalyseurs Pt/C 108

3.1.4 Etude de l'impact du support carboné présent dans le milieu réactionnel par spectroscopie UV sur les mécanismes de formation des nanoparticules de Pt 114
3.1.5 Impact de la synthèse polyol sur la chimie de surface du support carboné 119
3.2 Paramétrisation de la synthèse polyol sur les propriétés du catalyseur Pt/C 123
3.2.1 Influence de la présence de H_2O dans le milieu réactionnel sur la morphologie et la dispersion des nanoparticules de platine 123
3.2.2 Impact du ratio molaire NaOH/Pt sur la morphologie et la dispersion des nanoparticules de platine du catalyseur Pt/C 127
3.3 Influence des propriétés structurales et physicochimiques des supports carbonés sur la morphologie/dispersion des nanoparticules de platine 130
3.3.1 Caractéristiques et propriétés morphologiques des supports carbonés 130
3.3.2 Caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs Pt/C synthétisés par voie polyol 134
3.4 Conclusion 139
3.5 Références 141
Chapitre 4. Rôle de la structure du support carboné sur la durabilité des PEMFC : impact de la mésoporosité 146
4.1 Paramétrisation du procédé de fabrication des AME et impact sur la durabilité des couches actives 146
4.1.1 Comparaison de la durabilité entre une CA composée avec un catalyseur à support carboné graphitique et une CA composée avec un catalyseur à support carboné poreux 146
4.1.2 Choix du ionomère pour la fabrication des couches actives cathodiques 154
4.1.3 Impact de la formulation de l'encre catalytique : choix d'un I/C optimal 161
4.1.4 Impact du type de GDL sur la durabilité 166
4.2 Rôle de la structure mésoporeuse sur la durabilité des couches actives : étude pour quatre supports carbonés 169
4.2.1 Propriétés morphologiques et surfaciques des supports carbonés sélectionnés 170
4.2.2 Propriétés morphologiques des catalyseurs Pt/C synthétisés 171
4.2.3 Impact de la synthèse polyol sur la porosité des supports carbonés et des catalyseurs 173
4.2.4 Analyse de la chimie de surface des carbones et des catalyseurs Pt/C synthétisés ... 176
4.2.5 Évaluation de la durabilité des AME par AST-C pour ces quatre catalyseurs Pt/C 179
4.2.6 Analyses post-mortem des AME après AST-C 185
4.3 Conclusion 189
4.4 Références 192
Chapitre 5. Rôle de la chimie de surface et du caractère hydrophobe du support carboné sur la durabilité des PEMFC 196
5.1 Impact de la chimie de surface et du caractère hydrophile/hydrophobe d'un catalyseur Pt/C sur la durabilité d'une couche active face à la corrosion du carbone 196

5.1.1 Méthodes de fonctionnalisation hydrophile/hydrophobe du catalyseur Pt/MC-2 196
5.1.2 Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs Pt/MC-2 fonctionnalisés 198
5.1.3 Propriétés de chimie de surface et analyse du comportement hygroscopique des catalyseurs fonctionnalisés Pt/MC-2 203
5.1.4 Caractérisations électrochimiques et AST-C 210
5.2 Conclusion sur les méthodes de fonctionnalisation pour améliorer la durabilité des couches actives de PEMFC face à la corrosion du carbone 216
5.3 Références 218
Conclusion générale 219

Introduction générale

Depuis le XIXe siècle, la consommation mondiale d'énergie primaire connaît une croissance continue : elle a été multipliée par six depuis les années 1950, principalement sous l'effet conjugué des activités humaines, de la croissance démographique, du développement économique et de l'industrialisation. En 2024, près de 77 % de l'énergie primaire mondiale consommée provenait des énergies fossiles, responsables d'émissions massives de gaz à effet de serre (GES) à l'origine du dérèglement climatique. Le secteur énergétique est la principale source d'émissions (73 % en 2016), suivi par les transports (23 % en 2019, dont 70 % issus du transport routier).

Dans le but de limiter le réchauffement global à +2 °C d'ici 2100 (objectif de l'Accord de Paris adopté lors de la COP21), de nombreux pays ont engagé une transition énergétique, en concentrant leurs efforts sur le développement des énergies renouvelables. Celles-ci représentaient 30 % du mix énergétique mondial en 2023, mais leur caractère intermittent nécessite des solutions de stockage d'énergie additionnelles. L'hydrogène, notamment produit par électrolyse à partir de sources renouvelables (« hydrogène vert »), apparaît comme un vecteur énergétique prometteur pour décarboner les transports, surtout la mobilité lourde. Il offre une forte densité énergétique massique (33 kWh/kg), et peut servir au stockage de l'énergie sur le long-terme.

Cependant, l'hydrogène doit faire face à plusieurs défis technologiques persistants qui sont une faible densité volumique (contrainte lors du stockage), un coût de fabrication élevé, une complexité d'utilisation et des risques liés à l'explosivité, ainsi que sa production encore majoritairement fossile (« hydrogène gris »). Le coût de l'hydrogène vert reste élevé (jusqu'à 9 €/kg contre 1,5 à 2,5 €/kg pour l'hydrogène gris), freinant son adoption à l'échelle internationale. La France et l'Europe misent sur de grands investissements (France 2030, PEPR-H2) pour développer les technologies liées à l'hydrogène, tel que l'électrolyse, les piles à combustible ou encore les infrastructures associées.

Concernant les technologies, différentes piles à combustible existent, chacune adaptée à des usages spécifiques. Les PEMFC (piles à membrane échangeuse de protons) sont des générateurs électrochimiques qui permettent de combiner de l'hydrogène et de l'oxygène lors du fonctionnement du système pour produire de l'électricité, de la chaleur et de l'eau (absence d'émission directe de CO_2). Les PEMFC sont donc particulièrement étudiées pour les transports et applications stationnaires grâce à leur fonctionnement à basse température, leur mise en fonctionnement rapide et leur modularité. Toutefois, leur déploiement à grande échelle demeure limité par des contraintes majeures de coût et de durabilité. Ces enjeux sont étroitement liés à la nature et aux performances des matériaux constituant le cœur électrochimique du système pile : l'assemblage membrane-électrode (AME).

Parmi ces matériaux, le catalyseur (généralement constitué de nanoparticules métalliques tel que le platine, déposées sur un support carboné) joue un rôle central et peut, à lui seul, concentrer jusqu'à 40 % du coût total d'un stack PEMFC. Or, au cours du fonctionnement, divers mécanismes de dégradation attaquent le catalyseur présent dans la couche active cathodique de l'AME (notamment la corrosion du support carboné) entraînant une perte progressive de performance de cette dernière. La maîtrise et la limitation de ces phénomènes apparaissent ainsi comme des conditions indispensables pour améliorer la durabilité des PEMFC et lever l'un des principaux verrous à leur démocratisation.

L'une des stratégies adoptées par les équipes de recherche pour limiter ces dégradations est l'utilisation de supports carbonés dits « nanostructurés », comme les carbones mésoporeux. Il s'agit de matériaux possédant des diamètres de porosité compris entre 2 et 50 nm. L'utilisation de ce type de support carboné poreux permet de limiter certains phénomènes de dégradation s'attaquant aux sites actifs du catalyseur (ancrage des nanoparticules de platine dans les porosités qui améliore leur stabilité, limitation de la pollution des sites actifs par le ionomère, etc).

Les travaux de thèse s'attacheront à étudier l'influence des structures carbonées mésoporeuses utilisées comme supports de catalyseur sur la durabilité des couches actives cathodiques des PEMFC. Plus particulièrement, l'objectif final est de déterminer les paramètres structuraux et physico-chimiques critiques de ces matériaux qui permettent d'améliorer leur résistance à la corrosion. Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit s'articulent autour de cinq chapitres. Chacun d'eux contribue à approfondir la problématique étudiée selon un axe spécifique.

Le premier chapitre est consacré à un état de l'art portant sur l'hydrogène et les piles à combustible, en particulier celles de type PEMFC, qui apparaissent aujourd'hui comme une technologie prometteuse dans le cadre de la transition énergétique. Dans un premier temps, il présente le contexte actuel et retrace le développement des technologies liées à l'hydrogène, en mettant en évidence leurs avantages ainsi que les limitations qui freinent encore leur déploiement à grande échelle. Une seconde partie est dédiée au fonctionnement des piles à combustible, avec un accent particulier sur les PEMFC. Les composants clés de ces systèmes y sont décrits, afin de mieux comprendre leur rôle dans les performances globales de la pile. Le chapitre s'attarde ensuite sur les mécanismes de dégradation et de vieillissement qui affectent les électrodes et les catalyseurs de type Pt/C. Enfin, les principales approches explorées dans la littérature pour améliorer la robustesse des matériaux, et plus spécifiquement des supports carbonés de catalyseurs, sont présentées. Ce chapitre se conclut par une synthèse des connaissances actuelles, permettant de dégager les enjeux majeurs ainsi que les perspectives de recherche pour l'amélioration de la durabilité des supports carbonés de catalyseur.

Le deuxième chapitre expose la méthodologie expérimentale mise en place durant la thèse. Il décrit l'ensemble des protocoles expérimentaux, depuis la préparation des catalyseurs jusqu'aux tests de durabilité en cellule différentielle et aux analyses post-mortem. Dans un premier temps, la méthodologie employée pour la synthèse des catalyseurs Pt/C par voie polyol est présentée, accompagnée des protocoles expérimentaux associés, incluant les techniques de suivi. Une attention particulière est ensuite portée aux analyses physico-chimiques des catalyseurs obtenus, mobilisant un large éventail de méthodes avancées de caractérisation structurale, morphologique et spectroscopique. Le chapitre décrit également les protocoles de fabrication des AME à partir de ces catalyseurs synthétisés, ainsi que les techniques électrochimiques utilisées pour évaluer leurs performances et leur durabilité en petit système réel (cellule différentielle). Des tests de vieillissement accéléré simulant la corrosion du carbone sont utilisés afin d'évaluer la durabilité des AME.

Le troisième chapitre aborde le principe et les applications de la synthèse polyol pour l'élaboration de catalyseurs Pt/C destinés aux PEMFC. Après un rappel des différentes voies de synthèse des catalyseurs Pt/C, le chapitre met en lumière les mécanismes complexes, encore discutés dans la littérature, régissant la formation des nanoparticules métalliques sur support carboné lors de la synthèse polyol. Il s'attarde ensuite sur l'optimisation du protocole initial et l'impact des paramètres de synthèse sur les propriétés morphologiques des nanoparticules formées. Enfin, l'influence de la nature du support carboné et des conditions de synthèse sur la dispersion et la morphologie des nanoparticules de platine synthétisées est étudiée de manière approfondie.

Le quatrième chapitre est consacré quant à lui à l'étude de l'influence de la structure poreuse des supports carbonés et des paramètres de fabrication des AME sur la durabilité des couches actives face à la corrosion du carbone. La première partie du chapitre présente quatre études paramétriques mettant en avant l'impact des choix des composants des AME (nature du support carboné, type d'ionomère, formulation de l'encre catalytique et GDL) sur les performances et la stabilité lors de tests de vieillissement accéléré simulant la corrosion du carbone. La seconde partie est dédiée à l'étude de l'impact des structures mésoporeuses des supports carbonés sur la durabilité des couches actives. Pour cela, quatre supports carbonés et leurs catalyseurs Pt/C associés, présentant des propriétés prometteuses issues du chapitre 3, sont analysés ici. L'évaluation post-mortem des matériaux permet de mieux comprendre les mécanismes de dégradation, de déterminer des paramètres critiques pour la durabilité et d'identifier des pistes d'optimisation.

Enfin, le chapitre 5 d'ouverture explore quelques pistes d'optimisation de fonctionnalisation des supports carbonés mésoporeux en vue d'améliorer leur durabilité face au phénomène de corrosion. Dans cette étude, le carbone mésoporeux étudié dans le chapitre 4 a été utilisé pour la synthèse du catalyseur Pt/C, lequel a ensuite été fonctionnalisé selon trois traitements de surface distincts. Différents traitements de surface en solution ou en voie physique (gaz) seront présentés afin de moduler le caractère hydrophile ou hydrophobe de ce catalyseur, cette propriété étant évaluée par des analyses physico-chimiques et par des mesures de sorption dynamique de vapeur d'eau (DVS). Les catalyseurs obtenus sont ensuite incorporés dans des encres catalytiques pour la fabrication d'assemblages membrane-électrode (AME) selon un protocole uniforme, puis soumis à des tests de vieillissement accéléré afin d'évaluer leur durabilité, en particulier vis-à-vis de la corrosion du carbone. Une synthèse des résultats obtenus au cours de cette thèse sera proposée en conclusion du manuscrit.

Chapitre 1

Etat de l'art sur les piles à combustibles PEMFC et voies d'amélioration de la durabilité des catalyseurs Pt/C

Ce premier chapitre présente un état de l'art consacré à l'hydrogène et aux piles à combustible, en particulier celles de type PEMFC, qui constituent aujourd'hui une voie prometteuse pour la transition énergétique. Les principales thématiques abordées lors de ce chapitre sont les suivantes :

- Contexte actuel, développement des technologies liées à l'hydrogène et discussion des avantages/inconvénients
- Fonctionnement des piles à combustible, en particulier de type PEMFC et description des composants clés et de leur rôle
- Mécanismes de dégradation et de vieillissement des électrodes et des catalyseurs Pt/C
- Approches rapportées pour améliorer la durabilité des matériaux, notamment des supports carbonés de catalyseurs.

Enfin, ce chapitre propose une synthèse des connaissances actuelles afin de dégager les principaux enjeux et perspectives de recherche.

Chapitre 1. Etat de l'art sur les piles à combustibles PEMFC et voies d'amélioration de la durabilité des catalyseurs Pt/C

1.1 L'hydrogène comme vecteur énergétique aujourd'hui

1.1.1 Contexte et transition énergétique

Depuis le XIX siècle, le besoin global en énergie primaire mondial est en constante augmentation. Les principales causes expliquant cette hausse sont la croissance démographique, l'amélioration globale du niveau de vie des populations, la croissance des pays en voie de développement ainsi que l'intensification des activités humaines. Entre les années 1950 et aujourd'hui, cette consommation a environ été multipliée par 6 [1].

La figure 1.1 présente la consommation mondiale en énergie primaire des années 1800 jusqu'à notre époque par source de production. En 2024, 77 % de la consommation énergétique mondiale primaire reposait sur des énergies fossiles, tel que le charbon, le gaz naturel et le pétrole. Leur production et utilisation sont très émettrices de gaz à effet de serre, notamment le dioxyde de carbone [2]. Ces émissions issues des activités humaines ont été reconnues et rapportées comme l'une des causes principales du dérèglement climatique, qui menace à terme le fonctionnement de nos sociétés actuelles [3], [4].

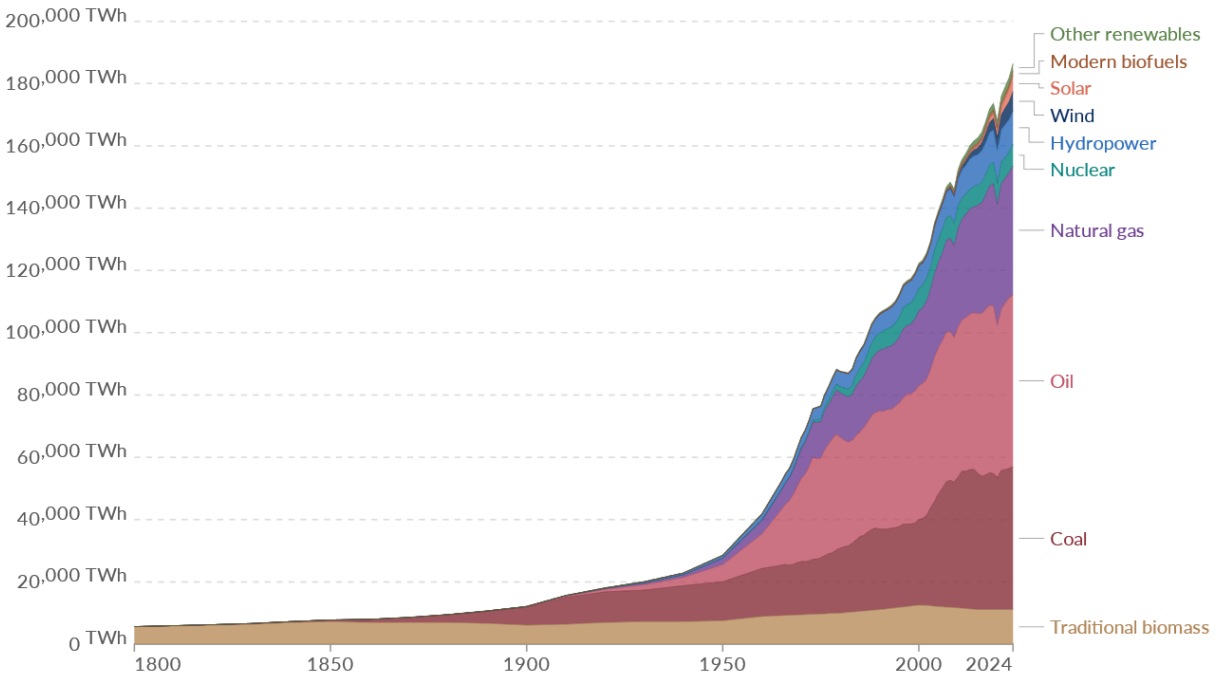


Figure 1.1. Consommation mondiale d'énergie primaire par source de 1800 à 2024. H. Ritchie, P. Rosado, M. Roser (2020) - "Energy Production and Consumption" Published online at OurWorldinData.org [2].

Afin de faire face à ces enjeux, il est nécessaire d'entreprendre des transformations majeures dans divers secteurs d'activités. La figure 1.2 présente les émissions de gaz à effet de serre en CO_2-équivalent par secteur pour l'année 2016. Le secteur énergétique (à l'origine de 73 % des émissions de gaz à effet de serre en 2016) est le domaine qui contribue le plus largement à l'émission de GES (gaz à effet de serre). Le secteur des transports a contribué cette année-là à 16,2 % des émissions de GES également [5]. D'après le GIEC, les émissions directes de GES du secteur des transports s'élevaient à

8,7 $GtCO_2$-éq en 2019 (contre 5,0 $GtCO_2$-éq en 1990) et représentaient 23 % des émissions mondiales de CO_2 liées à l'énergie. Près de 70 % des émissions directes du secteur des transports provenaient du transport routier, tandis que 1 %, 11 % et 12 % provenaient respectivement du transport ferroviaire, du transport maritime et de l'aviation. Les émissions du transport maritime et de l'aviation continuent de croître rapidement. Les émissions liées aux transports dans les régions en voie de développement du monde ont augmenté plus rapidement qu'en Europe ou en Amérique du Nord, une tendance qui devrait se poursuivre au cours des prochaines décennies [6].

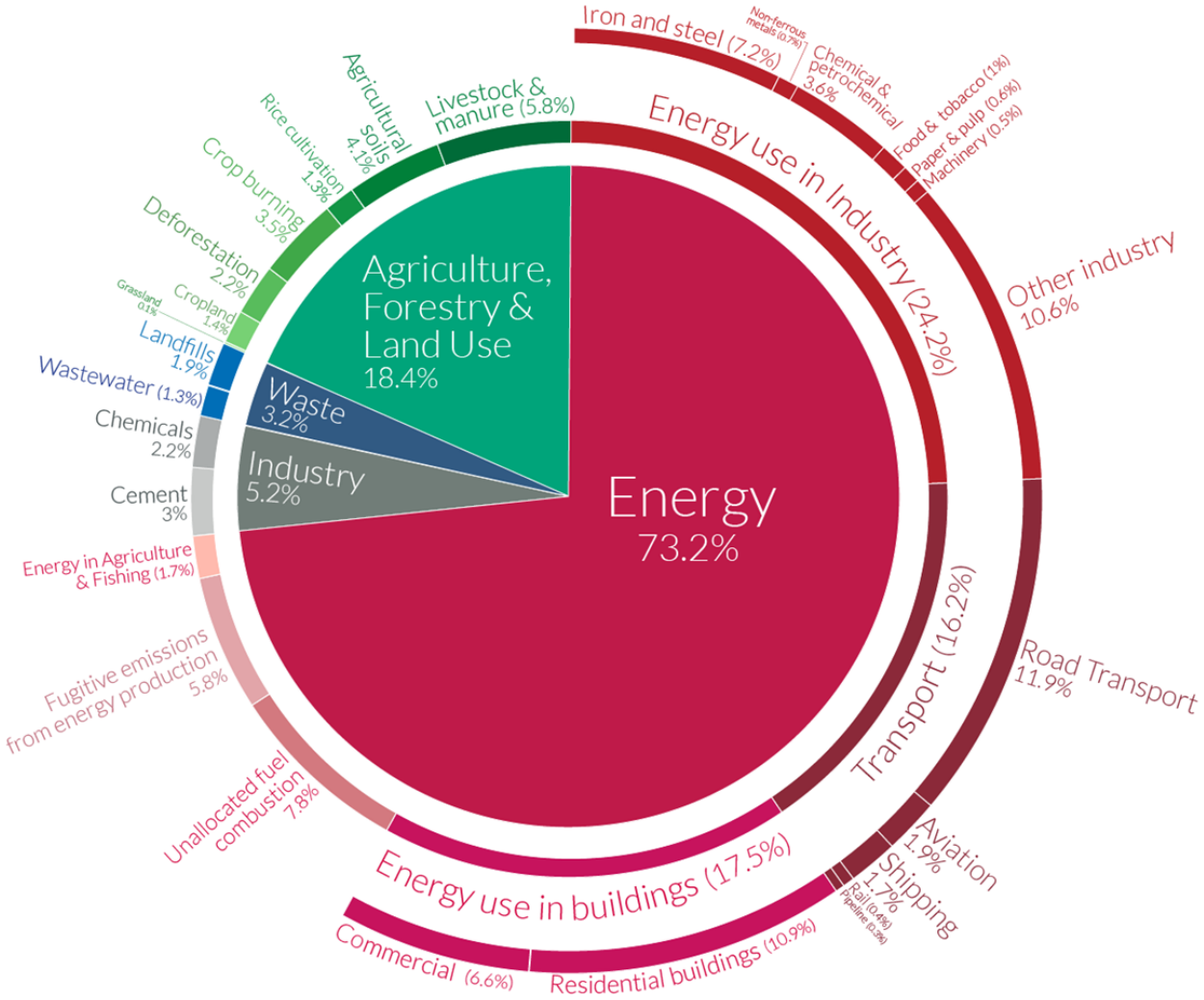


Figure 1.2. Émissions mondiales de gaz à effet de serre par secteur représentées en CO_2-éq pour l'année 2016 (les émissions mondiales de gaz à effet de serre s'élevaient à 49,4 milliards de tonnes de CO_2-éq cette année-là). H. Ritchie (2020) - "Sector by sector: where do global greenhouse gas emissions come from?" Published online at OurWorldinData.org [5]

Dans ce contexte, de nombreux pays à l'international ont amorcé une transition énergétique, visant à promouvoir les énergies décarbonées et renouvelables (énergie solaire, éolienne, hydraulique, etc) dans le but de réduire les émissions de GES. Plusieurs initiatives internationales autour des thèmes liants économie, écologie et climat ont vu le jour, comme le Pacte vert européen (« Green Deal » [7]) ou les conférences des parties (COP). C'est notamment lors de ces derniers rassemblements qu'a été adopté l'Accord de Paris à l'issu de la COP21 en 2015 [8]. L'objectif principal de ce traité était de limiter les émissions de GES mondiales afin de contenir l'élévation de la température moyenne mondiale en dessous du seuil des 2 °C d'ici 2100 (et si possible à 1,5 °C) par rapport aux niveaux de l'ère préindustrielle. Malheureusement, l'objectif ambitieux fixé à 1,5 °C n'est plus atteignable depuis 2024

[9]. C'est pourquoi les efforts de recherche doivent s'intensifier et se poursuivre afin d'accélérer la transition énergétique pour tenter de rester en dessous d'une hausse de la température moyenne mondiale de 2 °C.

En 2023, la part de production des énergies renouvelables dans le mix énergétique mondial franchit pour la première fois la part des 30 % (augmentation principalement dû au développement des technologies du solaire et de l'éolien) [2]. Cependant, cela n'est pas encore suffisant pour répondre à la demande croissante en énergie au niveau international. De plus, en raison de leur instabilité et de leur intermittence, ces énergies doivent souvent être couplées à des systèmes de stockage énergétique pour lisser les pics de production/consommation et engranger le surplus d'énergie produite [10].

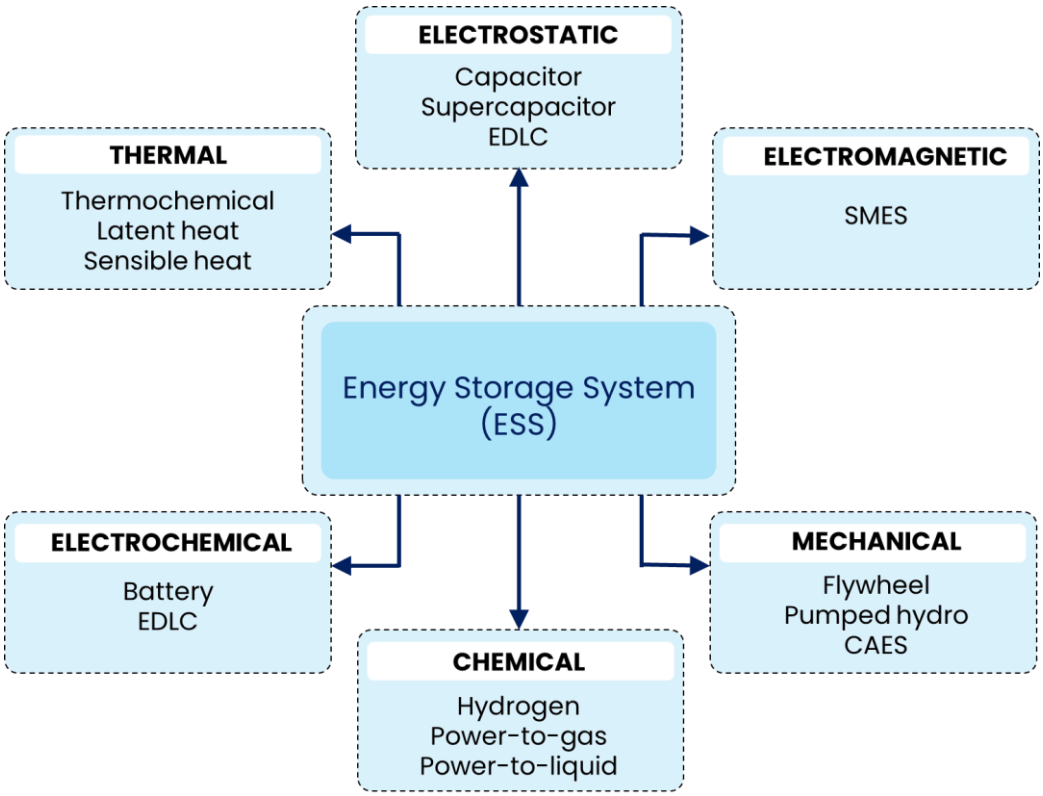


Figure 1.3. Classification des différents principes de stockage de l'énergie et exemples de solutions technologiques associées. Les sigles SMES, CAES et EDLC désignent les technologies « superconducting magnetic energy storage », « compressed air energy storage » et « electrochemical double layer capacitor » [10].

Aujourd'hui, il existe plusieurs principes et types de stockage énergétique. Les solutions technologiques principales sont schématisées sur la figure 1.3. L'une des plus couramment utilisées est la voie de stockage « électrique » qui comprend les technologies des batteries et condensateurs. La voie de stockage dite « chimique », en particulier par le biais des technologies liées à l'hydrogène (par exemple l'électrolyse), suscite de plus en plus d'intérêt dans le cadre de la transition énergétique [11]. L'hydrogène obtenu par électrolyse (hydrogène « décarboné » appelé « hydrogène vert ») peut ensuite être stocké sous différentes formes (gaz comprimé, liquide, etc.) en vue d'une réutilisation ultérieure. Cela peut entre autres s'effectuer par l'intermédiaire d'une pile à combustible pour produire de l'électricité.

L'hydrogène apparaît donc comme une solution prometteuse, notamment pour décarboner les transports et contribuer ainsi à la transition énergétique. Utilisé comme vecteur énergétique,

notamment sous forme d'hydrogène « vert » produit à partir d'énergies renouvelables, il permet de ne rejeter que de la vapeur d'eau lors de sa combustion ou de son utilisation dans une pile à combustible, éliminant ainsi les émissions de CO_2 directes à l'usage. Cela en fait une alternative intéressante aux énergies fossiles, particulièrement pour les secteurs difficiles à électrifier comme la mobilité lourde (camions, trains, navires, voire avions) [12], [13]. De plus, l'hydrogène offre une grande densité énergétique (près de 40 kWh/kg) et se recharge rapidement, ce qui le rend adapté aux besoins de mobilité intensive. Pour un véhicule électrique à batterie (BEV) d'une autonomie de 160 km nécessitant environ 21 kWh, la recharge complète peut être effectuée en environ 60 minutes [12], tandis que les véhicules à pile à combustible (FCEV) nécessitant environ 5 kg_{H2} pour une autonomie de 480 km peuvent être rechargés dans des délais plus courts (environ 8 minutes, pour un taux de remplissage de 0,6 kg_{H2}/min donné par le DOE (USA Department of Energy) [14]). En s'intégrant dans un système énergétique plus large, l'hydrogène peut aussi jouer un rôle dans le stockage d'énergie renouvelable sur de longues périodes, renforçant ainsi la flexibilité et la résilience du réseau électrique [15].

1.1.2 Avantages et inconvénients de l'hydrogène et des piles pour les transports

L'hydrogène présente un potentiel énergétique intéressant pour les applications stationnaires et pour les applications dans les transports, notamment dans le secteur de la mobilité lourde. Son PCI (Pouvoir Calorifique Inférieur) est d'environ 33 kWh/kg, ce qui est près de trois fois supérieur à celui de l'essence ou du diesel (environ 12 kWh/kg), du gaz naturel (entre 10 et 13 kWh/kg) ou bien même du charbon (environ 8 kWh/kg) [16]. A titre comparatif, une batterie LIB (type li-ion) possède une densité énergétique de l'ordre de 0,26 à 0,28 kWh/kg [17].

Cependant, l'utilisation de l'hydrogène en pratique est assez complexe pour diverses raisons. Bien que l'hydrogène possède une densité énergétique massique très élevée, sa densité énergétique volumique reste très faible (sa masse volumique est extrêmement faible, de l'ordre de 0,08 kg/m^3). Le stockage de l'hydrogène fait donc l'objet de nombreuses recherches afin d'optimiser son potentiel énergétique, que cela soit sous forme solide (par voie de sorption physique/chimique dans une matrice solide), liquide ou gaz comprimé [18], [19], [20]. De plus, de nombreuses études ont été menées afin de sécuriser son stockage et son utilisation (LIE (limite inférieure d'explosivité) autour de 4 % et LSE (limite supérieure d'explosivité) autour de 74 %) [21], [22].

Pour être considéré comme « vert », l'hydrogène doit être produit de manière « décarbonée », ce qui n'est pas majoritairement le cas de nos jours. Actuellement, 96 % du dihydrogène produit est issu de combustibles fossiles (gaz naturel, charbon, etc), en particulier en utilisant le procédé de vaporeformage du méthane [23]. Ces procédés sont très émetteurs en CO_2 qui est l'un des principaux GES : les émissions émises pour la production d'hydrogène gris peuvent atteindre 150 gCO_2-éq/MJ [23] et on estime que 10 kg de CO_2 sont produit pour produire 1 kg de H_2 [24].

Les technologies émergentes que requièrent la fabrication et l'utilisation de l'hydrogène décarboné sont actuellement très coûteuses et peu matures en comparaison avec les combustibles fossiles pour le secteur de la mobilité. De plus, le prix de l'hydrogène « vert » (produit par électrolyse avec ENR) ne concurrence pas encore celui de l'hydrogène « gris » et des carburants classiques (1,5 à 2,5 €/kg_{H2} pour l'hydrogène « gris » et jusqu'à 9 €/kg_{H2} pour l'hydrogène « vert ») [25]. Les électrolyseurs et les piles à combustibles ont donc du mal à concurrencer les moteurs thermiques. Quant aux batteries et BEV, ils sont peu adaptés pour la mobilité lourde, une utilisation intensive et une grande autonomie [12]. Néanmoins, par rapport aux voitures à essence (référence Volkswagen Passat 2.0 TSI), les FCEV

peuvent réduire les émissions d'utilisation de 65 % (Toyota Mirai) et les BEV de 72 % (Tesla Model 3 Standard Plus), lorsqu'ils utilisent l'électricité conventionnelle (pour un mix électrique avec 0,4 $kgCO_2$-éq/kWh) [26]. Cela nécessite donc de larges investissements dans les infrastructures pour démocratiser l'usage de l'hydrogène dans le domaine des transports (fabrication, stockage, distribution, utilisation), et à terme, faire baisser les coûts de production de ces technologies.

1.1.3 La stratégie française pour l'hydrogène : ambitions et dynamiques de recherche

Face aux enjeux de décarbonation de l'industrie, des transports et de la production d'énergie, l'hydrogène « décarboné » s'impose comme un vecteur énergétique stratégique. En France, cette orientation s'est concrétisée dès 2020 avec la mise en place d'une stratégie nationale pour l'hydrogène, renforcée depuis dans le cadre du plan France 2030 [27]. Elle s'appuie sur un triptyque structurant : le développement de l'électrolyse à grande échelle, la montée en puissance des technologies d'usage comme les piles à combustible ou l'électrolyse, et le déploiement d'infrastructures de transport et de stockage.

L'État prévoit d'investir 9 milliards d'euros d'ici 2030, répartis entre soutien à l'industrialisation (PIIEC, « Projets Importants d'Intérêt Européen Commun »), création d'écosystèmes territoriaux, développement des infrastructures, et financement de la recherche. Parmi les outils clés figure le PEPR-H2 (Programme et Équipements Prioritaires de Recherche), doté de 80 M€ via France 2030, visant à structurer la recherche fondamentale autour de la production, du stockage, des usages et de l'analyse environnementale de l'hydrogène [28]. Ce programme mobilise plus de 170 chercheurs autour de 21 projets de recherche exploratoires comme par exemple l'optimisation des performances et la durabilité des électrolyseurs (DAEMONHYC, ANGELIC, ASTERHYX) ou encore des piles à combustible (DURASYS-PAC et PEMFC95).

Les objectifs fixés à l'horizon 2030 sont ambitieux : atteindre 6,5 GW de capacités d'électrolyse installées en France, produire 600 000 tonnes d'hydrogène décarboné par an. L'effort est aligné avec les cibles européennes, qui visent 10 Mt d'hydrogène renouvelable produit et 10 Mt importés à cette même échéance.

Cependant, un net ralentissement des investissements est observé depuis 2023. En Europe, seuls 4 % des projets atteignent le stade de décision finale d'investissement, et près de 20 % ont été annulés ou suspendus. Les causes sont multiples : coûts de production élevés, demande industrielle encore faible, retards d'infrastructures, et complexité des mécanismes de soutien financier et du cadre règlementaire.

En dépit de ce ralentissement, la stratégie française reste en place, mais une révision des objectifs initiaux a été réalisée en Avril 2025 [29]. Le succès du développement de la filière dépend désormais de la capacité à accélérer l'industrialisation, à sécuriser les débouchés économiques et à stabiliser le cadre réglementaire, tout en poursuivant l'effort de R&D structurant engagé dans le cadre du PEPR-H2. Ce contexte souligne à la fois les grands espoirs placés dans la filière hydrogène et la fragilité du modèle économique actuel, encore tributaire d'un soutien public fort. Leur déploiement industriel à grande échelle nécessite un alignement fin entre innovation, financement, infrastructure et politique industrielle.

1.1.4 Piles à combustible : types, principes et applications

Les piles à combustibles sont des générateurs électrochimiques, leur principe se basant sur la conversion directe d'énergie chimique en énergie électrique en produisant de l'électricité, de la

chaleur et de l'eau, sans combustion. De nos jours, plusieurs technologies de piles à combustibles ont été développées [30]. L'ensemble de ces technologies permet de couvrir un large intervalle de puissance et d'applications, de part leur température de fonctionnement, l'électrolyte utilisé, etc.

Tableau 1.1. Comparaison de différentes technologies de piles à combustible avec leurs caractéristiques de fonctionnement, leurs applications, leurs avantages et inconvénients [30]

Fuel Cell Type	Common Electrolyte	Operating Temperature	Typical Stack Size	Electrical Efficiency (LHV)	Applications	Advantages	Challenges
Polymer Electrolyte Membrane (PEM)	Perfluorosulfonic acid	<120°C	<1 kW - 100 kW	60% direct H_2;[i] 40% reformed fuel[ii]	• Backup power • Portable power • Distributed generation • Transportation • Specialty vehicles	• Solid electrolyte reduces corrosion & electrolyte management problems • Low temperature • Quick start-up and load following	• Expensive catalysts • Sensitive to fuel impurities
Alkaline (AFC)	Aqueous potassium hydroxide soaked in a porous matrix, or alkaline polymer membrane	<100°C	1 - 100 kW	60%[iii]	• Military • Space • Backup power • Transportation	• Wider range of stable materials allows lower cost components • Low temperature • Quick start-up	• Sensitive to CO_2 in fuel and air • Electrolyte management (aqueous) • Electrolyte conductivity (polymer)
Phosphoric Acid (PAFC)	Phosphoric acid soaked in a porous matrix or imbibed in a polymer membrane	150 - 200°C	5 - 400 kW, 100 kW module (liquid PAFC); <10 kW (polymer membrane)	40%[iv]	• Distributed generation	• Suitable for CHP • Increased tolerance to fuel impurities	• Expensive catalysts • Long start-up time • Sulfur sensitivity
Molten Carbonate (MCFC)	Molten lithium, sodium, and/or potassium carbonates, soaked in a porous matrix	600 - 700°C	300 kW - 3 MW, 300 kW module	50%[v]	• Electric utility • Distributed generation	• High efficiency • Fuel flexibility • Suitable for CHP • Hybrid/gas turbine cycle	• High temperature corrosion and breakdown of cell components • Long start-up time • Low power density
Solid Oxide (SOFC)	Yttria stabilized zirconia	500 - 1000°C	1 kW - 2 MW	60%[vi]	• Auxiliary power • Electric utility • Distributed generation	• High efficiency • Fuel flexibility • Solid electrolyte • Suitable for CHP • Hybrid/gas turbine cycle	• High temperature corrosion and breakdown of cell components • Long start-up time • Limited number of shutdowns

Le tableau 1.1 présente une comparaison synthétique des principales technologies de piles à combustible actuellement disponibles, réalisée par le DOE. Chacune d'elles se distingue par son électrolyte, sa température de fonctionnement, son rendement, ainsi que par ses domaines d'applications [31], [32], [33].

Chaque technologie possède des caractéristiques spécifiques qui la rendent plus ou moins adaptée à certains usages. Par exemple, les piles de type PEMFC (Proton exchange membrane fuel cell ou pile à combustible à membrane échangeuse de protons) se distinguent par leur faible température de fonctionnement (autour de 80 °C), leur démarrage rapide, ce qui les rend plus adaptées pour les applications transports et stationnaires. Cependant, elles restent sensibles aux impuretés du carburant utilisé (polluants dans l'air ou encore impuretés résiduelles dans le dihydrogène provenant de sa production) [34], [35]) et nécessitent des catalyseurs coûteux contenant des métaux de type PGM (Platinum group metal) [36].

Les piles à combustible alcalines (AFC) utilisent une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium comme électrolyte et fonctionnent à des températures modérées (90 à 100 °C). Elles offrent un bon rendement (environ 60 %) et des composants à faible coût, mais sont particulièrement sensibles au dioxyde de carbone, ce qui limite leur utilisation à des environnements contrôlés, comme les applications spatiales ou militaires [32]. Depuis quelques années, l'AEMFC (version plus moderne et solide d'une pile alcaline) concentre en particulier les efforts de recherche [37]. Elle utilise une membrane polymère qui conduit les ions OH^-. L'objectif à terme est de combiner les avantages des PEMFC (membrane solide, compacité) avec ceux des milieux alcalins (moins de platine requis).

Les piles à combustible à acide phosphorique (PAFC) utilisent de l'acide phosphorique comme électrolyte et fonctionnent à des températures plus élevées (150 à 200 °C). Bien que leur rendement soit plus faible (environ 40 %), elles présentent une bonne tolérance aux impuretés du carburant et conviennent bien à la production d'électricité stationnaire [32].

Les piles à carbonate fondu (MCFC) et à oxyde solide (SOFC) fonctionnent à haute température (> 500 °C), ce qui leur permet d'atteindre un haut rendement et une grande flexibilité vis-à-vis des carburants, mais au prix de contraintes techniques importantes (durabilité et corrosion des composants, temps de démarrage plus longs notamment). Les piles SOFC, par exemple, atteignent des températures de fonctionnement très élevées (jusqu'à 1000 °C), leur permettant d'obtenir un rendement élevé et d'être intégrées à des systèmes de cogénération ou à des cycles hybrides. En revanche, ces hautes températures compliquent la gestion des matériaux et rallongent les délais de mise en service [33].

1.2 Les piles à combustibles de type PEMFC

Le panorama technologique précédemment dressé met en lumière la diversité des systèmes de pile à combustible. Ce paragraphe portera spécifiquement sur les PEMFC, qui représentent une technologie clé dans le cadre de la transition énergétique, notamment dans les domaines des transports (mobilité lourde en tête) et des applications stationnaires. L'objet de la thèse portera uniquement sur l'étude des piles à combustibles de type PEMFC. Cette partie se concentrera donc sur cette technologie, en détaillant son principe de fonctionnement, ses performances, ainsi que ses atouts et ses limites.

1.2.1 Théorie, principe et fonctionnement des PEMFC

Les piles à combustibles de type PEMFC font l'objet de nombreux efforts de recherche au début des années 1960 pour les applications spatiales [31]. Abandonnées à cause de leur coût très élevé, elles font de nouveau l'objet de recherche à partir des années 1990 pour des applications plus larges, comme les applications stationnaires ou pour les transports.

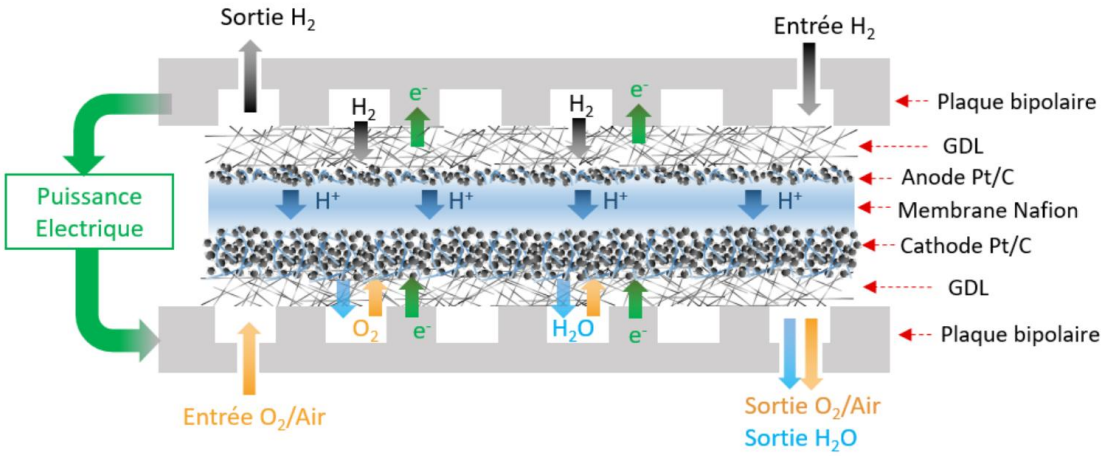


Figure 1.4. Schéma du fonctionnement d'une cellule unitaire de PEMFC, issu de la thèse de Camille Roiron [38]

Le fonctionnement d'une PEMFC schématisé sur la figure 1.4 repose sur une réaction électrochimique entre l'hydrogène et l'oxygène. Dans un système « mono-cellule », l'hydrogène est acheminé vers l'anode, tandis que l'oxygène (souvent issu de l'air) est dirigé vers la cathode. La réaction globale (1.1) est exothermique et résulte d'une réaction d'oxydation à l'anode et de réduction à la cathode. La réaction de HOR (Hydrogen Oxidation Reaction) à l'anode est décrite par l'équation (1.2) et la réaction

d'ORR (Oxygen Reduction Reaction) a lieu à la cathode, où les protons et les électrons réagissent avec oxygène selon la réaction (1.3).

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O + Q + W_{élec} \qquad \Delta E = 1.23V \ (T = 298K) \qquad (1.1)$$

HOR $$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad E°(H^+/H_2) = 0\,V/SHE \ (T = 298K) \qquad (1.2)$$

ORR $$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \qquad E°(O_2/H_2O) = 1.23\,V/SHE \ (T = 298K) \qquad (1.3)$$

La tension théorique maximale que peut donc fournir une cellule est donc donnée par la thermodynamique : elle est de 1,23 V en conditions standard, à 298 K à 1 atm sous H_2 et O_2 purs. Dans les conditions réelles de fonctionnement de la pile, cette tension théorique maximale de cellule appelée également E_{OCV} (OCV, « open circuit voltage » ou en français « tension de circuit ouvert ») n'est jamais atteinte. D'après les équations de Nernst, l'E_{OCV} à l'équilibre est donnée par l'équation (1.4), avec simplifications des activités des produits et réactifs (H_2O sous forme liquide et en considérant une pression standard P° pour aboutir aux pressions partielles des réactifs P_{O2} et P_{H2}) :

$$E_{OCV} = E^0_{OCV} + \frac{RT}{4F}\ln\left(\frac{a_{O_2}a^2_{H_2}}{a^2_{H_2O}}\right) = E^0_{OCV} + \frac{RT}{4F}\ln\left(P_{O_2}P^2_{H_2}\right) \qquad (1.4)$$

En considérant que le terme $E°_{OCV}$ est dépendant de la température [39], on peut alors développer son terme depuis l'équation (4) pour aboutir à l'équation (5) :

$$E_{OCV} = 1{,}23 - 85,10^{-5} \times (T - 298{,}15) + \frac{RT}{4F}\ln\left(P_{O_2}P^2_{H_2}\right) \qquad (1.5)$$

Si l'on se réfère aux conditions de fonctionnement usuel d'une cellule différentielle PEMFC utilisées au laboratoire, la tension en circuit ouvert E_{OCV} calculée est de 1,192 V à 80 °C et pour des pressions partielles de 1,5 bars^{abs} pour les réactifs. En pratique, la tension en circuit ouvert pour une cellule différentielle observée expérimentalement est d'environ 1,0 V, cette valeur est rarement dépassée.

Cette chute par rapport à la valeur théorique attendue peut être expliquée entre autres par d'autres facteurs, tel que le déroulement de réactions parasites en parallèle de l'ORR et l'HOR. Elles peuvent avoir pour origine des pollutions [40] (provenant des gaz réactifs ou déjà présentes dans la cellule), la perméation d'hydrogène à travers la membrane PEM (proton exchange membrane) depuis l'anode vers la cathode [41], [42] ainsi que des réactions réversibles du platine Pt/PtO [43] qui conduisent à des potentiels mixtes inférieurs au potentiel thermodynamique de l'équation (1.1).

De plus, l'ORR est un mécanisme qui peut se décomposer en plusieurs sous-mécanismes complexes de réactions [44], [45] : sa cinétique est plus lente que celle de l'HOR où deux sous-mécanismes de réaction sont proposés principalement dans la littérature pour cette dernière [36], [46]. Par conséquent, la contribution majoritaire aux pertes totales par activation est la réaction d'ORR, car sa surtension est plus importante (près de 6 ordres de grandeur supérieurs) devant celle de l'HOR [47], [48]. La surtension anodique est donc souvent négligée devant la surtension cathodique. Il est important de noter que ces surtensions d'activations dépendent également des propriétés du catalyseur présent dans les couches actives [49]. D'autres facteurs limitants de l'ORR sont simplement

liés aux conditions expérimentales utilisées en cellule différentielle (conditions de fonctionnement sous air et non O_2 pur, limitation de la diffusion des gaz dans la GDL et la couche active, mauvaise gestion de l'eau dans la GDL et la couche active, etc).

Dans les systèmes PEMFC réels, des surtensions apparaissent par rapport aux potentiel thermodynamique théorique vu précédemment, principalement en raison de limitations et surtensions cinétiques, ohmiques et de transports de matière. Les courbes de polarisation, assimilables à des « caractéristiques courant-tension », permettent d'évaluer ces pertes et de caractériser les performances de la pile. Ces phénomènes de limitation apparaissent lors de l'augmentation du courant délivré par une cellule de PEMFC : leurs influences dépendent fortement du régime de courant considéré. La figure 1.5 schématise ces phénomènes et leurs impacts sur l'allure ainsi que les performances globales d'une courbe de polarisation typique de PEMFC (évolution de la tension en fonction du courant) :

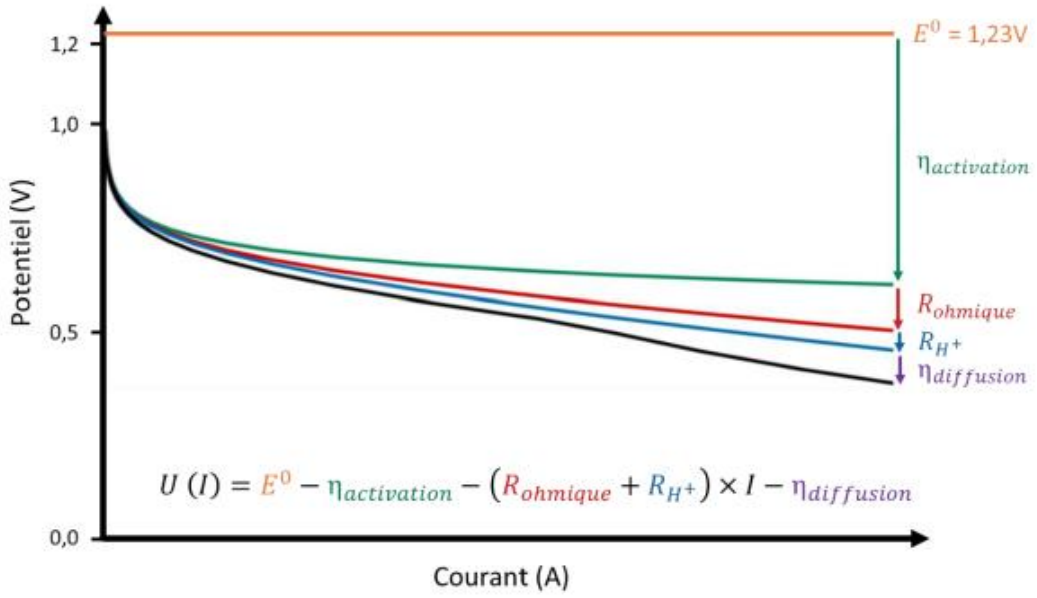


Figure 1.5. Courbe de polarisation et représentation des pertes dues aux surtensions. Figure reproduite de la thèse de Pierre Toudret [50]

Comme détaillé précédemment, la surtension d'activation englobe les phénomènes décrits par les équations (1.1) à (1.5) ainsi que l'ensemble des mécanismes limitant majoritairement l'ORR (réactions parasites, type et nature des catalyseurs utilisés dans les couches actives, conditions expérimentales, limitation du transport de matière, etc).

La résistance ohmique $R_{ohmique}$ du système entraîne une surtension liée au transport des charges et des électrons dans le système de la cellule. Elle est liée à la conductivité électrique du système ainsi qu'à la conductivité ionique de la membrane. Le transport des charges y est assimilé à des phénomènes rapides, caractérisés par des constantes de temps très faibles, comme c'est le cas pour le transport des électrons dans les couches actives via le support carboné du catalyseur, la GDL, les plaques bipolaires ou les collecteurs de courant, etc. La résistance protonique R_{H+} produit une surtension due à la résistance au transport des protons dans les couches actives anodiques et cathodique et dans la membrane PEM.

Enfin, une dernière surtension est assimilée au transport de matière et à la diffusion des gaz jusqu'aux sites actifs dans les couches actives. La diffusion de l'oxygène est plus limitante que celle du dihydrogène, la surtension est donc principalement due à la diffusion de l'oxygène dans la couche active cathodique [51]. A plus hautes densités de courant, la surtension liée à la diffusion des gaz et au transport de matière devient aussi plus importante. En effet, plus de courant est produit et plus il est nécessaire d'amener de grande quantité de gaz jusqu'aux sites actifs. De plus, la grande quantité d'eau produite à haute densité de courant peut entraver l'accès des gaz aux sites actifs.

Dans le but d'optimiser les performances d'une cellule de PEMFC, il est donc essentiel de diminuer l'ensemble de ces surtensions et d'optimiser les composants ainsi que les interfaces du système, notamment ceux au sein de l'AME (assemblage membrane électrode) afin de pouvoir augmenter les performances d'un système.

1.2.2 Rôles et fonctions des composants principaux d'un AME (assemblage membrane électrode)

Afin de mieux appréhender le fonctionnement global d'une cellule PEMFC, il est nécessaire de s'intéresser à l'ensemble des éléments qui la composent, notamment au cœur électrochimique du système : l'AME (assemblage membrane électrode). Le fonctionnement d'un AME repose sur une architecture bien définie où chaque composant joue un rôle crucial dans le déroulement de la réaction électrochimique. Une présentation détaillée des composants permet ainsi de poser les bases nécessaires à toute analyse ultérieure de leur fonctionnement.

1.2.2.1 Membrane échangeuse de protons (PEM)

La membrane PEM joue un rôle majeur dans le fonctionnement d'un AME, autant sur les performances que la durabilité. Elle permet la conduction des protons de l'anode à la cathode (joue le rôle d'électrolyte) et de séparer les deux électrodes électriquement. Elle permet également d'assurer l'étanchéité des gaz réactifs de part et d'autre afin d'éviter le risque inflammable/explosif lié au mélange H_2/O_2 et de limiter certaines réactions parasites qui pourraient faire diminuer le potentiel de fonctionnement de la cellule. Afin d'optimiser les performances d'une cellule, la membrane doit présenter la meilleure conduction protonique possible (sensibilité à l'humidité et aux conditions de fonctionnement de la cellule : plus elle est hydratée, plus elle est conductrice). Elle doit également faire face aux contraintes mécaniques, chimiques et thermiques liées aux dents des plaques bipolaires de la cellule et aux conditions de fonctionnement du système (sensible à l'humidité de la cellule et fonctionnement souvent autour de 80 °C).

Il existe de nos jours plusieurs familles de membranes PEM utilisées pour les applications PEMFC. Les grandes familles de membranes utilisées pour les piles à combustibles sont schématisées sur la figure 1.6. Les membranes perfluorées, notamment de type PFSA (acide perfluorosulfonique) sont les plus couramment utilisées (état de l'art pour les membranes PEM et les applications PEMFC) et sont composées d'un polymère ionique (appelé ionomère) qui assure la conduction des protons. Les membranes PFSA présentent une bonne stabilité dans les conditions de fonctionnement d'une cellule PEMFC [52], [53]. De plus, afin de renforcer la tenue mécanique des membranes PEM (amincissement pour limiter les résistances du système, épaisseurs comprises entre 10 et 100 µm en moyenne), un renfort en polytétrafluoroethylène expansé (ePTFE) est souvent inséré dans ces dernières pour améliorer leur durabilité [53], [54]. Des images MEB en coupe de membranes PEM sont présentées figure 1.7-a et figure 1.7-b.

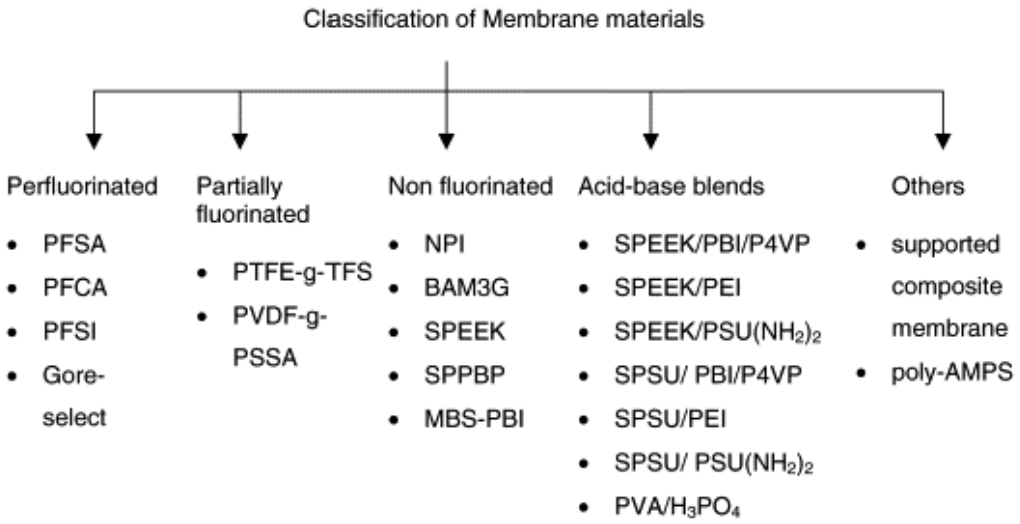


Figure 1.6. Classification des types membranes utilisées pour les applications piles à combustibles. Figure reproduite de la référence [52]. Les sigles PFSA et SPEEK correspondent respectivement à « Perfluorosulfonic acid » et « sulfonated poly(etheretherketone) »

Les membranes composées de PFSA (tels que le Nafion®, l'Aquivion®, le Flemion®, l'Aciplex® et le Gore-Select®), se caractérisent par la présence des chaînes latérales, plus ou moins longues (typiquement, le Nafion® est un LSC (long side chain) et l'Aquivion® en SSC (short side chain)). C'est la structure même du PFSA dans les membranes PEM qui permet d'assurer la conduction protonique de l'anode à la cathode. La chaîne principale du copolymère présent dans la PEM est un squelette de polytétrafluoroethylène (PTFE) hydrophobe sur lequel sont greffées des chaînes pendantes (plus ou moins longues) finalisées par des groupes sulfoniques hydrophiles. La structure même de ces chaînes hydrophiles et des rubans hydrophobes conditionne la prise en eau et la conduction protonique d'une membrane. La structure du PFSA est schématisée figure 1.7-c.

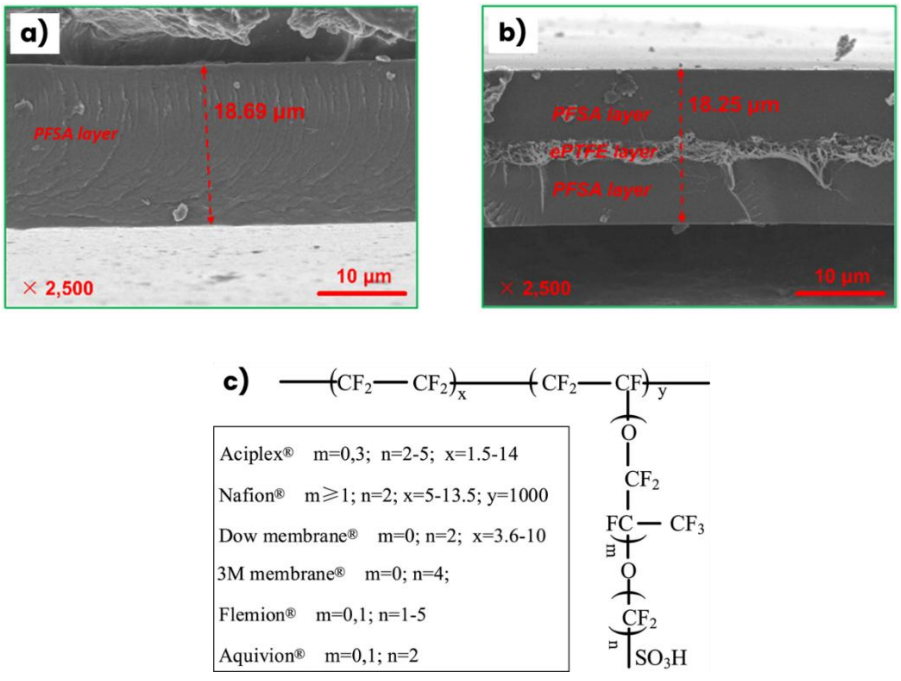


Figure 1.7. Images MEB en coupe pour a) une membrane PFSA et b) une membrane PFSA avec renfort ePTFE, c) Schéma de la structure chimique de différents types de PFSA commerciaux (long ou short side chain). Les figures a) et b) sont tirées de la référence [54] et le schéma c) est tiré de la référence [55]

Les membranes de type PFSA sont classées selon leur masse équivalente (EW, equivalent weight). Le calcul de la masse équivalente est donné par l'équation 1.6. La EW influence fortement les propriétés mécaniques et de transport : par exemple, une diminution de cette masse équivalente détériore les propriétés mécaniques [56], mais affecte positivement la conductivité protonique [57]. De même, la masse équivalente semble avoir un impact sur la durabilité de la membrane PEM [58].

$$EW = \frac{Masse\ de\ ionomère\ sec}{Nombre\ de\ moles\ de\ SO_3^-} \qquad (1.6)$$

Deux mécanismes principaux de conduction des protons dans la membrane sont proposés dans la littérature [59]. Le premier est le mécanisme de transport de type Grotthuss se déroulant lorsque la membrane est fortement hydratée avec un transport de protons d'un groupe acide sulfonique à l'autre. Le deuxième est un mécanisme de transport véhiculaire avec passage d'ions hydronium à travers les domaines remplis d'eau de la membrane.

1.2.2.2 Couches actives et électrodes (CA)

Les couches actives sont les couches fonctionnelles de 2 à 20 µm d'épaisseur où ont lieu les réactions d'ORR côté cathodique et d'HOR côté anodique : elles jouent le rôle d'électrodes, séparées par la membrane PEM (cf. figure 1.4). Avec cette dernière, elles forment l'AME (assemblage membrane électrode), cœur du fonctionnement électrochimique d'une cellule PEMFC. Les couches actives ont donc un impact majeur sur les performances et la durabilité d'une cellule.

- **Composition des couches actives (CA)**

Les couches actives sont composées d'un catalyseur (majoritairement des nanoparticules de Pt ou bien appartenant au groupe des métaux PGM (platinum group metal) supportés sur carbone) qui permet d'activer les réactions électrochimiques, imprégné d'un ionomère pour assurer le transport protonique et jouant également le rôle de liant dans les électrodes. Ces couches actives possèdent une structure poreuse afin d'acheminer les réactifs et permettre la diffusion des gaz et d'évacuer les produits tel que l'eau pour éviter le phénomène de « noyage » de l'électrode [60], [61] . Elles doivent donc permettent la conduction des protons et des gaz jusqu'aux sites actifs du catalyseur et assurer la conduction des électrons pour le transfert électronique des réactions.

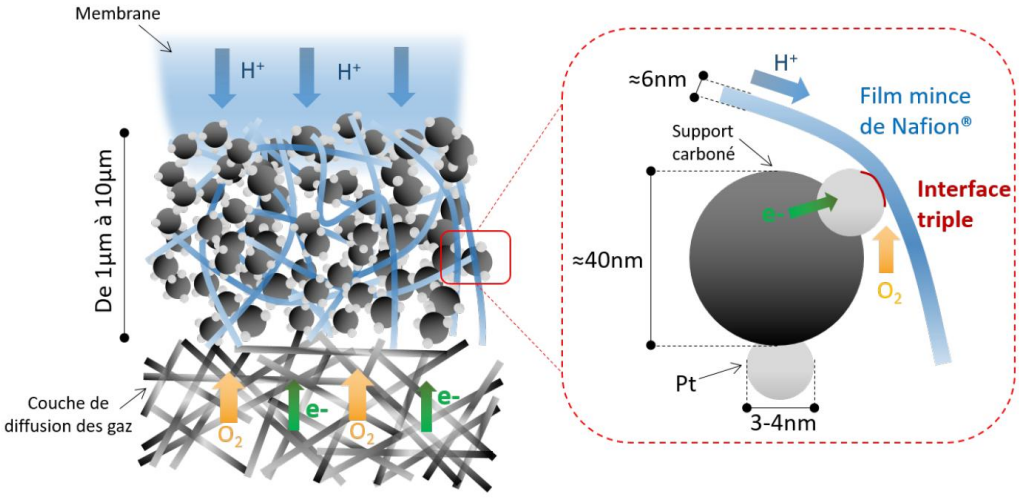


Figure 1.8. Schéma de la structure d'une couche active cathodique (à gauche) et schématisation du fonctionnement d'une interface triphasique (acheminement des protons, de l'oxygène et des électrons). Figure tirée de la thèse de Camille Roiron [38]

Cette interface triphasique où se rencontre gaz, protons et électrons (jonction entre support carboné, catalyseur, ionomère) où sont censées se dérouler les réactions électrochimiques est appelée « interface triple » (figure 1.8). En pratique, le concept décrivant une interface triple comme un point de l'espace ou une singularité n'est pas réaliste [62].

La réaction d'ORR ayant une cinétique plus lente que celle de l'HOR, les efforts de recherches se sont principalement concentrés sur l'optimisation de la couche active cathodique [46]. Par ailleurs, c'est pourquoi il est fréquent d'observer un chargement massique en platine par unité de surface plus important côté cathode pour compenser la surtension de l'ORR. Typiquement, on observe des chargements pour la couche active cathodique entre 0,10 - 0,50 $mgPt.cm^{-2}$ tandis que les chargements pour la couche active anodique sont de l'ordre de 0,05 - 0,20 $mgPt.cm^{-2}$. A titre d'exemple, la Toyota Mirai (2020) comptait un chargement en platine à l'anode de 0,05 $mgPt.cm^{-2}$ et à la cathode de 0,32 $mgPt.cm^{-2}$. Une conséquence de cette asymétrie de chargement antre l'anode et la cathode est une épaisseur plus importante de la couche active cathodique en comparaison avec la couche active anodique (de l'ordre de grandeur de la dizaine de µm pour la cathode à seulement quelques µm pour l'anode, bien que cela puisse varier d'un système à l'autre).

- **Formulation des couches actives (CA)**

Les couches actives sont formulées à partir d'encres catalytiques : il s'agit dans la plupart des cas d'une dispersion contenant un catalyseur, un ionomère et un ou plusieurs solvants. Hors choix du catalyseur et du ionomère, certains paramètres de composition d'encres influent directement sur les propriétés structurales des couches actives finales ainsi que sur les performances lors du fonctionnement de l'AME [63], [64]. Il est possible de citer le type et la proportion de solvant, bien que cela soit un paramètre encore discuté dans la littérature [65]. Mais l'un des paramètres majeurs de la composition d'une encre est le ratio ionomère sur carbone I/C qui désigne le rapport de la masse d'ionomère par rapport à la masse de support carboné de catalyseur. Ce ratio est déterminant pour les performances d'un AME et doit être optimisé en fonction du catalyseur utilisé [66]. De même, le moyen de dispersion de l'encre (agitateur à rouleau, broyeur à billes, ultrasons, etc) semble également jouer un rôle sur les propriétés structurales de la couche active [67].

- **Méthodes et procédés de fabrication des couches actives (CA)**

Afin de fabriquer ces couches actives à partir d'une encre catalytique il existe plusieurs procédés de fabrication et dépôt sur substrat couramment utilisé dans la littérature. Parmi les plus connus et utilisés, nous pouvons citer les méthodes d'enduction, spray coating, slot die, etc [68], [69]. Après séchage de l'encre catalytique, il ne reste que l'extrait sec de cette dernière sur le substrat.

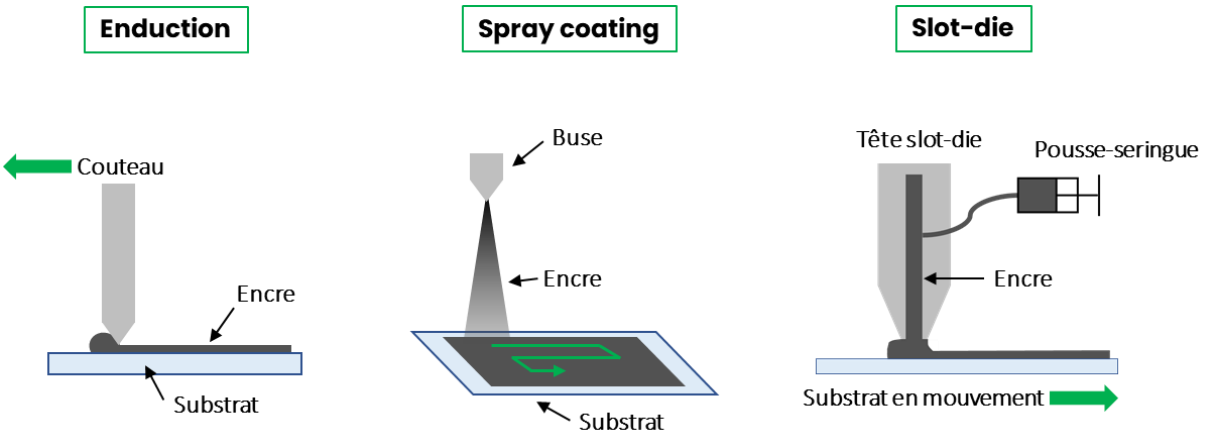


Figure 1.9. Schémas et principes des différentes méthodes de dépôt d'encre sur substrat.

La figure 1.9 schématise les principes de l'enduction, du spray coating, et du slot die. L'enduction permet de venir étaler l'encre grâce à un couteau de hauteur réglable sur substrat. La méthode slot die suit le même procédé que l'enduction mais à travers une fente et permet un apport d'encre continu à travers la tête de slot-die tandis que le substrat est en mouvement. Le spray coating consiste en la pulvérisation d'une encre catalytique (diluée pour être pulvérisée) sur substrat.

- **Fabrication de l'assemblage membrane électrodes (AME)**

Après avoir obtenu les couches actives sur substrat et afin de fabriquer un AME à partir d'une membrane PEM, il existe plusieurs procédés d'assemblages. Les plus couramment mis en place sont les procédés de CCB (catalyst coated backing) et CCM (catalyst coated membrane), avec deux variantes pour cette dernière. Ces procédés sont schématisés sur la figure 1.10.

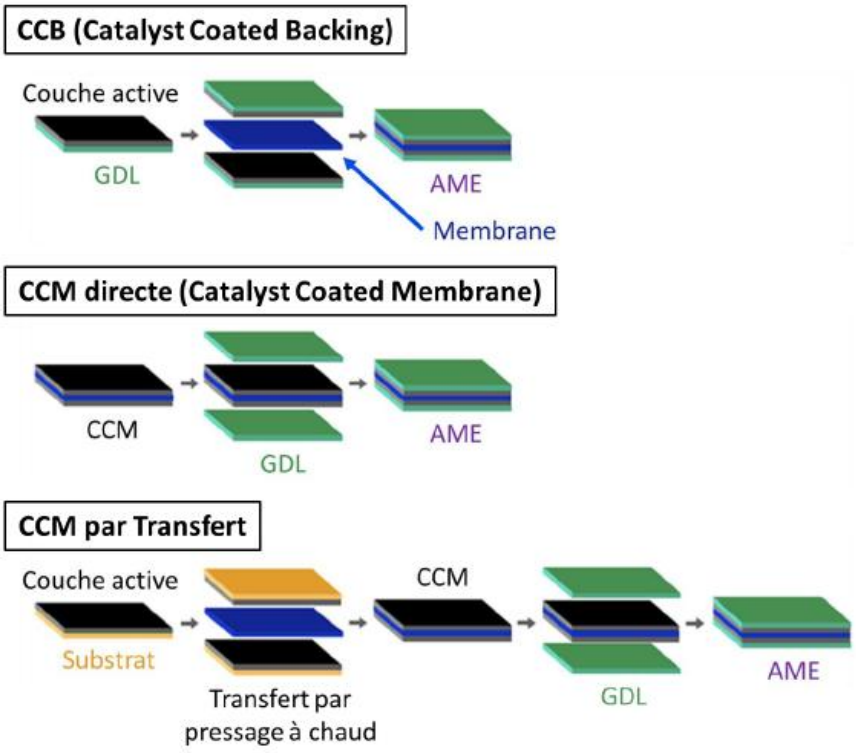


Figure 1.10. Principes des différentes voies d'assemblages des couches actives et membrane PEM pour aboutir à un AME (assemblage membrane électrode). Figure tirée de la référence [70]

La méthode CCB consiste à déposer la couche active sur la GDL (gas diffusion layer) pour former une GDE (gas diffusion electrode). A partir de deux GDE et une membrane PEM, il est possible de former un AME par pressage à chaud. Cette méthode présente le désavantage de déposer l'encre catalytique sur un substrat poreux (la GDL), et par conséquent, d'obtenir après séchage de l'encre une épaisseur de couche active hétérogène.

Pour la méthode CCM directe, le dépôt de l'encre catalytique (pour former la couche active après séchage) s'effectue sur la membrane PEM. Le principal désavantage de cette méthode est dû à la stabilité de la membrane lors du dépôt de l'encre catalytique. En effet, la membrane (composée de PFSA) est sensible à l'humidité et aux solvants [71] : elle va donc gonfler au contact de ces derniers, et lors du séchage, la couche active peut alors présenter des déformations importantes, voir des craquelures [72]. Les GDL sont ensuite placées de part et d'autre de l'AME ainsi fabriqué avec si nécessaire une étape de pressage à chaud.

Une variante est de procéder par transfert à chaud (« decal transfer »), où on dépose dans un premier temps la couche active sur un substrat inerte, qu'on vient ensuite presser à chaud sur la membrane. Le substrat généralement utilisé est du PTFE. Les GDL sont ensuite placées de part et d'autre de l'AME ainsi fabriqué avec si nécessaire une étape de pressage à chaud. Cette méthode produit des couches actives homogènes et n'altère que très peu les propriétés de la membrane PEM. De meilleures performances semblent atteignables par « decal transfer » CCM que par CCM directe [72]. Néanmoins, le désavantage principal de cette méthode est l'ajout d'une étape supplémentaire par rapport aux deux méthodes précédentes.

Les procédés de formulation, fabrication des couches actives et d'assemblages pour fabriquer les AME impactent directement la structure des couches actives et par conséquent, des performances en cellule [73]. Un procédé mal contrôlé peut conduire à la formation de fissures dans la couche active, des agglomérats d'ionomère ou catalyseur, des épaisseurs de couches non homogènes, des structures poreuses de l'électrode inadaptées à la diffusion des et produits lors du fonctionnement de la cellule [66].

1.2.2.3 Rôle du ionomère dans les couches actives

Dans une électrode de pile à combustible PEMFC, l'ionomère remplit des fonctions cruciales, notamment en assurant la conduction des protons jusqu'aux sites catalytiques actifs, en facilitant l'évacuation de l'eau produite et en jouant le rôle de liant mécanique. Sa structure macrom se compose d'un squelette hydrophobe auquel sont greffées des chaînes latérales hydrophiles terminées par des groupes sulfoniques, formant ainsi un réseau de conduction ionique pour les protons et l'eau (cf. figure 1.7-c). Les dispersions contenant des PFSA type Nafion® (structure en chaîne longue, LSC), suivi de l'Aquivion® (structure en chaîne courte, SSC) pour fabriquer des encres catalytiques constituent des références couramment utilisées dans la littérature [74]. Le développement d'ionomères non-fluorés (type Pemion®) fait également l'objet de recherche depuis quelques années [75].

La masse équivalente (EW) définie pour rappel (cf. équation 1.6) comme le rapport entre la masse du polymère sec et le nombre de moles de groupes sulfonates (SO_3^-), est inversement proportionnelle à la capacité d'échange ionique (IEC). Ainsi, une faible EW correspond à des chaînes latérales plus courtes et une plus grande absorption d'eau. L'utilisation de l'Aquivion® semblent alors plus adapté par rapport au Nafion® pour les utilisations/applications à faible humidité relative [76]. L'ionomère est généralement réparti sous forme de film mince ou d'agrégats autour des sites catalytiques actifs et du support carboné dans les couches actives [77], [78], [79].

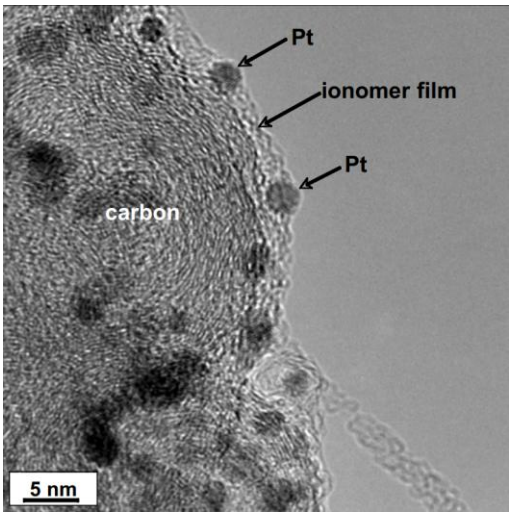


Figure 1.11. Image réalisée au MET présentant un catalyseur recouvert d'un film mince de ionomère, constituant l'interface triple détaillée précédemment. L'image est tirée de la source [77]

Le ratio massique d'ionomère avec le support carboné, appelé I/C, influence directement les performances de l'électrode. Un excès d'ionomère limite le transport de matière (gaz et eau) dans la couche active, tandis qu'une quantité insuffisante nuit à la cohésion mécanique et à la conductivité protonique. Ce ratio I/C doit donc être soigneusement optimisé en fonction des caractéristiques du support, telles que sa porosité et sa chimie de surface [66], [80].

1.2.2.4 Composition et rôle du catalyseur dans les couches actives

Le catalyseur constitue un composant central dans les couches actives des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC), car il active les réactions électrochimiques d'ORR et d'HOR essentielles à leur fonctionnement. Les performances, la durabilité ainsi que le coût global du système sont étroitement liés à la nature et à l'efficacité de ce composant [36], [81].

Les différentes voies de synthèses qui permettent d'obtenir un catalyseur de type Pt/C pour application PEMFC sera réalisée au début du Chapitre 2. De même, la description des mécanismes réactionnels interviendra également à ce moment-là et ne fait pas l'objet du Chapitre 1.

Historiquement, les catalyseurs utilisés dans les PEMFC sont majoritairement à base de platine (Pt), un métal noble démontrant une excellente activité catalytique et une bonne stabilité dans les environnements acides et corrosifs [82]. La courbe en volcan figure 1.12 montre l'évolution de l'activité électrochimique de plusieurs métaux et alliages de métaux en fonction de l'enthalpie d'adsorption d'hydrogène.

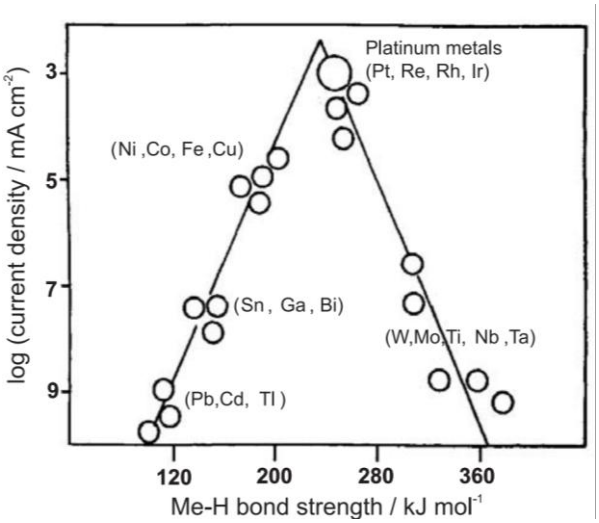


Figure 1.12. Densité de courant de différents éléments en fonction de l'enthalpie d'adsorption de l'hydrogène [49]

Les matériaux issus du groupe des platinoïdes (PGM) affichent une très bonne efficacité (densité de courant d'échange la plus élevé). Ces métaux sont en quantité disponible limitée sur la planète : par exemple les réserves mondiales en platine (considéré comme métal rare et classé comme critique par l'OTAN (« Organisation du traité de l'Atlantique nord »)) sont estimées à environ 70 000 tonnes en 2023, dont près de 89 % localisés en Afrique du Sud [83]. Il faut aussi savoir que la majorité du coût d'un stack provient du catalyseur présent dans les couches actives (près de 40 % du coût global) [81]. Le prix du platine s'élevait à 42 000 €/kg et celui de l'or à 106 000 €/kg début Septembre 2025, selon la LBMA (« London Bullion Market Association »). De plus, la présence de platine non directement impliqué dans les réactions électrochimiques constitue une masse inactive qui augmente le coût sans améliorer les performances d'une couche active. Par conséquent, il est nécessaire d'optimiser son utilisation et son activité électrochimique massique ou surfacique.

L'un des enjeux majeurs dans le développement des PEMFC est donc la réduction de la teneur en platine des électrodes ainsi que l'augmentation de son activité et de sa durabilité en raison de son coût élevé, de sa rareté et de son impact environnemental. À cette fin, plusieurs stratégies sont explorées, en voici un bref aperçu :

- Réduction du chargement en Pt dans les couches actives [84]. La réduction du chargement massique en platine du catalyseur permet de répondre directement à ce besoin mais ne permet pas de répondre aux applications nécessitant de grande puissance.
- Amélioration de l'utilisation du Pt via un contrôle précis des tailles de particules et de la distance-inter particules [85]
- Développement de catalyseurs à base d'alliage de platine : Divers alliages bimétalliques, trimétalliques à base de platine et de métaux de transition (Pt-M avec M = Co, Fe, Ni, Cu, etc.) ont permis de diminuer la masse de platine incorporée dans le catalyseur pour une activité électrochimique équivalente au platine pur, voir supérieure pour certains alliages [86], [87], [88], [89]. Cependant, les alliages Pt-M présentent une stabilité amoindrie par rapport au platine pur, les métaux de transition s'oxydant dans les conditions de fonctionnement de la PEMFC et pouvant polluer la membrane PEM ainsi que le ionomère de la couche active [90].

- Contrôle de la structure des sites actifs de platine : une autre voie explorée est la « nanostructuration » des particules du catalyseur : plusieurs équipes ont développé des architectures « core-shell » (cœur-coquille) avec des alliages Pt-M ou encore « hollow » (nanoparticules creuses) visant à optimiser la surface et la masse de platine du catalyseur disponible pour les réactions électrochimiques [91], [92].

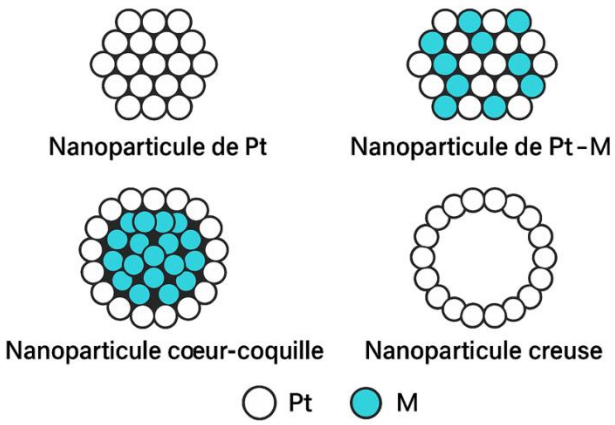


Figure 1.13. Schéma de différentes stratégies de structuration des particules de catalyseur explorées dans la littérature [91], [92].

D'autres travaux se sont également penchés sur le développement de méthodes pour optimiser les plans cristallins des nanoparticules de catalyseurs en formant des particules non-sphériques (type tétraédriques, octaédriques, etc) [93], [94]. Néanmoins, la structure de ces sites actifs se dégrade également au cours du fonctionnement de la pile, menant à une perte des gains initiaux en performance [92], [95]. C'est pourquoi les nanoparticules de catalyseurs sphériques représentent finalement un compromis optimal entre surface spécifique, massique et stabilité structurale pour améliorer la durabilité d'un catalyseur de PEMFC. Un compromis entre les performances et la durabilité des nanoparticules de Pt est donné pour un diamètre de ces dernières d'environ 2 à 4 nm [96], [97].

- Développement de catalyseurs exempts de métaux du groupe du platine (appelés « PGM-free catalysts ») [98], [99], [100]. Cependant, la stabilité ainsi que les performances délivrées par ces derniers doivent être améliorées [101].

Enfin, il est important de souligner que l'efficacité globale des réactions électrochimiques dépend non seulement des propriétés intrinsèques du catalyseur, mais aussi des interfaces formées dans la couche active entre le catalyseur, l'ionomère et le support carboné [80], [102], [103], [104]. L'ingénierie de ces interfaces est donc essentielle pour maximiser les performances et la durabilité en matière de transport de protons, d'électrons et de réactifs.

Le support carboné du catalyseur joue également un rôle fondamental dans la dispersion des nanoparticules et le transport des électrons. Si le carbone de type Vulcan® a longtemps été utilisé comme référence, les développements récents se sont orientés vers des supports à surface active élevée tels que les carbones à haute surface spécifique [105]. Ces supports permettent une meilleure répartition du Pt car possédant une possibilité de sites d'ancrage plus larges pour ce dernier et sont bons conducteurs électroniques. Kobayashi et al. ont montré qu'un optimum entre durabilité et

performance d'un catalyseur avec un support carboné « haute surface spécifique » est atteint pour un chargement massique à 40 wt%Pt [106].

1.2.2.5 Support carboné

Le matériau le plus couramment utilisé en tant que support de catalyseur pour l'application PEMFC est le carbone. Il présente de nombreux avantages : peu coûteux et abondant, offre une grande variété de structure et de chimie, une bonne stabilité chimique en milieu acide ou basique, ainsi qu'une excellente conductivité électrique. Cela en fait alors un matériau de choix pour le développement de catalyseurs efficaces, abordables et durables pour les applications PEMFC.

Le support carboné joue un rôle fondamental dans les catalyseurs utilisés pour les électrodes, en assurant à la fois la stabilisation et l'ancrage des nanoparticules de platine (Pt), ainsi que la conduction électronique au sein de la couche active. Le support carboné du catalyseur interagit également avec l'ionomère (adsorption à la surface du catalyseur) [84], [107]. La taille et la morphologie des particules de carbone influencent directement, avec le procédé de fabrication, sur la porosité et la structure de l'électrode [66]. De plus, dans le cas de carbones poreux, la porosité intrinsèque du support carboné peut significativement contribuer à la porosité totale de la couche active, influençant ainsi le transport de matière et impactant la diffusion des gaz, ainsi que les performances électrochimiques [108], [109].

La majorité des supports carbonés utilisés aujourd'hui dans la fabrication de catalyseur sont des noirs de carbone. Il existe plusieurs types et voies de fabrication de ces noirs de carbone, qui déterminent a posteriori les propriétés physico-chimiques de ces derniers [110], [111]. En voici quelques exemples :

- Les « noirs de fourneau » ou « furnace blacks » sont des produits issus d'une décomposition thermo-oxydante (combustion incomplète) d'un gaz (gaz naturel) ou d'huiles aromatiques. Les « noirs au tunnel » ou « channel blacks » suivent également un procédé similaire par décomposition thermo-oxydante de gaz naturel. Quant aux « noirs de lampe » (« lamp blacks »), ils sont issus d'une combustion incomplète d'hydrocarbures de goudron.
- Les « noirs d'acétylène » (« acetylene blacks ») et « noirs thermiques » (« thermal blacks ») sont respectivement issus d'une décomposition thermique de d'acétylène ou de gaz naturel.

Parmi les noirs de carbone majoritairement employés dans la synthèse de catalyseurs, les « noirs de fourneau » comme les grades Vulcan® et Ketjen Black® font office d'état de l'art en tant que support de catalyseur pour applications PEMFC. Le Tableau 1.2 récapitule les propriétés structurales de quelques supports carbonés présents dans la littérature :

Tableau 1.2. Récapitulatif des différentes propriétés morphologiques des quelques grades de carbone utilisés pour les applications PEMFC dans la littérature. Les ordres de grandeurs présentés sont tirés des références [111], [112], [113], [114]

			Propriétés morphologiques				
Nom commercial	**Fournisseur**	**Méthode de synthèse**	**Diamètre des particules primaires (nm)**	**Surface spécifique BET ($m^2.g^{-1}$)**	**Diamètre moyen des pores (nm)**	**Volume poreux total ($cm^3.g^{-1}$)**	**Volume microporeux ($cm^3.g^{-1}$)**
Denka Black	Denkikagaku kogyo	Noir d'acétylène	40	60	15	0,2	0,00
Vulcan XC-72	Cabot	Noir de four	30	250	15	0,6	0,04
Black Pearls 2000	Cabot	Noir de four	10 - 20	1500	20	2,6	0,21
Ketjen Black EC-300	AkzoNobel	Noir de four	30 - 40	800	10	1,0	0,08
Ketjen Black EC-600JD	AkzoNobel	Noir de four	30 - 40	1300	10	2,4	0,04
Cnovel MH-18	Toyo Tanso	Hard-template	2000	1350	5	1,5	-

Les noirs de carbone possèdent une structure particulière. Il est possible de distinguer des particules sphériques de carbone « primaire » (arrangement de clusters de graphites), d'un diamètre compris entre 20 nm et 70 nm, arrangées en agrégats ou chapelets par interaction de Van der Waals pouvant atteindre des tailles allant jusqu'au µm de longueur. Ces chapelets peuvent s'agréger en de plus grands agglomérats (qui peuvent atteindre des tailles de l'ordre du µm). La figure 1.14 schématise la structure d'un support carboné de catalyseur de type Ketjen Black® (EC-300).

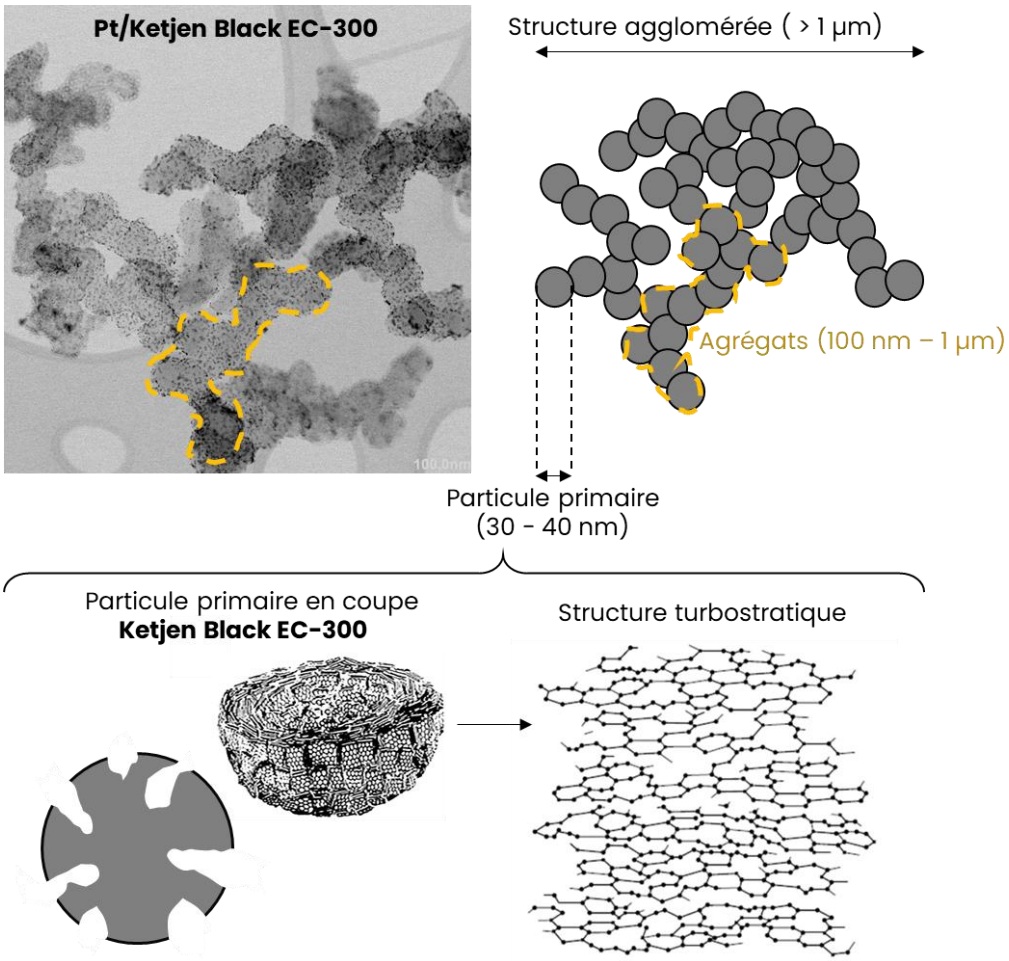


Figure 1.14. Schéma de la structure d'un support carboné de catalyseur Pt/C type Ketjen Black® (ici, il s'agit du grade EC-300). Les particules de carbones primaires sont arrangées sous forme d'agrégats. Dans le cas du EC-300, la structure interne des particules primaire est poreuse. Les noirs de carbone possèdent un faible degré d'organisation de la structure cristallographique : ils sont dits « turbostratique ».

Les noirs de carbone ont une structure « turbostratique » : au lieu de présenter une structure hexagonale parfaitement arrangée comme les feuillets graphitiques, ils possèdent un ordre structurel qui se situe entre celui de la phase du carbone amorphe et celui de la phase du graphite cristallin (l'empilement des feuillets de graphène comporte des défauts). Les particules primaires de carbone ont une structure en « cristallites concentriques », avec une enveloppe externe plus ordonnée entourant un cœur central désordonné. Le noyau est constitué de petites cristallites imparfaites ou de carbone amorphe, tandis que la couche externe présente des cristallites plus grandes et mieux ordonnées. Cette organisation favorise la formation de particules de carbone primaire creuses sous certains traitements chimiques ou thermiques (cf. tableau 1.2 et description des noirs de carbone ci-dessus).

Dans le cadre de l'application PEMFC, d'autres supports carbonés pour catalyseurs ont été développés tel que les nanotubes, graphites, aérogels/xérogels/cryogels de carbones, etc [98], [115], [116], [117]. D'autres méthodes de production et voies de synthèses sont utilisées comme le « hard-templating » et le « soft-templating » pour obtenir des carbones poreux.

La méthode du « hard template » consiste à utiliser un matériau inorganique solide (comme de la silice poreuse) comme moule rigide sacrificiel. Les pores de ce moule sont remplis d'un précurseur de

carbone (type furfuryle, résine phénol-formaldéhyde, etc.), qui est ensuite pyrolysé pour former du carbone solide. Le moule sacrificiel est ensuite éliminé chimiquement révélant une structure poreuse ordonnée. Cette méthode permet un excellent contrôle de la porosité finale du matériau carboné, mais elle est complexe, longue, très coûteuse et implique des réactifs corrosifs (utilisation d'acide fluorhydrique notamment). Elle est utilisée pour obtenir des matériaux de type OMC (« ordered mesoporous carbon ») comme le CMK-3 (issu d'un moule sacrificiel KIT-6) qui sont visibles dans la littérature [108]. Le CNovel, un autre grade de carbone produit par cette voie de synthèse (moule sacrificiel en MgO), est couramment utilisé par les équipes de recherche japonaises : Daimon et al. ont montré que le catalyseur Pt/C basé sur le CNovel MH18 présentait de meilleures performances initiales et conservait une plus haute densité de courant à 0,6 V que celui avec du EC-600JD après 1000 cycles d'AST ciblant la corrosion du carbone (diminution de 3 $A.cm^{-2}$ à 0,12 $A.cm^{-2}$ contre 1,84 $A.cm^{-2}$ à 0,04 $A.cm^{-2}$) [112]. Plus récemment, Zeng et al. (Fraunhofer) ont aussi développé des carbones « MPNC » (mesoporous N-doped carbon) avec des propriétés prometteuses pour support de catalyseur issus du hard-templating : le Pt/MPNC présente une activité massique du Pt de 5,45 $A.mg_{Pt}^{-1}$ contre 1,28 $A.mg_{Pt}^{-1}$ pour leur référence Pt/C [118].

La méthode du Soft Template repose sur l'utilisation de molécules organiques auto-assemblées (tensioactifs comme le Pluronic® F127 par exemple) qui forment des structures micellaires servant de moule temporaire. Un précurseur de carbone est ensuite ajouté et polymérisé autour de ces structures. Lors de la pyrolyse, le moule se décompose naturellement, sans qu'il soit nécessaire de l'éliminer chimiquement. Cette approche est plus simple, économique, adaptée à la production à grande échelle, et offre la possibilité de diminuer l'impact environnemental du procédé en utilisant des précurseurs issus de la biomasse. En revanche, elle offre moins de contrôle sur l'ordre et la régularité des pores, et les résultats peuvent être moins reproductibles que ceux obtenus par la méthode Hard Template. Castro-Gutiérrez et al. ont utilisé cette voie pour fabriquer des « OMC » et « DMC » (ordered mesoporous carbons et disordered mesoporous carbons) à partir de tannin présentant des propriétés intéressantes pour application en tant que support carboné de catalyseur pour PEMFC [119].

De même, il existe de nombreuses études qui ont portées sur le remplacement du carbone par d'autres matériaux en tant que supports de catalyseurs. La thèse se focalisant uniquement sur les matériaux carbonés, ces aspects ne seront pas détaillés en profondeur. Le lecteur peut se référer à la revue réalisée par Sharma et Pollet pour approfondir cette section [115].

1.2.2.6 Couche de diffusion des gaz (GDL)

La couche de diffusion des gaz (Gas Diffusion Layer, GDL), généralement constituée de deux sous-couches – une partie macroporeuse et une couche microporeuse (Microporous Layer, MPL) – joue un rôle clé dans le fonctionnement d'une cellule de PEMFC. Elle assure le contact électrique entre la couche active et les plaques bipolaires (collecteurs de courant), tout en renforçant mécaniquement l'assemblage membrane-électrode (AME). Son architecture poreuse permet une distribution homogène des gaz réactifs vers la couche active, facilite l'évacuation de l'eau produite lors des réactions électrochimiques et évite ainsi le noyage de l'électrode, garantissant un fonctionnement optimal. Plusieurs paramètres structuraux et physico-chimiques de la GDL influencent les performances de la cellule : épaisseur, porosité, conductivité électrique, perméabilité aux gaz, énergie de surface, hydrophobicité et capacité de gestion thermique. La partie macroporeuse est généralement constituée d'un feutre de fibres de carbone, souvent traité de manière hydrophobe afin

de faciliter l'évacuation de l'eau. Quant à la MPL, elle est composée de particules de carbone mélangées à des matériaux hydrophobes, tels que le PTFE, afin d'améliorer la gestion de l'eau à l'interface avec la couche active. Ce gradient de porosité entre la MPL et la couche macroporeuse contribue de manière significative à la régulation des flux d'eau et de gaz, améliorant ainsi la stabilité et les performances globales de la cellule.

1.3 Mécanismes de dégradation des AME et vieillissement

Lors de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) à la cathode des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC), le catalyseur subit une dégradation progressive, limitant ainsi la durabilité et la performance à long terme du système. Cette section détaille ces mécanismes qui conduisent à une baisse de la durabilité des performances au cours du temps.

1.3.1 Dégradation du catalyseur : vieillissement des nanoparticules de Pt et pollution des sites actifs

Plusieurs mécanismes de dégradation interviennent au niveau du catalyseur et altèrent progressivement les sites actifs à base de platine (ou PGM), ce qui mène à une réduction de la surface spécifique électrochimiquement active disponible à l'ORR. La figure 1.15 schématise l'ensemble de ces mécanismes :

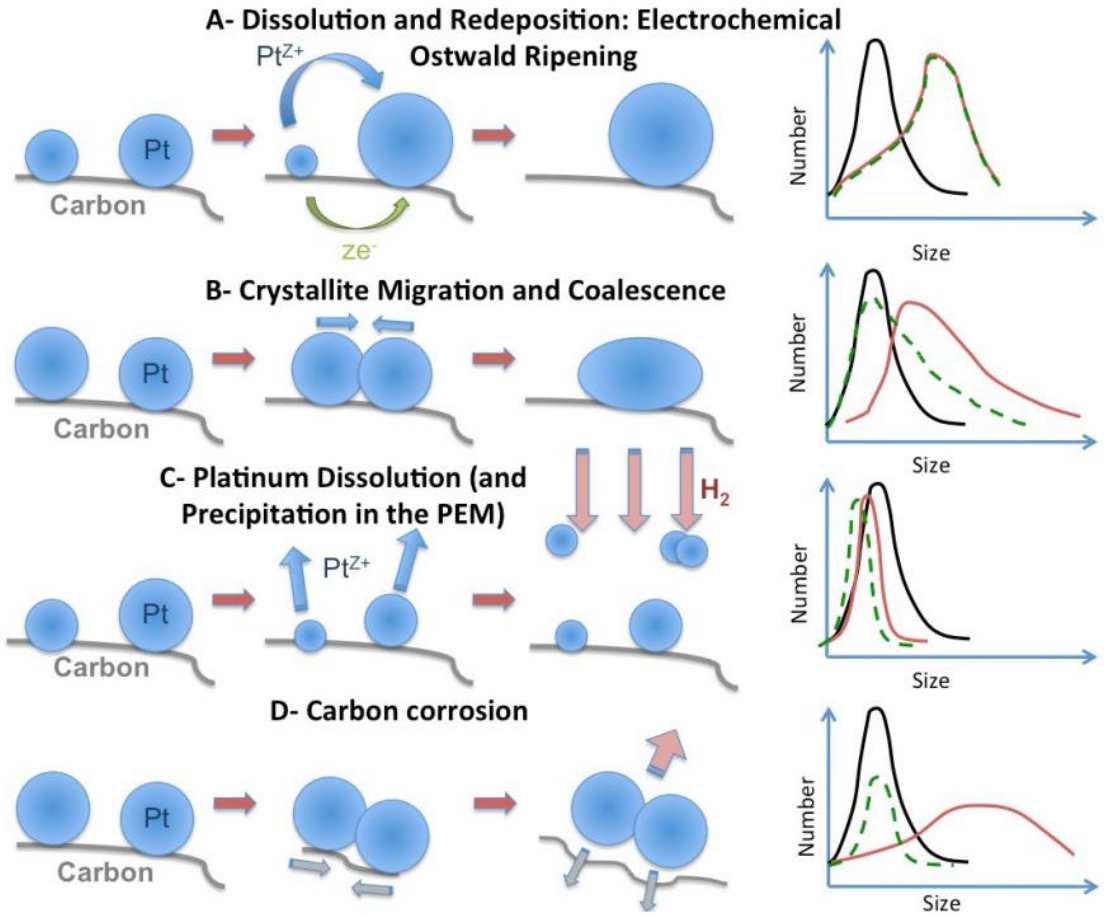


Figure 1.15. Schéma des principaux mécanismes de dégradation des nanoparticules de platine supportées par du carbone dans les piles à combustible basse température. Les graphiques de droite représentent l'évolution des histogrammes de distributions des tailles de particules de Pt avant (noir) et après le mécanisme de dégradation associé (en pointillés = particules rondes) et à la méthode des marqueurs (en rouge = particules rondes + ovales + agglomérées) [120].

La dissolution des nanoparticules de platine dépend fortement des conditions expérimentales, telles que la taille des particules, la température, le pH, l'atmosphère réactive, et le potentiel appliqué. Ce phénomène se manifeste principalement à des potentiels intermédiaires (entre 0,7 V et 1,1 V/SHE), alors qu'en dessous de 0,7 V, la forme stable du Pt est métallique. Le platine dissous (sous forme d'ions Pt^{2+}) peut ensuite se réduire sur d'autres nanoparticules via un processus de maturation d'Ostwald, ou migrer et précipiter dans l'ionomère ou la membrane, en raison du gradient de potentiel et du croisement des gaz (crossover).

$$Pt \rightarrow Pt^{2+} + 2e^- \qquad E° = 1{,}19 + 0{,}029.\log[Pt^{2+}] \qquad (1.7)$$

$$Pt + H_2O \rightarrow PtO + 2H^+ + 2e^- \qquad E° = 0{,}98 - 0{,}059pH \qquad (1.8)$$

En complément de la dissolution classique, un mécanisme proposé par Rinaldo et al. décrit des étapes intermédiaires incluant la formation d'oxydes de Pt (PtO, PtO_2, PtOH et $Pt(OH)_2$) suivie de leur transformation en ions Pt^{2+} ou $Pt(OH)_3^+$ [121].

Le processus de maturation d'Ostwald, qui accompagne la dissolution, conduit à la redéposition du platine dissous provenant des plus petites nanoparticules sur des particules plus grosses, entraînant une croissance de la taille moyenne des particules. Cette évolution tend à favoriser des morphologies sphériques et homogènes, tout en diminuant la surface spécifique active du catalyseur.

Le phénomène de migration et de coalescence des nanoparticules de platine se produit à des potentiels inférieurs à 0,7 V/NHE, entraînant leur agglomération car cela contribue à réduire l'énergie de surface de ces dernières. Ce processus conduit à une augmentation du diamètre moyen des nanoparticules, à une altération de leur géométrie, et donc à une diminution de la surface spécifique active. Il est d'autant plus prononcé que le chargement en Pt est élevé, que le support carboné offre peu de sites d'ancrage, ou que sa surface spécifique et sa porosité sont faibles.

L'agglomération des particules de platine résulte de la migration des cristallites de Pt à la surface du support carboné. Ce phénomène est accentué dans les catalyseurs Pt/C à fort chargement massique, à surface spécifique équivalente. Par ailleurs, la corrosion du support carboné, décrite dans la partie suivante, constitue un facteur aggravant de cette agglomération.

1.3.2 Dégradation du support carboné

Dans les conditions de fonctionnement d'une cellule de PEMFC, le support carboné du catalyseur n'est pas thermodynamiquement stable et s'oxyde de manière irréversible, en particulier dans la couche active cathodique où a lieu la réaction d'ORR. Dans un premier temps considéré comme négligeable devant les phénomènes de dégradation cités précédemment, il a été montré que la corrosion du carbone pouvait sérieusement endommager la structure du catalyseur, par conséquent de la couche active et de ses performances [122].

Les équations (1.9) et (1.10) décrivent ce phénomène. La corrosion du support carboné entraîne et peut accélérer la dégradation des sites actifs tel que le détachement des nanoparticules de Pt par exemple, ou encore leur agglomération ou leur isolement du réseau « interface triple ». C'est pourquoi le choix du support carboné constitue un enjeu majeur dans l'amélioration de la durabilité de ces matériaux et a fortiori, des couches actives des AME pour les applications PEMFC destinées au transport [123].

$$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad E° = 0{,}207\, V/SHE \qquad (1.9)$$

$$C + H_2O \rightarrow CO + 2H^+ + 2e^- \qquad E° = 0{,}518\, V/SHE \qquad (1.10)$$

Il a été remarqué par Liu et al. que la quantité de CO générée était très inférieure à celle du CO_2, le CO étant probablement catalysé en CO_2 par la présence du platine [124]. L'eau est un facteur de corrosion important dans les couches actives où se trouve le catalyseur et peut favoriser la corrosion du support carboné de ce dernier : Mittermeier et al. ont observé une diminution d'un facteur 3 du taux de corrosion lorsque l'humidité relative de l'électrode passait de 100 %HR à 25 %HR [125].

La corrosion du carbone pour former du CO_2 intervient dès les faibles potentiels. De même, la formation de CO à partir de 0,518 V/SHE devient thermodynamiquement favorable. En pratique, la cinétique de la corrosion du carbone est lente, et n'est observée qu'à partir de 0,9 V/RHE sans présence de catalyseur. La quantité de CO produite est largement inférieure à celle de CO_2, et/ou rapidement catalysée en CO_2.

Un autre mécanisme proposé par Castanheira et al. décrit la corrosion du carbone (équation (1.11) à (1.15)) par la création de défauts dans les domaines amorphes de la structure turbostratique carboné [126]. L'impact du Pt sur le mécanisme de corrosion du carbone est mis plus spécifiquement en avant dans les équations (1.14) et (1.15).

$$C \rightarrow C^+_{(s)} + e^- \qquad (1.11)$$

$$C^+_{(s)} + H_2O \rightarrow CO_{surf} + 2H^+ + e^- \qquad (1.12)$$

$$CO_{surf} + H_2O \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^- \qquad (1.13)$$

$$CO_{surf} + Pt \rightarrow Pt - CO_{ads} \qquad (1.14)$$

$$Pt - CO_{ads} + H_2O \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^- \qquad (1.15)$$

Les domaines amorphes et les défauts cristallins $C_{(s)}^+$ présents en surface de la matrice carbonée sont susceptibles d'être les zones où vont se former préférentiellement des groupements oxydes. Différents groupes oxydes ont été identifiés à la surface des carbones, pouvant dépendre de l'état de dégradation mais aussi pouvant être là nativement (cf. conditions de fabrication des noirs de carbones), tel que les groupes carbonyle, carboxyle, lactone, phénol et quinone [126], [127], [128]. Ces groupes vont par la suite s'oxyder en CO_2. En particulier, les groupes quinone et hydroquinone sont électrochimiquement actifs (cf. équation (1.16)), entre des potentiels de 0,5 V/RHE et 0,8 V/RHE [126] :

$$C = O_{(s)} + H^+ + e^- \leftrightarrow C - OH_{(s)} \qquad (1.16)$$

La présence du Pt sur le support carboné catalyse la corrosion de ce dernier : elle est détectée en pratique pour des potentiels de l'ordre de 0,6 V/RHE (cf. équations (1.14) et (1.15)) [123]. Stevens et al. ont montré que pour des catalyseurs Pt/C avec un chargement massique en Pt de plus de 20wt%Pt

(cf. Figure 1.16-c), le taux de corrosion du carbone pouvait être multiplié par près de 8 fois au bout de 400 heures pour un potentiel de fonctionnement à 1,2 V et à 195 °C [129].

La catalyse de la corrosion du carbone par le platine est fortement liée au potentiel de fonctionnement de la cellule. A partir de 0,7 V/RHE, la surface des sites actifs de Pt est passivée avec des groupes de surface hydroxyle. Ces derniers réagissent avec les groupes oxydes pour former du dioxyde de carbone suivant les équations (1.17) et (1.18) :

$$Pt + H_2O \rightarrow Pt - OH_{ads} + H^+ + e^- \quad (1.17)$$

$$CO_{ads} + Pt - OH_{ads} \rightarrow Pt + CO_2 + H^+ + e^- \quad (1.18)$$

Les groupes hydroxyles présents en surface du Pt peuvent également réagir avec le CO adsorbé sur les sites actifs de Pt suivant le mécanisme détaillé équation (1.19), pour des potentiels supérieurs à 0,55 V/RHE :

$$Pt - OH_{ads} + Pt - CO_{ads} \rightarrow Pt_2 + CO_2 + H^+ + e^- \quad (1.19)$$

À faible potentiel de travail, la réduction de l'oxygène (ORR) peut produire en parallèle de l'eau et du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) [44], [130]. Ce composé est dangereux pour la membrane et l'ionomère, surtout en présence de cations métalliques (comme Fe^{2+} pouvant provenir d'autres composants de l'AME comme le catalyseur), car il peut entraîner leur dégradation ainsi que celle du carbone [131] :

$$C + H_2O_2 \rightarrow CO_{surf} + H_2O \quad (1.20)$$

$$CO_{surf} + H_2O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (1.21)$$

De manière générale, le potentiel de travail est l'un des facteurs influant sur la dégradation du support carboné. Des études ont été menées sur l'influence et le type de cyclage en potentiel sur la corrosion du carbone : Castanheira et al. ont montré que pour des potentiels supérieurs à 1,0 V/RHE (conditions en potentiel de circuit ouvert, les cycles de démarrage/arrêt), les domaines graphitiques et amorphes sont fortement oxydés [126].

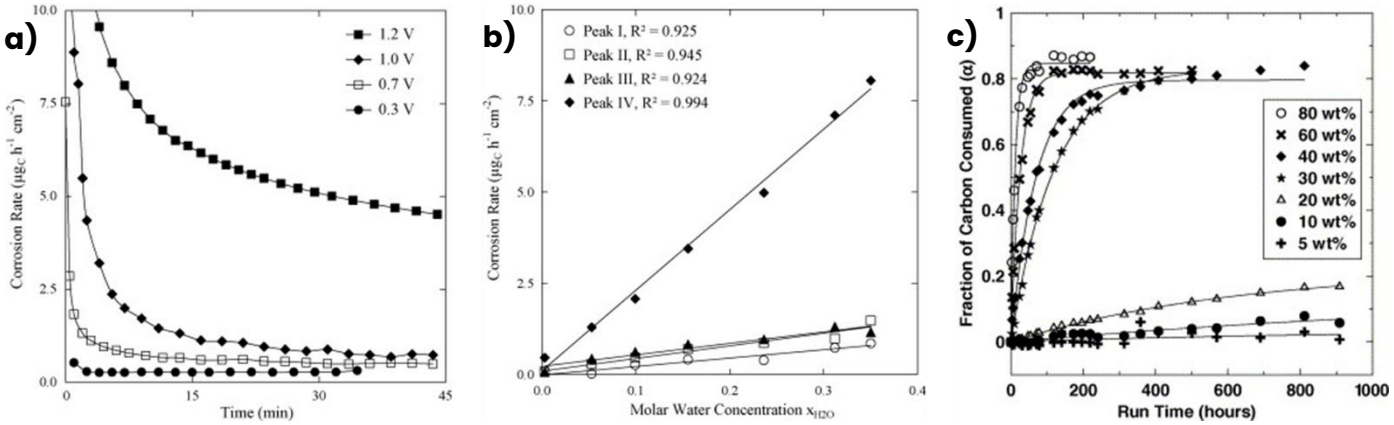


Figure 1.16. Impact de différents paramètres sur la corrosion du carbone : a) Taux de corrosion pour différents potentiels de travail constants, b) taux de corrosion du carbone en fonction de la concentration molaire en eau, c) catalyseur avec différent chargement massique de platine à 195 °C [123], [129].

D'autres facteurs favorisent la corrosion du carbone (cf. figure 1.16), tel que la température de la cellule (dépendance semblant suivre une loi d'Arrhenius) [123], l'humidité relative [125] ou encore l'atmosphère [132], ou bien les caractéristiques intrinsèques du carbone (chimie de surface, affinité avec l'eau et composant de la couche active, structure cristallographique plus ou moins ordonnée, etc).

Le phénomène de « courant inverse » est un mécanisme parasite et destructeur (engendre la corrosion du carbone dans la couche active cathodique) qui survient lorsqu'une partie de la pile (côté anode) est appauvrie en hydrogène [133]. Ce phénomène se produit notamment après un arrêt de la pile, durant lequel de l'oxygène peut diffuser jusqu'à l'anode. Cela rend les applications automobiles particulièrement vulnérables à ce type de dégradation, en raison de la fréquence élevée des phases de démarrage et d'arrêt. La figure 1.17 schématise les réactions se déroulant lors du phénomène de courant inverse :

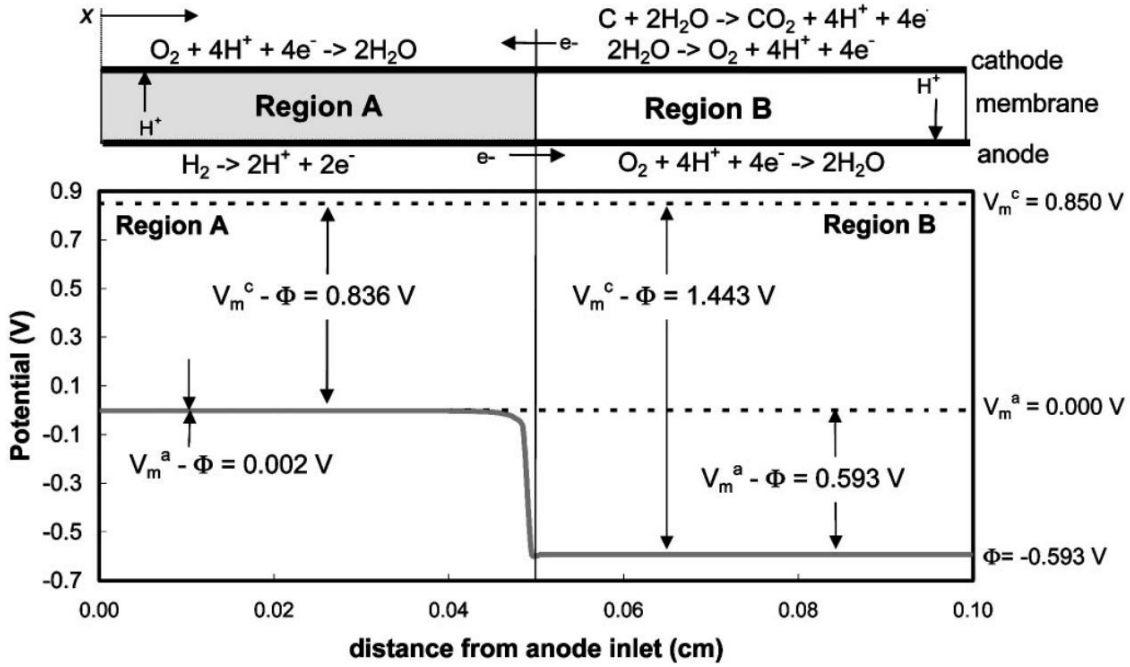


Figure 1.17. Schéma des mécanismes impliqués lors du phénomène de courant inverse. Tirée de la référence [133].

Ce phénomène conduit à la formation de quatre zones distinctes dans la pile (deux à l'anode, deux à la cathode), chacune associée à une réaction électrochimique spécifique. Lorsque la couche active anodique est exposée à l'air, des réactions d'oxydation de l'hydrogène (dans la région A) et de réduction de l'oxygène (dans la région B) ont lieu et se déplacent avec le front d'air au démarrage. Grâce à la bonne conductivité électronique du support, les électrons produits en région A sont facilement transférés vers la région B, où se poursuit la réaction de réduction de l'oxygène (ORR, équation (1.3)). Cette réaction entraîne une baisse locale du potentiel de l'électrolyte (Φ) en région B, ce qui réduit la différence de potentiel entre l'anode et l'électrolyte (V_m^a – Φ). En parallèle, cette chute de Φ augmente le potentiel interfacial cathode-électrolyte (V_m^c – Φ) (Reiser et al. ont montré que cela pouvait atteindre 1,44 V). Des réactions indésirables comme l'oxydation du carbone (équation (1.9)) et de l'eau peuvent se produire dans la région B de la cathode. D'un point de vue thermodynamique, l'oxydation du carbone est favorable, ce qui contribue à la dégradation de la couche active cathodique [133], [134].

La dégradation du support carboné de catalyseur par corrosion peut conduire à une diminution de l'épaisseur des couches actives et à terme, un effondrement de la structure poreuse qui était bénéfique à la diffusion des gaz et au transport de matière : Daimon et al. remarque une réduction de l'épaisseur de la couche active composée avec du Pt/EC600J de 57 % après AST (« Accelerated stress test », protocole de test de vieillissement accéléré) ciblant la corrosion du carbone [112]. Cela peut également entraîner une diminution de l'accessibilité aux sites actifs par absence de percolation ionique ou électrique, donc une diminution de la surface active électrochimique et une baisse des performances de la couche active. Les propriétés hydrophobiques du matériau vont également être altérées ainsi que la conduction protonique de la couche active [126]. La corrosion conduit aussi à une diminution de la conductivité électrique de la couche active.

1.4 Amélioration de la durabilité des supports carbonés de catalyseur

Cette partie sera uniquement consacrée aux pistes d'amélioration des supports de catalyseurs en carbone. Il existe d'autres types de supports de catalyseurs autres que du carbone, qui possède leurs avantages et inconvénients pour améliorer performances et durabilité des couches actives de PEMFC mais qui ne seront pas développés ici. On peut citer de manière non exhaustive le remplacement des carbones comme support de catalyseur par des polymères organiques conjugués, borures, carbures, nitrures, oxydes métalliques, etc. *Le lecteur pourra se référer à la review proposée par Sharma et al.* [115] *pour avoir une vision d'ensemble des solutions techniques proposées. Cette section abordera plus spécifiquement les solutions proposées pour améliorer la stabilité des supports carbonés de catalyseurs face à la corrosion.*

1.4.1 Supports de carbones nanostructurés

Pour combattre et limiter les phénomènes de dégradation cités précédemment, plusieurs études ont été menées sur l'impact des supports carbonés de catalyseur. L'ensemble des phénomènes de dégradation des catalyseurs en couche active cathodique sont de près ou de loin reliés à la nature des carbones utilisés en tant que support de catalyseur [87].

Pour améliorer la durabilité des catalyseurs utilisés dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC), la corrosion du support carboné constitue un défi majeur. En réponse, diverses stratégies ont été explorées dans la littérature, notamment l'utilisation de supports carbonés nanostructurés à haut degré d'organisation, offrant une meilleure résistance chimique et électrochimique à la dégradation. Cherstiouk et al. ont montré que pour un potentiel de 1,2 V/RHE, les supports carbonés présentant des cristallites désordonnés présentaient les courants de corrosion

élevés [135]. Parmi ces matériaux nanostructurés avec un haut degré d'organisation, les graphites, les feuillets de graphène, les nanotubes de carbone et, plus récemment, les manosphères de carbone ont attiré une attention particulière :

- Considérés comme des matériaux 2D, les feuillets de graphène (ou carbones hautement graphitiques) présentent une excellente stabilité chimique, thermique et électrochimique face à la corrosion du carbone. Toutefois, leur usage reste limité à l'échelle laboratoire en raison de méthodes de production coûteuses, lentes et peu industrialisables. De plus, ces matériaux posent des problèmes lors de la formulation des électrodes : mauvaise dispersion des nanoparticules (NP) de platine, agglomération et ré-empilement des feuillets, ce qui nuit à l'efficacité catalytique.
- Les nanotubes sont constitués de feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes, formant des structures 1D, qui peuvent être à simple paroi (SWCNT) ou à multiples parois (MWCNT). Leur longueur peut atteindre plusieurs micromètres, avec des diamètres nanométriques. Bien qu'ils possèdent une structure ordonnée et une bonne stabilité chimique, leur conductivité électrique peut être difficile à caractériser, car elle dépend de l'hélicité, du diamètre, et de la présence de défauts ou impuretés.
- Les nanosphères de carbone, de type fullerène, possèdent une structure 3D poreuse proche de celle du graphite. Elles présentent un intérêt potentiel pour le support de catalyseur, mais leur synthèse reste complexe et peu étudiée, notamment en ce qui concerne l'industrialisation et la montée en échelle.

Malgré leur potentiel comme support pour catalyseurs PEMFC, les nanotubes présentent plusieurs inconvénients. Bien que les carbones nanostructurés permettent de réduire partiellement la corrosion du support, ils posent de nombreux problèmes techniques liés au dépôt des nanoparticules de catalyseurs, à la formulation de l'encre catalytique, et à la fabrication des électrodes. Par ailleurs, certaines études, dont celle d'Artyushkova et al., ont montré que ces matériaux à haut degré d'ordre n'éliminent pas totalement la dégradation du support [136]. Castanheira et al. ont également souligné le fait qu'un haut degré de graphitisation du support carboné était bénéfique pour la résistance à la corrosion, mais ne pouvait pas inhiber totalement cette dernière [127].

D'autres types de carbones nanostructurés ont émergé ces dernières années dans la littérature. La commercialisation en 2021 de la seconde génération de la Toyota Mirai a notamment marqué un tournant dans le développement de nouveaux supports carbonés de catalyseurs (figure 1.18, [105]). Au lieu d'utiliser des carbones « non poreux » comme le Vulcan® (référence état de l'art encore utilisée aujourd'hui), de nombreuses recherches se sont concentrées sur les supports carbonés dits « haute surface spécifique » et « mésoporeux » pour améliorer la durabilité [137], [138]. Il en existe plusieurs types avec de nombreuses propriétés structurales et physico-chimiques associées. Par exemple, les grades Ketjen Black® et CNovel® font entre autres partie de cette catégorie (cf. tableau 1.2).

Les supports carbonés mésoporeux sont des carbones nanostructurés possédant des porosités se situant dans un intervalle compris entre 2 à 50 nm de diamètre [139], [140]. Ils présentent de manière générale de grande surface spécifique et un volume poreux interne plus ou moins important/modulable. En réalité, ces carbones ne sont pas « parfaitement » mésoporeux et comprennent plusieurs autres domaines de porosités différentes (micropores (< 2 nm) et macropores (> 50 nm)), présents de manière plus ou moins importants. Ce type de support carboné HSA (High

Surface Area) impacte significativement les performances et la durabilité des couches actives cathodiques de PEMFC [105], [112], [141].

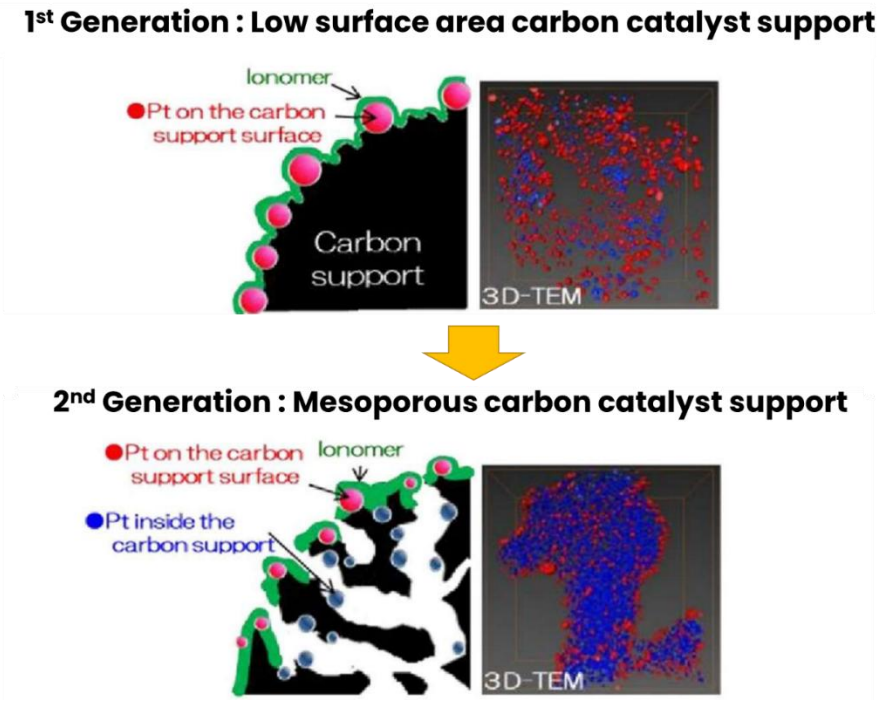


Figure 1.18. Schéma comparatif de deux supports carbonés de catalyseurs (en haut pour un support carboné de type Vulcan®, et en bas pour un support carboné mésoporeux). Le catalyseur de 1ère génération était utilisé pour la fabrication des stacks de la Toyota Mirai commercialisée en 2014. Le catalyseur de 2nd génération est utilisé dans la fabrication des stacks de la Toyota Mirai (2021). Figure tirée de [105].

Les supports carbonés mésoporeux jouent un rôle essentiel dans l'amélioration des performances et de la durabilité des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Leur structure poreuse spécifique permet d'optimiser à la fois l'activité électrochimique des catalyseurs et leur stabilité à long terme.

Au point de fonctionnement de 0,6 V et un I/C de 1,1, Kobayashi et al. notent une densité de courant délivrée d'environ 800 $mA.cm^{-2}$ pour un Pt/Ketjen Black (EC600J) contre 400 $mA.cm^{-2}$ pour un Pt/Vulcan [80]. Cela peut s'expliquer par l'ancrage des nanoparticules de platine de catalyseur à l'intérieur des pores, ce qui les protège de l'empoisonnement par les groupes sulfoniques de l'ionomère, souvent responsables d'une baisse d'activité *[142]*. Près de 80 % du platine se situe à l'intérieur des porosités du support carboné pour catalyseur de seconde génération fabriqué par Toyota. Kobayashi et al. ont montré qu'une répartition optimale, où environ 35 % de la surface totale du platine est exposée en surface et recouverte d'ionomère, offrait de meilleures performances et durabilité [106]. De plus, le confinement des particules de catalyseurs est bénéfique pour limiter la coalescence *[137]* et dissolution des nanoparticules et la stabilisation des alliages Pt-M [105].

Les propriétés de transport sont également améliorées grâce à une connectivité élevée des mésopores et à la présence combinée de micro et macropores. Cela permet de réduire la résistance locale au transport de l'oxygène et la longueur du chemin de diffusion, notamment à forte densité de courant. Cependant, pour exploiter pleinement ces avantages, il est crucial que les mésopores soient "accessibles" afin d'optimiser le transport et l'activité électrochimique [138], [141]. Yarlagadda et al. ont montré que la résistance locale au transport de l'oxygène dans une électrode pouvait être diminuée par un facteur 2,5 entre un support carboné Vulcan et en ayant recours à un support carboné de type OMC (ordered mesoporous carbon) [143].

En ce qui concerne la durabilité, les supports mésoporeux contribuent à une meilleure conservation de la surface active électrochimique (ECSA) au fil du temps. Les catalyseurs avec un support haute surface spécifique conservent mieux l'ECSA que les catalyseurs fabriqués avec du Vulcan d'après Padgett et al. : 37 % pour Pt/HSC (HSC, « High surface carbon ») contre 24 % pour Pt/Vulcan® et 68 % pour PtCo/HSC contre 57 % pour PtCo/Vulcan® après AST [137]. Leur structure protège efficacement les nanoparticules de Pt contre la dissolution, l'agglomération et la coalescence. Kobayashi et al. ont montré qu'un optimum entre performances et durabilité pouvait être atteint pour un chargement massique de catalyseur à 40 wt%Pt sur support carboné mésoporeux [106]. De plus, ils ralentissent les mécanismes de mûrissement d'Ostwald, qui tendent à faire croître les particules de manière irréversible. Cela permet une meilleure rétention de l'activité catalytique, même après des cycles prolongés.

En conclusion, la conception de la structure et l'utilisation des supports carbonés mésoporeux est essentielle pour les PEMFC. Ils permettent d'atteindre une activité catalytique supérieure et une durabilité améliorée en optimisant la distribution du platine, en facilitant le transport des réactifs et en protégeant les catalyseurs des mécanismes de dégradation (empoisonnement par l'ionomère, coalescence, mûrissement d'Ostwald et corrosion du carbone), notamment grâce à un équilibre optimal de la charge en platine et de la structure des pores. Bien qu'ils permettent de limiter les phénomènes de dégradation ciblant les sites actifs de Pt, ils sont fortement soumis au phénomène de corrosion [127], [135].

Pour pallier et limiter le phénomène de corrosion du support carboné dans les couches actives cathodiques, deux stratégies principales sont privilégiées dans la littérature : augmenter le taux de graphitisation des carbones par traitements thermiques ou modifier la chimie de surface de ces derniers (voire de bloquer les défauts structurels de la matrice de carbone en implémentant différents hétéroatomes ou des oxydes de métal).

Bien qu'il soit communément admis que les traitements thermiques contribuent à l'amélioration de la résistance à la corrosion des supports carbonés en augmentant le taux de graphitisation, en réduisant les défauts et le nombres de sites « corrodables » dans les domaines amorphes, ils endommagent les structures poreuses. Il est souvent constaté un effondrement de la surface spécifique et des volumes poreux adsorbés après traitements thermiques ou de graphitisation : ainsi, les bénéfices apportés par la structure mésoporeuse du support carboné sur les performances et la durabilité d'un catalyseur sont drastiquement diminués (à cela s'ajoute aussi les difficultés de mise en forme d'un catalyseur avec support graphitique citées précédemment).

L'une des autres voies explorées dans la littérature pour améliorer la résistance au phénomène de corrosion sont la fonctionnalisation des supports carbonés de catalyseur (voire même des catalyseurs directement), et la modification de leur chimie de surface.

1.4.2 Fonctionnalisation des supports carbonés

La fonctionnalisation des supports carbonés est une voie pour améliorer la durabilité des catalyseurs des PEMFC, notamment face au phénomène de corrosion du carbone. Il existe une multitude de travaux sur le sujet de la fonctionnalisation et ses effets : cette section a pour but de présenter de manière brève et non exhaustive les types de fonctionnalisation les plus couramment explorés dans la littérature.

- **Fonctionnalisation par des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène**

L'une des méthodes les plus simples pour fonctionnaliser un support carboné et d'accroître sa teneur en oxygène : cela consiste à soumettre le matériau d'intérêt à un traitement oxydant, généralement en phase liquide ou gazeuse. En fonction des propriétés finales souhaitées, cette fonctionnalisation peut se suffire à elle-même ou bien servir de base pour une autre étape de fonctionnalisation (greffage covalent par exemple). Ce procédé permet également d'augmenter le caractère hydrophile du carbone ou catalyseur fonctionnalisé.

Cette méthode consiste souvent à disperser le carbone dans une solution d'acide oxydant (comme HNO_3 ou H_2SO_4) et à le faire réagir à chaud, ou à le traiter à l'air à haute température ou par broyage à billes [124]. Le traitement à l'acide nitrique (voie liquide) est notamment une méthode courante et contrôlable pour introduire des fonctions contenant de l'oxygène. Les carbones qui ont subi un traitement oxydant possède à leur surface des liaisons C-O, C=O et C=OO [144] (plus largement, il est possible de rencontrer des fonctions carboxylique (–COOH), hydroxyle (–OH), carbonyle, phénol, quinone, lactone, etc).

Les traitements visant à introduire des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène présentent plusieurs avantages. En premier lieu, ils permettent d'augmenter le nombre de sites de nucléation ou d'ancrage pour les nanoparticules d'électrocatalyseurs, ce qui améliore leur dispersion et réduit leur agglomération. Wang et al. ont noté une diminution d'environ 40 % du diamètre moyen des nanoparticules de Pt lorsque le support carboné a subi un traitement oxydant (HNO_3) [145]. Ces types de protocole sont en particulier utilisés et adaptés pour les carbones présentant des hauts degrés de graphitisation pour favoriser l'ancrage et la dispersion des particules de catalyseur [146]. Ils permettent également d'améliorer le caractère hydrophile des supports carbonés de catalyseurs, ce qui peut permettre une meilleure conduction des protons au sein des couches actives [147]. De plus, il a été mis en évidence que l'ECSA et l'activité de l'ORR pouvaient être augmentées par ce moyen de fonctionnalisation. Kim et al. ont observé une augmentation de cette surface électrochimique de 22 % ainsi qu'une augmentation de l'activité ORR massique de 46 % entre un support de catalyseur Vulcan® non traité et traité avec du HNO_3 [148].

Toutefois, ce type de traitement oxydant peut s'avérer contre-productif pour renforcer la stabilité des catalyseurs face à la corrosion du carbone présent dans les couches actives de PEMFC. Ces traitements peuvent en effet endommager la structure graphitique du carbone, réduisant sa conductivité et pouvant ainsi contribuer à l'accélération de sa corrosion. Comignani et al. ont montré qu'un traitement avec HNO_3 pouvait conduire à une diminution par un facteur 3 de la conductivité du carbone fonctionnalisé (Vulcan® et MWCNT, « multi-walled carbon nanotubes ») [149]. L'oxydation peut également entraîner une oxydation partielle des nanoparticules de Pt, ce qui facilite leur dissolution et le phénomène de maturation d'Ostwald, accélérant ainsi le déclin de l'activité ORR et la dégradation du catalyseur [148].

- **Dopage par hétéroatomes (N, S, B, F, etc.)**

Une autre méthode explorée pour améliorer la résistance à la corrosion des supports carbonés consiste à incorporer des hétéroatomes (comme l'azote, le soufre, le bore ou le fluor) dans la matrice du carbone, modulant ainsi ses propriétés physicochimiques/électrochimiques de ces derniers. La fonctionnalisation par hétéroatomes peut se réaliser pendant la synthèse du carbone (in-situ) ou bien après (traitement ex-situ).

L'incorporation d'hétéroatomes dans la matrice carbonée induit des défauts structuraux et augmente l'exposition des plans de bord, comme le montre l'augmentation du rapport ID/IG observé en spectroscopie Raman par Fan et al. [150] lors du dopage de nanotubes de carbone avec du soufre. Ces défauts créent davantage de sites de nucléation ou d'ancrage pour les électrocatalyseurs à base de platine, améliorant leur dispersion. L'incorporation des hétéroatomes dans la matrice de carbone peut s'effectuer sous différentes formes (cf. Figure 1.19).

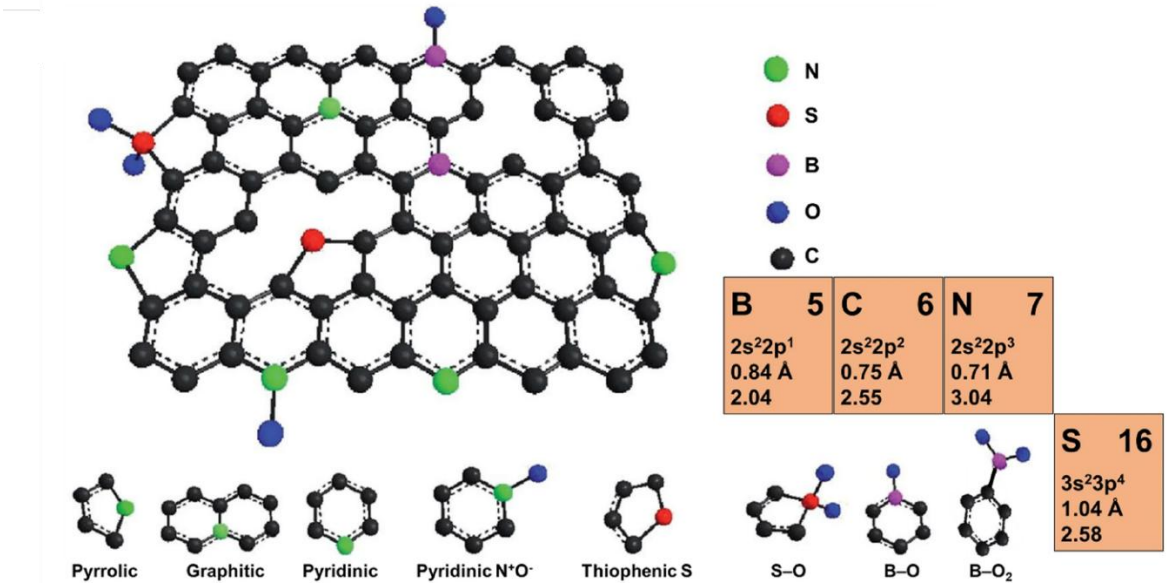


Figure 1.19. Schématisation d'une structure carbonée comprenant divers types d'hétéroatomes. Tirée de la référence [151]

Le dopage modifie aussi les propriétés électroniques du carbone et influence l'interaction électron-métal : par exemple, le dopage à l'azote (plus électronégatif) attire des électrons depuis le platine [150]. Ces transferts électroniques modifient la force d'adsorption des intermédiaires réactionnels, ce qui peut impacter l'activité électrocatalytique. De plus, une forte interaction métal-support renforce la durabilité des électrocatalyseurs à base de Pt [152].

Les catalyseurs à base de platine ou d'alliages de platine supportés sur du carbone dopé à l'azote présentent une activité catalytique améliorée pour l'ORR [153]. Toutefois, l'impact de ce type de dopage sur la limitation de la corrosion des supports carbonés reste encore discuté dans la littérature. Hornberger et al. (2022) ont mis en évidence que l'incorporation d'azote dans la matrice de carbone ne limite pas la corrosion de ce dernier pendant le cyclage à haut potentiel (simulant les phases « start-up/shut down » du système) mais peut favoriser les performances de la cellule dans des conditions de fonctionnement PEMFC usuelles [154]. Il existe plusieurs méthodes afin de fonctionnaliser les supports carbonés/catalyseurs avec de l'azote. Yoo et al. ont fonctionnalisé du Vulcan® (VXC-72R) avec de l'urée conduisant à une concentration atomique en azote de près de 10 %at après traitement [155]. Les travaux de Ott et al. se sont basé sur un dopage de Ketjen Black® EC-300J par voie gazeuse avec du NH_3 pour aboutir à des concentrations atomiques en azote de l'ordre de 1 %at [84]. De même, Cong et al. ont obtenu du Ketjen Black® EC600J modifié contenant 2 %at d'azote après avoir utilisé de la mélamine comme agent dopant [156]. Dans la majorité des cas, il en résulte une faible teneur en hétéroatomes obtenue par les méthodes ex situ, ce qui limite leur influence sur les performances et la durabilité.

Les dopages au soufre et au bore sont moins explorés dans la littérature que le dopage à l'azote, mais semblent également influencer les performances et la durabilité des supports carbonés de catalyseurs. Chambers et al. ont par exemple montré que les catalyseurs de platine supportés sur des graphènes fonctionnalisés avec du bore et du soufre affichaient respectivement une augmentation de l'activité spécifique de 44 % et de 22 % par rapport à la référence Pt/Vulcan non dopée [157]. La meilleure activité massique est par ailleurs obtenue pour un dopage simultané avec du bore et de l'azote.

Le dopage des carbones au fluor a également été très largement étudié dans la littérature [158]. Par exemple, Berthon-Fabry et al. ont montré que la fluoration permettait de limiter la corrosion des aérogels de carbone mais réduit au passage la dispersion des nanoparticules de platine [159]. Toutefois, l'échantillon fluoré avant dépôt (Pt/F-CA) conserve une activité électrochimique comparable au catalyseur standard (Pt/CA). Cependant, ce procédé amène à une diminution de la conductivité du support carboné, ce qui peut être dommageable pour l'application PEMFC. Pour une pression appliquée de $6{,}37.10^7$ Pa, Ahmad et al. relèvent que la conductivité d'un aérogel fluoré peut être divisée par un facteur d'environ 30 [160].

- **Introduction de groupes fonctionnels (Thiol, Amine, Carboxyle, etc.)**

Le carbone peut être fonctionnalisé par l'introduction de groupes fonctionnels de type thiol (-SH), amine (-NH_x), ou carboxyle (-COOH), ou par des molécules/polymères avec ces groupements. Deux méthodes principales sont le greffage covalent et l'interaction non-covalente. Le greffage covalent forme des liaisons chimiques (par exemple, en remplaçant des groupes oxygénés ou par réaction de diazonium) alors que les interactions non-covalentes (par exemple, les interactions π-π) n'impliquent pas la formation de liaisons covalentes.

Le greffage covalent permet une fixation stable et durable des groupes sur la surface du carbone, avec un bon contrôle chimique. Cependant, il nécessite souvent une étape d'oxydation qui altère la structure graphitique, ce qui peut diminuer la conductivité électrique et la stabilité à long terme du matériau.

À l'inverse, les interactions non covalentes, notamment les interactions π–π, permettent d'attacher des molécules ou polymères fonctionnels sans endommager la structure du carbone. Cette méthode est plus douce et conserve la conductivité, mais les liaisons formées sont plus faibles et peuvent être instables dans des conditions d'utilisation prolongée.

L'introduction de groupes chargés positivement (comme -NH_x) sur la surface du carbone peut améliorer la distribution de l'ionomère sur le Pt/C, favorisant ainsi le transport de masse à des densités de courant élevées. Certains groupes fonctionnels (comme -SH ou -NH_x) peuvent interagir fortement avec les électrocatalyseurs à base de Pt, potentiellement les empoisonner et réduire leur activité électrocatalytique.

En résumé, la fonctionnalisation des supports carbonés peut contribuer à l'amélioration de la durabilité des catalyseurs de PEMFC face à la corrosion du carbone. Cette voie permet d'agir sur la stabilité des nanoparticules de Pt grâce à de meilleurs interactions et ancrages, de renforcer la résistance intrinsèque du support par une graphitisation contrôlée et le dopage par hétéroatomes, de contribuer à l'optimisation de la distribution de l'ionomère.

- **Fonctionnalisation des supports carbonés avec des oxydes métalliques**

Une approche alternative prometteuse pour améliorer la stabilité des électrocatalyseurs consiste à combiner oxydes métalliques et support carboné : le but est de déposer une couche « protectrice » sur le support carboné ou le catalyseur afin de préserver ce dernier des phénomènes de dégradations. Nous pouvons par exemple citer les travaux de Lee et al., qui présente une méthode de dépôt par ALD de TiO_2 sur carbone et catalyseur [161]. Cette stratégie permet de tirer parti des propriétés complémentaires des deux matériaux.

Les oxydes métalliques sont généralement plus stables que le carbone dans des environnements oxydants et à haut potentiel, ce qui les rend particulièrement adaptés pour une utilisation dans les conditions sévères des PEMFC. De plus, une forte interaction métal–oxyde peut contribuer à réduire la dégradation des catalyseurs à base de platine, tout en améliorant leur durabilité. Ces nanoparticules peuvent également agir comme barrière physique, limitant la migration et la coalescence des particules de Pt, deux phénomènes connus pour diminuer la surface active au cours du vieillissement. L'objectif des supports composites carbone–oxyde métallique est donc de combiner la conductivité et la surface spécifique élevée du carbone avec la stabilité chimique accrue des oxydes.

Cependant, cette approche présente également certaines limites. Pris isolément, les oxydes métalliques ont généralement une faible conductivité électrique et une surface spécifique réduite, ce qui ne leur permet pas de satisfaire, à eux seuls, les exigences d'un support efficace. Par ailleurs, les bénéfices de cette stratégie ne sont pleinement atteints que lorsque les nanoparticules de Pt sont localisées aux interfaces entre le carbone et l'oxyde métallique. Cela nécessite un contrôle précis de la taille et de la dispersion des oxydes métalliques, un défi technique qui reste à surmonter pour permettre une mise en œuvre à grande échelle.

1.5 Autres facteurs de dégradation

1.5.1 Dégradation du ionomère et de la membrane PEM

La durabilité des membranes échangeuses de protons et des ionomères reste un enjeu critique pour le fonctionnement à long terme des PEMFC (*A. El Kaddouri, Mise en évidence de la dégradation du liant ionomère dans les électrodes de pile à combustible. Université de Grenoble, 2014*). Toutefois, les études différenciant clairement la dégradation de la membrane de celle de l'ionomère sont encore peu nombreuses, en raison de la complexité des mécanismes impliqués et de l'interdépendance des phénomènes physiques et chimiques à l'échelle des interfaces. *Bien que ces mécanismes de dégradation puissent fortement impacter les performances et la durabilité des PEMFC (certains seront un rappel), leur étude sort du cadre de ce travail pour la plupart. Ils ne seront donc mentionnés ici que de manière non exhaustive, accompagnés de références permettant au lecteur d'approfondir ces aspects.*

- **Dégradation du ionomère**

La stabilité de l'ionomère dépend fortement de sa nature chimique (composition, poids moléculaire, structure des chaines latérales, etc.), mais également des conditions de fonctionnement, notamment de l'humidité relative des gaz, qui influence directement ses propriétés mécaniques et de conduction ionique. Il a été observé que certains types d'ionomères peuvent subir une augmentation de la cristallinité au cours du vieillissement, modifiant ainsi la mobilité des protons et la diffusion des espèces dans la couche catalytique.

La dégradation peut survenir à la fois à l'anode et à la cathode, avec des mécanismes spécifiques encore en cours d'investigation. En particulier, l'interface entre l'ionomère et le catalyseur joue un rôle

crucial dans la performance électrochimique. Perego et al. mettent en évidence les altérations chimiques à cette interface, notamment une fragmentation du polymère sous l'effet d'espèces réactives générées localement (radicaux OH, peroxyde d'hydrogène, etc.), conduisant à une perte de continuité de la conduction protonique et une diminution de la zone triple phase [103].

- **Dégradation de la membrane**

La membrane est également sujette à différents mécanismes de dégradation, dont l'intensité dépend à la fois de sa composition (ex. : PFSA, membranes composites, renforcées, etc.) et des conditions d'opération (température, humidité, potentiel). Deux types de dégradation sont généralement distingués : Chimique, via l'attaque par des espèces radicalaires (OH, OOH) formées par des réactions secondaires, en particulier par formation de H_2O_2 dans la membrane ; Mécanique, due aux cycles hydratation/séchage répétés qui induisent des contraintes internes, provoquant microfissures ou ruptures.

Une revue détaillée de Zatoń et al. recense les principaux mécanismes chimiques de dégradation, y compris la formation de bandes de platine dans la membrane (issues du lessivage du catalyseur), phénomène souvent corrélé à une activité accrue de génération de radicaux libres [162].

Enfin, le phénomène de crossover de l'hydrogène ou de l'oxygène à travers la membrane, en particulier lorsque celle-ci est partiellement endommagée, accentue la dégradation en alimentant la formation d'espèces réactives dans la membrane même.

1.5.2 Autres facteurs entraînant une chute de performance (Empoisonnement, etc)

Outre les mécanismes classiques de vieillissement des électrodes et des matériaux constitutifs, plusieurs facteurs externes ou liés aux conditions de fonctionnement peuvent accélérer la dégradation des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). *Bien que ces mécanismes de dégradation puissent fortement impacter les performances et la durabilité des PEMFC (certains seront un rappel), leur étude sort du cadre de ce travail pour la plupart. Ils ne seront donc mentionnés ici que de manière non exhaustive, accompagnés de références permettant au lecteur d'approfondir ces aspects.*

Parmi ceux-ci, l'empoisonnement par des polluants présents dans le carburant ou le comburant constitue une source importante de perte de performance. À l'anode, un hydrogène non pur peut contenir du monoxyde de carbone (CO), qui se fixe sur les sites actifs du platine. Ce phénomène est cependant réversible. En revanche, des contaminants comme l'ammoniac peuvent générer des ions NH_4^+ qui présentent une forte affinité pour les groupes sulfonates de l'ionomère, ce qui réduit la conductivité protonique. De même, la présence de soufre ou de composés soufrés (H_2S, sulfures) dans le carburant entraîne un empoisonnement irréversible des sites catalytiques par interaction avec le platine.

Du côté du comburant, des polluants tels que SO_2, NO_x ou NaCl peuvent également détériorer les performances électrochimiques de la cathode. À cela s'ajoute la possible contamination par des ions métalliques (Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{3+}, etc.) libérés par corrosion des composants internes du système (telles que les plaques bipolaires ou terminales), ces cations pouvant interagir avec la membrane ou l'ionomère et altérer leur fonctionnalité.

Les conditions de température ont aussi un impact significatif : si des températures plus élevées permettent en théorie d'améliorer le rendement, elles favorisent également la dégradation

thermochimique des matériaux (en particulier du carbone). À l'inverse, les basses températures peuvent compliquer la gestion de l'eau, notamment en cas de formation de glace, affectant ainsi les performances globales.

Enfin, les variations de charge ou de potentiel durant le fonctionnement peuvent induire des phénomènes de corrosion du carbone et de dégradation du catalyseur. De plus, en cas de manques locaux de gaz (hydrogène ou oxygène), des déséquilibres électrochimiques se créent, ce qui accentue la corrosion du support carboné.

1.6 Synthèse et conclusion

L'hydrogène « vert » produit à partir d'énergies renouvelables se distingue comme un vecteur énergétique prometteur pour accompagner la transition énergétique, notamment pour décarboner le secteur des transports. L'absence d'émissions directes de CO_2 à l'usage, la densité énergétique massique élevée et le temps de recharge court, rend l'hydrogène particulièrement adapté à la mobilité lourde et au stockage d'énergie renouvelable sur le long terme. Néanmoins, sa faible densité volumique, son coût de production élevé et l'insuffisance d'infrastructures de production/distribution freinent sa généralisation dans nos sociétés.

La France a adopté une stratégie ambitieuse, avec un investissement de 9 milliards d'euros d'ici 2030 pour développer la production d'hydrogène décarboné, les technologies associées et les infrastructures de transport et de stockage. Les objectifs incluent 6,5 GW d'électrolyse et 600 000 tonnes d'hydrogène par an, mais les projets peinent à avancer en raison de coûts élevés, de retards et d'un cadre réglementaire complexe.

Parmi les technologies utilisant l'hydrogène, les piles à combustible, et notamment les PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), sont privilégiées pour les transports et certaines applications stationnaires. Ces systèmes permettent de combiner de l'hydrogène et de l'oxygène pour former de l'eau, de la chaleur ainsi que de l'électricité.

Le cœur de pile, l'assemblage membrane-électrode (AME), est constitué d'une membrane PEM, de couches actives (catalyseur et ionomère), auquel on ajoute des couches de diffusion des gaz (GDL). Les performances d'un système sont directement liées à la nature, à la morphologie et aux propriétés électrochimiques des électrodes, en particulier la couche active cathodique où siège la réaction limitante de l'ORR. Les matériaux à base de nanoparticules de platine supportées sur carbone représentent l'état de l'art des catalyseurs pour PEMFC.

Toutefois, les PEMFC sont confrontées à des problèmes de coûts élevés et de durabilité faible sur le long terme. En effet, la durabilité des couches actives cathodiques est affectée par la dissolution, l'agglomération et la migration des nanoparticules de platine. La corrosion du support carboné de catalyseur est également un facteur de diminution des performances majeur, et peut conduire à d'autres mécanismes de dégradation en cascade. Il est amplifié par les conditions de fonctionnement (potentiel élevé, humidité, température, cycles fréquents). Certains phénomènes, comme le « courant inverse » lors des phases de démarrage et d'arrêt, peuvent accélérer l'oxydation du carbone, ce qui justifie un effort soutenu de recherche et d'innovation pour améliorer la robustesse des supports carbonés, tout en conservant de hautes performances (densité de courant élevée).

Une première piste repose sur l'emploi de carbones nanostructurés à haut degré d'organisation, comme par exemple des carbones graphitiques ou des nanotubes, qui offrent une meilleure résistance à la corrosion. Toutefois, leur mise en œuvre en couche active à l'échelle industrielle reste difficile pour

différentes raisons (dispersion des nanoparticules de catalyseur médiocre, formulation des encres catalytiques compliquées, effet « stacking », etc.).

Une avancée notable concerne le développement de supports carbonés mésoporeux à haute surface spécifique, tels que Ketjen Black® ou CNovel®, qui remplacent petit à petit des références carbonées comme le Vulcan®. Leur structure poreuse permet d'obtenir de meilleure densité de courant que des carbones dits « pleins ». Elle permet également d'optimiser la dispersion et l'ancrage des nanoparticules de platine, de limiter les phénomènes de dégradation ciblant les nanoparticules de catalyseur (agglomération, coalescence, dissolution) tout en participant à l'amélioration du transport de l'oxygène et de la stabilité des couches actives. Ils contribuent aussi à mieux conserver la surface active au fil du temps, même si plusieurs études semblent montrer que leur nature turbostratique les rend encore sensibles à l'oxydation.

La figure 1.20 présente différentes études menées dans la littérature sur l'étude de la durabilité des AME face à la corrosion du support carboné pour les paramètres communs suivants : catalyseur de type Pt/C, protocole de dégradation identique et tests effectués en petit système réel. Cette figure présente pour un point de fonctionnement donné, la densité de courant obtenue avant et après dégradation (perte quantifiée en pourcentage) par AST-C (protocole décrit dans le Chapitre 2, test de vieillissement accéléré ciblant la corrosion du support carboné de catalyseur). Bien que les systèmes entre publications diffèrent légèrement et ne soient pas totalement comparable (différents chargements de catalyseurs wt%Pt, chargements d'électrodes en platine, ratio I/C, procédé de fabrication des AME, conditions de température et humidité relative lors du fonctionnement du système différentes, etc.), il est possible de remarquer une tendance (les études restent en revanche comparable entre elles). Les couches actives cathodiques les plus résistantes sont données pour les catalyseurs Pt/C comportant un support carboné de faible surface spécifique (surface BET) et peu poreux. Cela est en adéquation avec les observations rapportées par Cherstiouk et al. [135]. On pourra remarquer la présence d'un point « hors-zones définies » sur la figure 1.20 correspondant à l'étude de Liu et al. (étude la plus récente avec un support carboné de type Vulcan® et probablement des conditions de préparation d'électrodes plus favorables pour ce dernier que pour les autres supports (choix du I/C, chargements des électrodes plus élevés, etc.)).

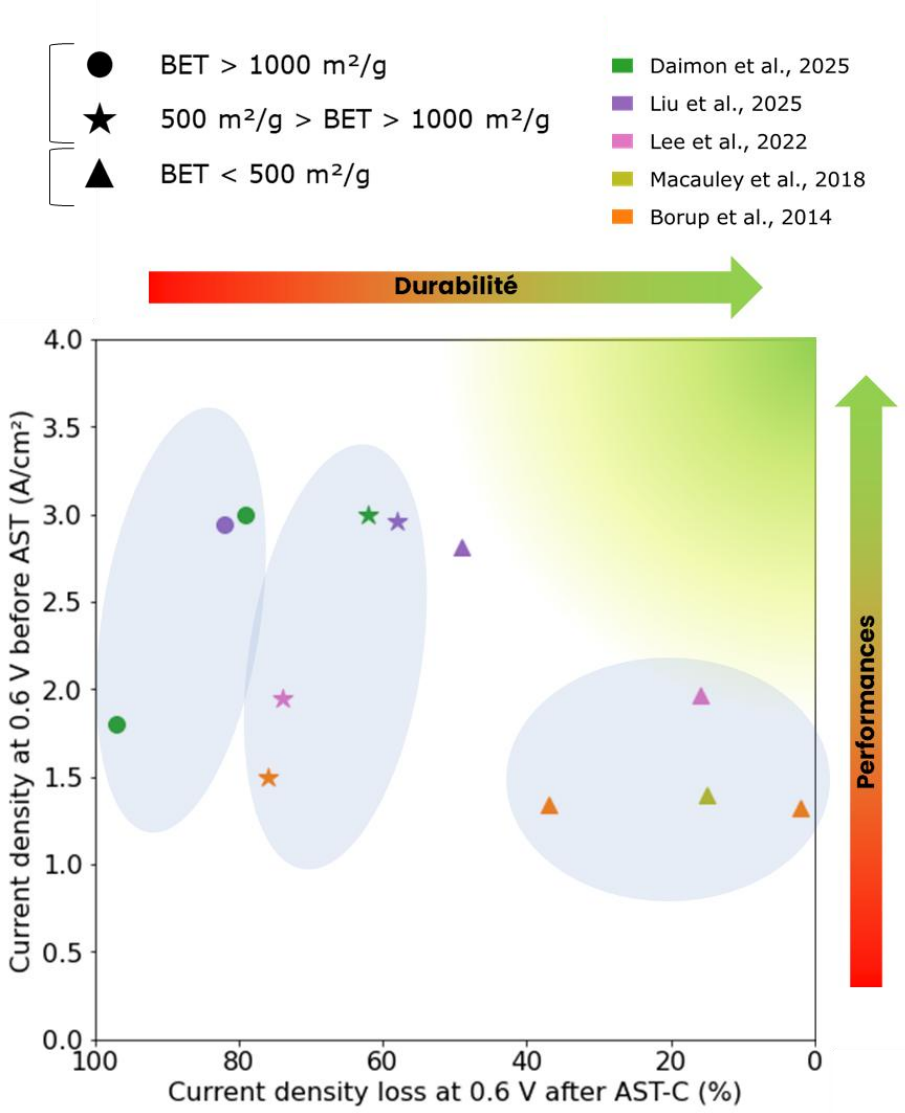


Figure 1.20. Récapitulatif des performances (densité de courant délivrée au point de fonctionnement à 0,6 V) et de la durabilité évaluée par AST-C des catalyseurs Pt/C dans la littérature.

Pour limiter la corrosion des supports de catalyseur carbonés et conserver de hautes performances, deux stratégies principales sont explorées : augmenter le degré de graphitisation des carbones par traitement thermique, ou bien modifier leur chimie de surface par fonctionnalisation.

Les traitements thermiques renforcent la résistance à la corrosion mais peuvent réduire la surface spécifique et la porosité. La fonctionnalisation peut se faire par introduction de groupes oxygénés, par dopage avec des hétéroatomes (azote, soufre, bore, fluor), ou encore par ajout de groupements spécifiques comme thiol, amine ou carboxyle. Ces modifications favorisent la dispersion du platine, améliorent les interactions métal-support et, renforcent dans la majorité des cas la résistance à la corrosion. Cependant, elles peuvent aussi altérer la conductivité du carbone et dans certains cas, fragiliser la structure graphitique. Une autre approche prometteuse consiste à hybrider les supports carbonés avec des oxydes métalliques stables qui peuvent agir comme barrière physique contre la migration et la coalescence du platine, et combiner la conductivité du carbone avec la stabilité des oxydes. Cette voie reste toutefois limitée par la faible conductivité des oxydes pris seuls et par la difficulté à contrôler leur dispersion sur les supports carbonés.

1.7 Références

[1] H. Ritchie, P. Rosado, et M. Roser, « Energy Production and Consumption », *Our World in Data*, juill. 2020, Consulté le: 26 juin 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://ourworldindata.org/energy-production-consumption

[2] H. Ritchie, P. Rosado, et M. Roser, « CO_2 emissions by fuel », *Our World in Data*, juin 2020, Consulté le: 26 juin 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://ourworldindata.org/emissions-by-fuel

[3] Intergovernmental Panel On Climate Change (Ipcc), *Climate Change 2021 – The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, 1re éd. Cambridge University Press, 2023. doi: 10.1017/9781009157896.

[4] H. Lee et J. Romero, *Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://www.ipcc.ch/report/ar6/syr/downloads/report/IPCC_AR6_SYR_LongerReport.pdf

[5] H. Ritchie, « Sector by sector: where do global greenhouse gas emissions come from? », *Our World in Data*, sept. 2020, Consulté le: 26 juin 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://ourworldindata.org/ghg-emissions-by-sector

[6] Intergovernmental Panel On Climate Change (Ipcc), Éd., « Transport », in *Climate Change 2022 - Mitigation of Climate Change*, 1re éd., Cambridge University Press, 2023, p. 1049-1160. doi: 10.1017/9781009157926.012.

[7] C. Fetting, « The European Green Deal », ESDN Office, Vienna, déc. 2020. [En ligne]. Disponible sur: https://www.esdn.eu/fileadmin/ESDN_Reports/ESDN_Report_2_2020.pdf

[8] UNFCCC, « The Paris Agreement - Publication », présenté à Paris Climate Change Conference - COP21, Paris: UNFCCC, nov. 2018. [En ligne]. Disponible sur: https://unfccc.int/documents/184656

[9] P. M. Forster *et al.*, « Indicators of Global Climate Change 2024: annual update of key indicators of the state of the climate system and human influence », *Earth Syst. Sci. Data*, vol. 17, no 6, p. 2641-2680, juin 2025, doi: 10.5194/essd-17-2641-2025.

[10] K. M. Tan, T. S. Babu, V. K. Ramachandaramurthy, P. Kasinathan, S. G. Solanki, et S. K. Raveendran, « Empowering smart grid: A comprehensive review of energy storage technology and application with renewable energy integration », *Journal of Energy Storage*, vol. 39, p. 102591, juill. 2021, doi: 10.1016/j.est.2021.102591.

[11] D. Parra, L. Valverde, F. J. Pino, et M. K. Patel, « A review on the role, cost and value of hydrogen energy systems for deep decarbonisation », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 101, p. 279-294, mars 2019, doi: 10.1016/j.rser.2018.11.010.

[12] O. Gröger, H. A. Gasteiger, et J.-P. Suchsland, « Review—Electromobility: Batteries or Fuel Cells? », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no 14, p. A2605-A2622, 2015, doi: 10.1149/2.0211514jes.

[13] B. G. Pollet, S. S. Kocha, et I. Staffell, « Current status of automotive fuel cells for sustainable transport », *Current Opinion in Electrochemistry*, vol. 16, p. 90-95, août 2019, doi: 10.1016/j.coelec.2019.04.021.

[14] S. Sprik, J. Kurtz, C. Ainscough, et M. Peters, « Next Generation Hydrogen Station Composite Data Products - Data through Quarter 4 of 2014 », présenté à National Renewable Energy Laboratory, mai 2015. [En ligne]. Disponible sur: https://docs.nrel.gov/docs/fy15osti/64317.pdf

[15] A. Abdon, X. Zhang, D. Parra, M. K. Patel, C. Bauer, et J. Worlitschek, « Techno-economic and environmental assessment of stationary electricity storage technologies for different time scales », *Energy*, vol. 139, p. 1173-1187, nov. 2017, doi: 10.1016/j.energy.2017.07.097.

[16] Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA), « La filière hydrogène », *Clefs CEA*, vol. n°50/51-Hiver 2004-2005, p. 24-25, 2005.

[17] F. M. N. U. Khan, M. G. Rasul, A. S. M. Sayem, et N. Mandal, « Maximizing energy density of lithium-ion batteries for electric vehicles: A critical review », *Energy Reports*, vol. 9, p. 11-21, oct. 2023, doi: 10.1016/j.egyr.2023.08.069.
[18] L. Zhou, « Progress and problems in hydrogen storage methods », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 9, nº 4, p. 395-408, août 2005, doi: 10.1016/j.rser.2004.05.005.
[19] V. A. Yartys et M. V. Lototsky, « An Overview of Hydrogen Storage Methods », in *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*, vol. 172, T. N. Veziroglu, S. Yu. Zaginaichenko, D. V. Schur, B. Baranowski, A. P. Shpak, et V. V. Skorokhod, Éd., Dordrecht: Springer Netherlands, 2004, p. 75-104. doi: 10.1007/1-4020-2669-2_7.
[20] Q. Sun, N. Wang, Q. Xu, et J. Yu, « Nanopore-Supported Metal Nanocatalysts for Efficient Hydrogen Generation from Liquid-Phase Chemical Hydrogen Storage Materials », *Advanced Materials*, vol. 32, nº 44, p. 2001818, nov. 2020, doi: 10.1002/adma.202001818.
[21] ADEME, « Guide d'information sur la sécurité des véhicules à hydrogène et des stations-service de distribution d'hydrogène », ADEME, juin 2015. [En ligne]. Disponible sur: https://www.actu-environnement.com/media/pdf/news-24886-guide-securite-h2-vehicules-station-service.pdf
[22] ADEME, « Guide d'information sur les risques et les mesures de sécurité liés à la production décentralisée d'hydrogène », ADEME, juin 2015. [En ligne]. Disponible sur: https://www.actu-environnement.com/media/pdf/news-24903-securite-production-decentralisee-hydrogene.pdf
[23] R. W. Howarth et M. Z. Jacobson, « How green is blue hydrogen? », *Energy Science & Engineering*, vol. 9, nº 10, p. 1676-1687, oct. 2021, doi: 10.1002/ese3.956.
[24] P. Sun *et al.*, « Criteria Air Pollutants and Greenhouse Gas Emissions from Hydrogen Production in U.S. Steam Methane Reforming Facilities », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 53, nº 12, p. 7103-7113, juin 2019, doi: 10.1021/acs.est.8b06197.
[25] A. Mio, E. Barbera, A. Massi Pavan, A. Bertucco, et M. Fermeglia, « Sustainability analysis of hydrogen production processes », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 54, p. 540-553, févr. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.06.122.
[26] J. Buberger, A. Kersten, M. Kuder, R. Eckerle, T. Weyh, et T. Thiringer, « Total CO2-equivalent life-cycle emissions from commercially available passenger cars », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 159, p. 112158, mai 2022, doi: 10.1016/j.rser.2022.112158.
[27] « Stratégie nationale pour le développement de l'hydrogène décarboné en France 2020 », Ministère de l'aménagement du territoire et de la transition écologique, sept. 2020. [En ligne]. Disponible sur: https://www.ecologie.gouv.fr/sites/default/files/documents/DP%20-%20Strat%C3%A9gie%20nationale%20pour%20le%20d%C3%A9veloppement%20de%20l'hydrog%C3%A8ne%20d%C3%A9carbon%C3%A9%20en%20France.pdf
[28] France2030, « PEPR-H2 (Programme et équipements de recherche sur l'Hydrogène décarboné) ». [En ligne]. Disponible sur: https://www.pepr-hydrogene.fr/
[29] « Stratégie nationale de l'hydrogène décarboné 2025 », Ministère de l'économie, des finances et de la souveraineté industrielle et numérique, avr. 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.economie.gouv.fr/files/2025-04/strategie_nationale_hydrogene_decarbone_2025.pdf
[30] U.S. Department of Energy (DOE), « Comparison of Fuel Cell Technologies », avril 2016, *DOE - Energy Efficiency & Renewable Energy*. [En ligne]. Disponible sur: https://www.energy.gov/eere/fuelcells/articles/comparison-fuel-cell-technologies-fact-sheet
[31] O. Z. Sharaf et M. F. Orhan, « An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 32, p. 810-853, avr. 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.01.012.
[32] N. A. A. Qasem et G. A. Q. Abdulrahman, « A Recent Comprehensive Review of Fuel Cells: History, Types, and Applications », *International Journal of Energy Research*, vol. 2024, nº 1, p. 7271748, janv. 2024, doi: 10.1155/2024/7271748.
[33] V. Cigolotti, M. Genovese, et P. Fragiacomo, « Comprehensive Review on Fuel Cell Technology for Stationary Applications as Sustainable and Efficient Poly-Generation Energy Systems », *Energies*, vol. 14, nº 16, p. 4963, août 2021, doi: 10.3390/en14164963.

[34] S. Papasavva, M. Veenstra, J. Waldecker, et T. West, « Impact of anode catalyst loadings and carbon supports to CO contamination in PEM fuel cells », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, n° 40, p. 21136-21150, juin 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.03.204.
[35] Y. Nagahara, S. Sugawara, et K. Shinohara, « The impact of air contaminants on PEMFC performance and durability », *Journal of Power Sources*, vol. 182, n° 2, p. 422-428, août 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.12.091.
[36] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, et F. T. Wagner, « Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 56, n° 1-2, p. 9-35, mars 2005, doi: 10.1016/j.apcatb.2004.06.021.
[37] T. B. Ferriday et P. H. Middleton, « Alkaline fuel cell technology - A review », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, n° 35, p. 18489-18510, mai 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.02.203.
[38] C. Roiron, « Catalyseurs sans platine à base de cryogels de carbone pour la réaction de réduction de l'oxygène dans les PEMFC », Université Grenoble Alpes, Grenoble, 2021. [En ligne]. Disponible sur: https://theses.hal.science/tel-03513064v1/document
[39] J. C. Amphlett, R. M. Baumert, R. F. Mann, B. A. Peppley, P. R. Roberge, et T. J. Harris, « Performance Modeling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell: I . Mechanistic Model Development », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, n° 1, p. 1-8, janv. 1995, doi: 10.1149/1.2043866.
[40] H. Li *et al.*, « Impacts of operating conditions on the effects of chloride contamination on PEM fuel cell performance and durability », *Journal of Power Sources*, vol. 218, p. 375-382, nov. 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.07.003.
[41] K. Broka et P. Ekdunge, « Oxygen and hydrogen permeation properties and water uptake of Nafion® 117 membrane and recast film for PEM fuel cell », *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 27, n° 2, p. 117-123, févr. 1997, doi: 10.1023/A:1018469520562.
[42] S. A. Vilekar et R. Datta, « The effect of hydrogen crossover on open-circuit voltage in polymer electrolyte membrane fuel cells », *Journal of Power Sources*, vol. 195, n° 8, p. 2241-2247, avr. 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.10.023.
[43] J. Zhang, Y. Tang, C. Song, J. Zhang, et H. Wang, « PEM fuel cell open circuit voltage (OCV) in the temperature range of 23°C to 120°C », *Journal of Power Sources*, vol. 163, n° 1, p. 532-537, déc. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.09.026.
[44] H. S. Wroblowa, Yen-Chi-Pan, et G. Razumney, « Electroreduction of oxygen », *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 69, n° 2, p. 195-201, avr. 1976, doi: 10.1016/S0022-0728(76)80250-1.
[45] A. Kulkarni, S. Siahrostami, A. Patel, et J. K. Nørskov, « Understanding Catalytic Activity Trends in the Oxygen Reduction Reaction », *Chem. Rev.*, vol. 118, n° 5, p. 2302-2312, mars 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00488.
[46] J. Durst, A. Siebel, C. Simon, F. Hasché, J. Herranz, et H. A. Gasteiger, « New insights into the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reaction mechanism », *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, n° 7, p. 2255-2260, 2014, doi: 10.1039/C4EE00440J.
[47] J. K. Nørskov *et al.*, « Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode », *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, n° 46, p. 17886-17892, nov. 2004, doi: 10.1021/jp047349j.
[48] S. Sui, X. Wang, X. Zhou, Y. Su, S. Riffat, et C. Liu, « A comprehensive review of Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Nanostructure, activity, mechanism and carbon support in PEM fuel cells », *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, n° 5, p. 1808-1825, 2017, doi: 10.1039/C6TA08580F.
[49] H. Wendt, E. V. Spinacé, A. Oliveira Neto, et M. Linardi, « Electrocatalysis and electrocatalysts for low temperature fuel cells: fundamentals, state of the art, research and development », *Quím. Nova*, vol. 28, n° 6, p. 1066-1075, déc. 2005, doi: 10.1590/S0100-40422005000600023.

[50] P. Toudret, « Compréhension et optimisation des couches actives de pile à combustible à membrane échangeuse de protons », Université Grenoble Alpes (UGA), Grenoble, 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://theses.fr/2023GRALI124
[51] T. Satake, Y. Tabe, et T. Chikahisa, « Analysis of Oxygen Transport Resistances in the Catalyst Layers with Different Carbon Supports in PEFC », *ECS Trans.*, vol. 86, nº 13, p. 171-178, juill. 2018, doi: 10.1149/08613.0171ecst.
[52] B. Smitha, S. Sridhar, et A. A. Khan, « Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications—a review », *Journal of Membrane Science*, vol. 259, nº 1-2, p. 10-26, août 2005, doi: 10.1016/j.memsci.2005.01.035.
[53] J. N. Pratama, H. Song, H. Kim, H. Lee, D. Shin, et B. Bae, « Evaluating the Durability of Perfluorosulfonic Acid Membranes in Fuel Cells Using Combined Open-Circuit Voltage-Accelerated Stability Testing », *Polymers*, vol. 16, nº 10, p. 1348, mai 2024, doi: 10.3390/polym16101348.
[54] L. Liu, Y. Xing, Y. Li, Z. Fu, Z. Li, et H. Li, « Enhanced mechanical durability of perfluorosulfonic acid proton-exchange membrane based on a double-layer ePTFE reinforcement strategy », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, nº 67, p. 29014-29026, août 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.06.199.
[55] D. Qiu, L. Peng, X. Lai, M. Ni, et W. Lehnert, « Mechanical failure and mitigation strategies for the membrane in a proton exchange membrane fuel cell », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 113, p. 109289, oct. 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.109289.
[56] T. K. Maiti *et al.*, « Advances in perfluorosulfonic acid-based proton exchange membranes for fuel cell applications: A review », *Chemical Engineering Journal Advances*, vol. 12, p. 100372, nov. 2022, doi: 10.1016/j.ceja.2022.100372.
[57] H. Eskandari, D. K. Paul, A. P. Young, et K. Karan, « Humidity-Dependent Hydration and Proton Conductivity of PFSA Ionomer Thin Films at Fuel-Cell-Relevant Temperatures: Effect of Ionomer Equivalent Weight and Side-Chain Characteristics », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 14, nº 45, p. 50762-50772, nov. 2022, doi: 10.1021/acsami.2c12667.
[58] M. P. Rodgers, B. P. Pearman, N. Mohajeri, L. J. Bonville, et D. K. Slattery, « Effect of perfluorosulfonic acid membrane equivalent weight on degradation under accelerated stress conditions », *Electrochimica Acta*, vol. 100, p. 180-187, juin 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.03.112.
[59] E. J. F. Dickinson et G. Smith, « Modelling the Proton-Conductive Membrane in Practical Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC) Simulation: A Review », *Membranes*, vol. 10, nº 11, p. 310, oct. 2020, doi: 10.3390/membranes10110310.
[60] Y. Yoon, « Effect of pore structure of catalyst layer in a PEMFC on its performance », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 28, nº 6, p. 657-662, juin 2003, doi: 10.1016/S0360-3199(02)00156-8.
[61] A. Mohseninia *et al.*, « Influence of Structural Modification of Micro-Porous Layer and Catalyst Layer on Performance and Water Management of PEM Fuel Cells: Hydrophobicity and Porosity », *Fuel Cells*, vol. 20, nº 4, p. 469-476, août 2020, doi: 10.1002/fuce.201900203.
[62] R. O'Hayre, « The Pt/Nafion/Air Triple Phase Boundary: Model, Experiment, and Implications for PEM Fuel Cells », *Proc. Vol.*, vol. 2004-21, nº 1, p. 23-36, janv. 2004, doi: 10.1149/200421.0023PV.
[63] A. Orfanidi, P. J. Rheinländer, N. Schulte, et H. A. Gasteiger, « Ink Solvent Dependence of the Ionomer Distribution in the Catalyst Layer of a PEMFC », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, nº 14, p. F1254-F1263, 2018, doi: 10.1149/2.1251814jes.
[64] Q. Gong *et al.*, « Effects of Ink Formulation on Construction of Catalyst Layers for High-Performance Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, nº 31, p. 37004-37013, août 2021, doi: 10.1021/acsami.1c06711.
[65] R. Lin, J. Lu, S. Liu, S. Hua, X. Cai, et A. Friedrich, « Revelation of ink solvents influence mechanism in catalyst layer of proton exchange membrane fuel cells », *Applied Surface Science*, vol. 655, p. 159608, mai 2024, doi: 10.1016/j.apsusc.2024.159608.

[66] C. Lafforgue, P. Toudret, F. Micoud, M. Heitzmann, J.-F. Blachot, et M. Chatenet, « Manufacturing of carbon-supported platinum cathodes for proton exchange membrane fuel cell using the doctor blade process: Microstructure and performance », *Journal of Power Sources*, vol. 627, p. 235851, janv. 2025, doi: 10.1016/j.jpowsour.2024.235851.
[67] S. Du *et al.*, « Effect of Dispersion Method and Catalyst on the Crack Morphology and Performance of Catalyst Layer of PEMFC », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 168, n° 11, p. 114506, nov. 2021, doi: 10.1149/1945-7111/ac3598.
[68] Y. Guo *et al.*, « The Controllable Design of Catalyst Inks to Enhance PEMFC Performance: A Review », *Electrochem. Energ. Rev.*, vol. 4, n° 1, p. 67-100, mars 2021, doi: 10.1007/s41918-020-00083-2.
[69] Z. Turtayeva *et al.*, « Manufacturing catalyst-coated membranes by ultrasonic spray deposition for PEMFC: Identification of key parameters and their impact on PEMFC performance », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, n° 36, p. 16165-16178, avr. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.03.043.
[70] P. Toudret, J.-F. Blachot, M. Heitzmann, et P.-A. Jacques, « Impact of the Cathode Layer Printing Process on the Performance of MEA Integrating PGM Free Catalyst », *Catalysts*, vol. 11, n° 6, p. 669, mai 2021, doi: 10.3390/catal11060669.
[71] B. Loppinet, G. Gebel, et C. E. Williams, « Small-Angle Scattering Study of Perfluorosulfonated Ionomer Solutions », *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, n° 10, p. 1884-1892, mars 1997, doi: 10.1021/jp9623047.
[72] B. H. Lim *et al.*, « Comparison of catalyst-coated membranes and catalyst-coated substrate for PEMFC membrane electrode assembly: A review », *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 33, p. 1-16, mai 2021, doi: 10.1016/j.cjche.2020.07.044.
[73] S. Mo *et al.*, « Recent Advances on PEM Fuel Cells: From Key Materials to Membrane Electrode Assembly », *Electrochem. Energy Rev.*, vol. 6, n° 1, p. 28, déc. 2023, doi: 10.1007/s41918-023-00190-w.
[74] J.-H. Park, B.-S. Kim, et J.-S. Park, « Effect of ionomer dispersions on the performance of catalyst layers in proton exchange membrane fuel cells », *Electrochimica Acta*, vol. 424, p. 140680, août 2022, doi: 10.1016/j.electacta.2022.140680.
[75] H. Nguyen *et al.*, « Hydrocarbon-based Pemion™ proton exchange membrane fuel cells with state-of-the-art performance », *Sustainable Energy Fuels*, vol. 5, n° 14, p. 3687-3699, 2021, doi: 10.1039/D1SE00556A.
[76] T. Li, J. Shen, G. Chen, S. Guo, et G. Xie, « Performance Comparison of Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Nafion and Aquivion Perfluorosulfonic Acids with Different Equivalent Weights as the Electrode Binders », *ACS Omega*, vol. 5, n° 28, p. 17628-17636, juill. 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c02110.
[77] K. More, R. Borup, et K. Reeves, « Identifying Contributing Degradation Phenomena in PEM Fuel Cell Membrane Electride Assemblies Via Electron Microscopy », *ECS Trans.*, vol. 3, n° 1, p. 717-733, oct. 2006, doi: 10.1149/1.2356192.
[78] P. Toudret *et al.*, « Evidence of Well-Dispersed Ionomer in the Cathode Catalyst Layer of a PEMFC by Small Angle Scattering and the Effect of its Content on Performance », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 172, n° 3, p. 034515, mars 2025, doi: 10.1149/1945-7111/adc343.
[79] F. Chabot *et al.*, « Detailed Catalyst Layer Structure of Proton Exchange Membrane Fuel Cells from Contrast Variation Small-Angle Neutron Scattering », *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 6, n° 3, p. 1185-1196, févr. 2023, doi: 10.1021/acsaem.2c02384.
[80] A. Kobayashi *et al.*, « Effect of Pt and Ionomer Distribution on Polymer Electrolyte Fuel Cell Performance and Durability », *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 4, n° 3, Art. n° 3, mars 2021, doi: 10.1021/acsaem.0c02841.
[81] Y. Wang, H. Yuan, A. Martinez, P. Hong, H. Xu, et F. R. Bockmiller, « Polymer electrolyte membrane fuel cell and hydrogen station networks for automobiles: Status, technology, and perspectives », *Advances in Applied Energy*, vol. 2, p. 100011, mai 2021, doi: 10.1016/j.adapen.2021.100011.

[82] A. Kuzume, E. Herrero, et J. M. Feliu, « Oxygen reduction on stepped platinum surfaces in acidic media », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 599, n° 2, p. 333-343, janv. 2007, doi: 10.1016/j.jelechem.2006.05.006.
[83] Government of Canada, « Platinum facts », Minerals and metals facts. [En ligne]. Disponible sur: https://natural-resources.canada.ca/minerals-mining/mining-data-statistics-analysis/minerals-metals-facts/platinum-facts
[84] S. Ott *et al.*, « Ionomer distribution control in porous carbon-supported catalyst layers for high-power and low Pt-loaded proton exchange membrane fuel cells », *Nat. Mater.*, vol. 19, n° 1, p. 77-85, janv. 2020, doi: 10.1038/s41563-019-0487-0.
[85] M. Inaba *et al.*, « The Oxygen Reduction Reaction on Pt: Why Particle Size and Interparticle Distance Matter », *ACS Catal.*, vol. 11, n° 12, p. 7144-7153, juin 2021, doi: 10.1021/acscatal.1c00652.
[86] N. Seselj, S. M. Alfaro, E. Bompolaki, L. N. Cleemann, T. Torres, et K. Azizi, « Catalyst Development for High-Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (HT-PEMFC) Applications », *Advanced Materials*, vol. 35, n° 40, p. 2302207, oct. 2023, doi: 10.1002/adma.202302207.
[87] T. E. O'Brien *et al.*, « Impact of Carbon Support Structure on the Durability of PtCo Electrocatalysts », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 168, n° 5, p. 054517, mai 2021, doi: 10.1149/1945-7111/abfe46.
[88] L. Huang, S. Zaman, X. Tian, Z. Wang, W. Fang, et B. Y. Xia, « Advanced Platinum-Based Oxygen Reduction Electrocatalysts for Fuel Cells », *Acc. Chem. Res.*, vol. 54, n° 2, p. 311-322, janv. 2021, doi: 10.1021/acs.accounts.0c00488.
[89] C. A. Campos-Roldán, D. J. Jones, J. Rozière, et S. Cavaliere, « Platinum-Rare Earth Alloy Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction: A Brief Overview », *ChemCatChem*, vol. 14, n° 19, p. e202200334, oct. 2022, doi: 10.1002/cctc.202200334.
[90] L. Dubau, J. Durst, F. Maillard, M. Chatenet, J. André, et E. Rossinot, « Heterogeneities of Aging within a PEMFC MEA », *Fuel Cells*, vol. 12, n° 2, p. 188-198, avr. 2012, doi: 10.1002/fuce.201100073.
[91] J. Y. Jung, D. Kim, I. Jang, N. D. Kim, S. J. Yoo, et P. Kim, « Synthesis of hollow structured PtNi/Pt core/shell and Pt-only nanoparticles via galvanic displacement and selective etching for efficient oxygen reduction reaction », *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, avr. 2022, doi: 10.1016/j.jiec.2022.04.011.
[92] T. Asset *et al.*, « A Review on Recent Developments and Prospects for the Oxygen Reduction Reaction on Hollow Pt-alloy Nanoparticles », *ChemPhysChem*, vol. 19, n° 13, p. 1552-1567, juill. 2018, doi: 10.1002/cphc.201800153.
[93] N. Tian, Z.-Y. Zhou, et S.-G. Sun, « Platinum Metal Catalysts of High-Index Surfaces: From Single-Crystal Planes to Electrochemically Shape-Controlled Nanoparticles », *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, n° 50, p. 19801-19817, déc. 2008, doi: 10.1021/jp804051e.
[94] H. Erikson, R. M. Antoniassi, J. Solla-Gullón, R. M. Torresi, K. Tammeveski, et J. M. Feliu, « Oxygen electroreduction on small (<10 nm) and {100}-oriented Pt nanoparticles », *Electrochimica Acta*, vol. 403, p. 139631, janv. 2022, doi: 10.1016/j.electacta.2021.139631.
[95] C. Baldizzone *et al.*, « Stability of Dealloyed Porous Pt/Ni Nanoparticles », *ACS Catal.*, vol. 5, n° 9, p. 5000-5007, sept. 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b01151.
[96] Z. Xu, H. Zhang, H. Zhong, Q. Lu, Y. Wang, et D. Su, « Effect of particle size on the activity and durability of the Pt/C electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cells », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 111-112, p. 264-270, janv. 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2011.10.007.
[97] M. Nesselberger, S. Ashton, J. C. Meier, I. Katsounaros, K. J. J. Mayrhofer, et M. Arenz, « The Particle Size Effect on the Oxygen Reduction Reaction Activity of Pt Catalysts: Influence of Electrolyte and Relation to Single Crystal Models », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, n° 43, p. 17428-17433, nov. 2011, doi: 10.1021/ja207016u.

[98] C. Roiron, C. Celle, P.-A. Jacques, M. Heitzmann, et J.-P. Simonato, « Structure–Property Relationship of Cryogel-Based Fe–N–C Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction », *Energy Fuels*, vol. 35, nº 20, p. 16814-16821, oct. 2021, doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c02580.
[99] T. Reshetenko *et al.*, « Design of PGM-free cathodic catalyst layers for advanced PEM fuel cells », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 312, p. 121424, sept. 2022, doi: 10.1016/j.apcatb.2022.121424.
[100] A. Serov *et al.*, « Nano-structured platinum group metal-free catalysts and their integration in fuel cell electrode architectures », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 237, p. 1139-1147, déc. 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.08.067.
[101] Y. Shao, J. Dodelet, G. Wu, et P. Zelenay, « PGM-Free Cathode Catalysts for PEM Fuel Cells: A Mini-Review on Stability Challenges », *Advanced Materials*, vol. 31, nº 31, p. 1807615, août 2019, doi: 10.1002/adma.201807615.
[102] S. Woo, S. Lee, A. Z. Taning, T.-H. Yang, S.-H. Park, et S.-D. Yim, « Current understanding of catalyst/ionomer interfacial structure and phenomena affecting the oxygen reduction reaction in cathode catalyst layers of proton exchange membrane fuel cells », *Current Opinion in Electrochemistry*, vol. 21, p. 289-296, juin 2020, doi: 10.1016/j.coelec.2020.03.006.
[103] A. Perego *et al.*, « Investigation of cathode catalyst layer interfaces evolution during accelerated stress tests for polymer electrolyte fuel cells », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 301, p. 120810, févr. 2022, doi: 10.1016/j.apcatb.2021.120810.
[104] M. Lopez-Haro *et al.*, « Three-dimensional analysis of Nafion layers in fuel cell electrodes », *Nat Commun*, vol. 5, nº 1, p. 5229, oct. 2014, doi: 10.1038/ncomms6229.
[105] T. Yoshizumi, H. Kubo, et M. Okumura, « Development of High-Performance FC Stack for the New MIRAI », présenté à SAE WCX Digital Summit, avr. 2021, p. 2021-01-0740. doi: 10.4271/2021-01-0740.
[106] A. Kobayashi, T. Fujii, K. Takeda, K. Tamoto, K. Kakinuma, et M. Uchida, « Effect of Pt Loading Percentage on Carbon Blacks with Large Interior Nanopore Volume on the Performance and Durability of Polymer Electrolyte Fuel Cells », *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 5, nº 1, p. 316-329, janv. 2022, doi: 10.1021/acsaem.1c02836.
[107] K. Nagamori *et al.*, « Impacts of Pt/Carbon Black Catalyst Surface Hydrophilicity on Ionomer Distribution and Durability during Water-Generating Load Cycling of Polymer Electrolyte Fuel Cells », *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 6, nº 22, p. 11481-11496, nov. 2023, doi: 10.1021/acsaem.3c01706.
[108] S. Ott *et al.*, « Impact of Carbon Support Meso-Porosity on Mass Transport and Performance of PEMFC Cathode Catalyst Layers », *ChemCatChem*, vol. 13, nº 22, p. 4759-4769, nov. 2021, doi: 10.1002/cctc.202101162.
[109] N. Ramaswamy, W. Gu, J. M. Ziegelbauer, et S. Kumaraguru, « Carbon Support Microstructure Impact on High Current Density Transport Resistances in PEMFC Cathode », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, nº 6, p. 064515, janv. 2020, doi: 10.1149/1945-7111/ab819c.
[110] J.-B. Donnet, *Carbon Black: Science and Technology, Second Edition*, 2nd ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 1993.
[111] S. Khodabakhshi, P. F. Fulvio, et E. Andreoli, « Carbon black reborn: Structure and chemistry for renewable energy harnessing », *Carbon*, vol. 162, p. 604-649, juin 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2020.02.058.
[112] H. Daimon, H. Inoue, et M. Inaba, « Pore Structure and Durability Improvement of CNovel® Mesoporous Carbon as a Support Material for Pt Catalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 172, nº 3, p. 034503, mars 2025, doi: 10.1149/1945-7111/adb945.
[113] M. Uchida, Y. Aoyama, M. Tanabe, N. Yanagihara, N. Eda, et A. Ohta, « Influences of Both Carbon Supports and Heat-Treatment of Supported Catalyst on Electrochemical Oxidation of Methanol », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, nº 8, p. 2572-2576, août 1995, doi: 10.1149/1.2050055.

[114] F. Maillard, P. A. Simonov, et E. R. Savinova, « Carbon Materials as Supports for Fuel Cell Electrocatalysts », in *Carbon Materials for Catalysis*, 1re éd., P. Serp et J. L. Figueiredo, Éd., Wiley, 2008, p. 429-480. doi: 10.1002/9780470403709.ch12.
[115] S. Sharma et B. G. Pollet, « Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review », *Journal of Power Sources*, vol. 208, p. 96-119, juin 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.02.011.
[116] J. Marie *et al.*, « Platinum supported on resorcinol–formaldehyde based carbon aerogels for PEMFC electrodes: Influence of the carbon support on electrocatalytic properties », *J Appl Electrochem*, vol. 37, no 1, p. 147-153, déc. 2006, doi: 10.1007/s10800-006-9226-8.
[117] N. Job *et al.*, « Preparation of highly loaded Pt/carbon xerogel catalysts for Proton Exchange Membrane fuel cells by the Strong Electrostatic Adsorption method », *Catalysis Today*, vol. 150, no 1-2, p. 119-127, févr. 2010, doi: 10.1016/j.cattod.2009.06.022.
[118] Z. Zeng *et al.*, « Ultrahigh Mass Activity Pt Entities Consisting of Pt Single atoms, Clusters, and Nanoparticles for Improved Hydrogen Evolution Reaction », *Small*, vol. 19, no 29, p. 2205885, juill. 2023, doi: 10.1002/smll.202205885.
[119] J. Castro-Gutiérrez *et al.*, « Molecular sieving of linear and branched C6 alkanes by tannin-derived carbons », *Carbon*, vol. 174, p. 413-422, avr. 2021, doi: 10.1016/j.carbon.2020.12.061.
[120] B. Vion-Dury, M. Chatenet, L. Guétaz, et F. Maillard, « Determination of Aging Markers and their Use as a Tool to Characterize Pt/C Nanoparticles Degradation Mechanism in Model PEMFC Cathode Environment », *ECS Trans.*, vol. 41, no 1, p. 697-708, oct. 2011, doi: 10.1149/1.3635604.
[121] S. G. Rinaldo, J. Stumper, et M. Eikerling, « Physical Theory of Platinum Nanoparticle Dissolution in Polymer Electrolyte Fuel Cells », *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no 13, p. 5773-5785, avr. 2010, doi: 10.1021/jp9101509.
[122] K. H. Kangasniemi, D. A. Condit, et T. D. Jarvi, « Characterization of Vulcan Electrochemically Oxidized under Simulated PEM Fuel Cell Conditions », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no 4, p. E125, 2004, doi: 10.1149/1.1649756.
[123] S. Maass, F. Finsterwalder, G. Frank, R. Hartmann, et C. Merten, « Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes », *Journal of Power Sources*, vol. 176, no 2, p. 444-451, févr. 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.08.053.
[124] F. Liu, Z. Gao, J. Su, et L. Guo, « An Experimental Investigation of the Effect of Platinum on the Corrosion of Cathode Carbon Support in a PEMFC », *ChemSusChem*, vol. 15, no 10, mai 2022, doi: 10.1002/cssc.202102726.
[125] T. Mittermeier, A. Weiß, F. Hasché, et H. A. Gasteiger, « PEM Fuel Cell Start-Up/Shut-Down Losses vs Relative Humidity: The Impact of Water in the Electrode Layer on Carbon Corrosion », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no 16, p. F1349-F1357, 2018, doi: 10.1149/2.0931816jes.
[126] L. Castanheira *et al.*, « Carbon Corrosion in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells: From Model Experiments to Real-Life Operation in Membrane Electrode Assemblies », *ACS Catal.*, vol. 4, no 7, Art. no 7, juill. 2014, doi: 10.1021/cs500449q.
[127] L. Castanheira, W. O. Silva, F. H. B. Lima, A. Crisci, L. Dubau, et F. Maillard, « Carbon Corrosion in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells: Effect of the Carbon Structure, the Degradation Protocol, and the Gas Atmosphere », *ACS Catal.*, vol. 5, no 4, p. 2184-2194, avr. 2015, doi: 10.1021/cs501973j.
[128] K. Kinoshita et J. A. S. Bett, « Potentiodynamic analysis of surface oxides on carbon blacks », *Carbon*, vol. 11, no 4, p. 403-411, août 1973, doi: 10.1016/0008-6223(73)90080-8.
[129] D. A. Stevens et J. R. Dahn, « Thermal degradation of the support in carbon-supported platinum electrocatalysts for PEM fuel cells », *Carbon*, vol. 43, no 1, p. 179-188, 2005, doi: 10.1016/j.carbon.2004.09.004.
[130] N. M. Marković, T. J. Schmidt, V. Stamenković, et P. N. Ross, « Oxygen Reduction Reaction on Pt and Pt Bimetallic Surfaces: A Selective Review », *Fuel Cells*, vol. 1, no 2, p. 105-116, juill. 2001, doi: 10.1002/1615-6854(200107)1:2<105::AID-FUCE105>3.0.CO;2-9.

[131] T. Kinumoto *et al.*, « Durability of perfluorinated ionomer membrane against hydrogen peroxide », *Journal of Power Sources*, vol. 158, n° 2, p. 1222-1228, août 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.10.043.
[132] L. Dubau, L. Castanheira, G. Berthomé, et F. Maillard, « An identical-location transmission electron microscopy study on the degradation of Pt/C nanoparticles under oxidizing, reducing and neutral atmosphere », *Electrochimica Acta*, vol. 110, p. 273-281, nov. 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.03.184.
[133] C. A. Reiser *et al.*, « A Reverse-Current Decay Mechanism for Fuel Cells », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 8, n° 6, p. A273, 2005, doi: 10.1149/1.1896466.
[134] T. Drugeot, « Understanding of degradation mechanisms and quantification of performance losses in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell during shut-down/start-up phases », Université Grenoble Alpes - UGA, Grenoble, 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://theses.hal.science/tel-04109893
[135] O. V. Cherstiouk *et al.*, « Microstructure effects on the electrochemical corrosion of carbon materials and carbon-supported Pt catalysts », *Electrochimica Acta*, vol. 55, n° 28, p. 8453-8460, déc. 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2010.07.047.
[136] K. Artyushkova, S. Pylypenko, M. Dowlapalli, et P. Atanassov, « 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*, vol. 214, p. 303-313, sept. 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.04.095.
[137] E. Padgett *et al.*, « Mitigation of PEM Fuel Cell Catalyst Degradation with Porous Carbon Supports », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, n° 4, p. F198-F207, 2019, doi: 10.1149/2.0371904jes.
[138] M. Ko, E. Padgett, V. Yarlagadda, A. Kongkanand, et D. A. Muller, « Revealing the Nanostructure of Mesoporous Fuel Cell Catalyst Supports for Durable, High-Power Performance », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 168, n° 2, p. 024512, févr. 2021, doi: 10.1149/1945-7111/abe28e.
[139] M. Thommes *et al.*, « Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, n° 9-10, p. 1051-1069, oct. 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
[140] A. V. Neimark, Y. Lin, P. I. Ravikovitch, et M. Thommes, « Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons », *Carbon*, vol. 47, n° 7, p. 1617-1628, juin 2009, doi: 10.1016/j.carbon.2009.01.050.
[141] V. Yarlagadda *et al.*, « Boosting Fuel Cell Performance with Accessible Carbon Mesopores », *ACS Energy Lett.*, vol. 3, n° 3, Art. n° 3, mars 2018, doi: 10.1021/acsenergylett.8b00186.
[142] K. Kodama *et al.*, « Effect of the Side-Chain Structure of Perfluoro-Sulfonic Acid Ionomers on the Oxygen Reduction Reaction on the Surface of Pt », *ACS Catal.*, vol. 8, n° 1, p. 694-700, janv. 2018, doi: 10.1021/acscatal.7b03571.
[143] V. Yarlagadda, N. Ramaswamy, R. S. Kukreja, et S. Kumaraguru, « Ordered mesoporous carbon supported fuel cell cathode catalyst for improved oxygen transport », *Journal of Power Sources*, vol. 532, p. 231349, juin 2022, doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.231349.
[144] M. Laurent-Brocq, N. Job, D. Eskenazi, et J.-J. Pireaux, « Pt/C catalyst for PEM fuel cells: Control of Pt nanoparticles characteristics through a novel plasma deposition method », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 147, p. 453-463, avr. 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.06.021.
[145] M. Wang *et al.*, « Elucidating the mechanistic synergy of fluorine and oxygen doping in boosting platinum-based catalysts for proton exchange membrane fuel cells », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 682, p. 115-123, mars 2025, doi: 10.1016/j.jcis.2024.11.196.
[146] S.-Y. Lee, J.-M. Park, et S.-J. Park, « Roles of nitric acid treatment on PtRu catalyst supported on graphite nanofibers and their methanol electro-oxidation behaviors », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, n° 29, p. 16468-16473, oct. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.04.181.
[147] Z. Fang, M. S. Lee, J. Y. Kim, J. H. Kim, et T. F. Fuller, « The Effect of Carbon Support Surface Functionalization on PEM Fuel Cell Performance, Durability, and Ionomer Coverage in the

Catalyst Layer », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, n° 6, Art. n° 6, mars 2020, doi: 10.1149/1945-7111/ab7ea3.

[148] J. H. Kim, J. Y. Cheon, T. J. Shin, J. Y. Park, et S. H. Joo, « Effect of surface oxygen functionalization of carbon support on the activity and durability of Pt/C catalysts for the oxygen reduction reaction », *Carbon*, vol. 101, p. 449-457, mai 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2016.02.014.

[149] V. Comignani, J. M. Sieben, M. D. Sanchez, et M. M. E. Duarte, « Influence of carbon support properties on the electrocatalytic activity of PtRuCu nanoparticles for methanol and ethanol oxidation », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, n° 39, p. 24785-24796, sept. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.08.079.

[150] J.-J. Fan, Y.-J. Fan, R.-X. Wang, S. Xiang, H.-G. Tang, et S.-G. Sun, « A novel strategy for the synthesis of sulfur-doped carbon nanotubes as a highly efficient Pt catalyst support toward the methanol oxidation reaction », *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, n° 36, p. 19467-19475, 2017, doi: 10.1039/C7TA05102F.

[151] C. R. Raj, A. Samanta, S. H. Noh, S. Mondal, T. Okajima, et T. Ohsaka, « Emerging new generation electrocatalysts for the oxygen reduction reaction », *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, n° 29, p. 11156-11178, 2016, doi: 10.1039/C6TA03300H.

[152] W. Shi, K.-H. Wu, J. Xu, Q. Zhang, B. Zhang, et D. S. Su, « Enhanced Stability of Immobilized Platinum Nanoparticles through Nitrogen Heteroatoms on Doped Carbon Supports », *Chem. Mater.*, vol. 29, n° 20, p. 8670-8678, oct. 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.7b02658.

[153] Y. Zhou *et al.*, « Enhancement of Pt and Pt-alloy fuel cell catalyst activity and durability via nitrogen-modified carbon supports », *Energy Environ. Sci.*, vol. 3, n° 10, p. 1437, 2010, doi: 10.1039/c003710a.

[154] E. Hornberger *et al.*, « Impact of Carbon N-Doping and Pyridinic-N Content on the Fuel Cell Performance and Durability of Carbon-Supported Pt Nanoparticle Catalysts », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 14, n° 16, p. 18420-18430, avr. 2022, doi: 10.1021/acsami.2c00762.

[155] J. M. Yoo, C.-Y. Ahn, J. Lee, et Y.-E. Sung, « Effect of different surface functional groups on carbon supports toward methanol electro-oxidation of Pt nanoparticles », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 875, p. 113931, oct. 2020, doi: 10.1016/j.jelechem.2020.113931.

[156] Y. Cong *et al.*, « Uniform $Pd_{0.33}$ $Ir_{0.67}$ nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon with remarkable activity toward the alkaline hydrogen oxidation reaction », *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, n° 7, p. 3161-3169, 2019, doi: 10.1039/C8TA11019K.

[157] R. Chambers *et al.*, « Pt Nanoparticles Electrochemically Deposited onto Heteroatom-Doped Graphene Supports as Electrocatalysts for ORR in Acid Media », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 171, n° 9, p. 096506, sept. 2024, doi: 10.1149/1945-7111/ad7296.

[158] M. Chatenet *et al.*, « Fluorination and its Effects on Electrocatalysts for Low-Temperature Fuel Cells », *Advanced Energy Materials*, vol. 13, n° 15, p. 2204304, avr. 2023, doi: 10.1002/aenm.202204304.

[159] S. Berthon-Fabry, L. Dubau, Y. Ahmad, K. Guerin, et M. Chatenet, « First Insight into Fluorinated Pt/Carbon Aerogels as More Corrosion-Resistant Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Cathodes », *Electrocatalysis*, vol. 6, n° 6, p. 521-533, nov. 2015, doi: 10.1007/s12678-015-0267-9.

[160] Y. Ahmad, S. Berthon-Fabry, M. Chatenet, G. Monier, M. Dubois, et K. Guerin, « Advances in tailoring the water content in porous carbon aerogels using RT-pulsed fluorination », *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 238, p. 109633, oct. 2020, doi: 10.1016/j.jfluchem.2020.109633.

[161] W.-J. Lee *et al.*, « In Situ Engineering of a Metal Oxide Protective Layer into Pt/Carbon Fuel-Cell Catalysts by Atomic Layer Deposition », *Chem. Mater.*, vol. 34, n° 13, p. 5949-5959, juill. 2022, doi: 10.1021/acs.chemmater.2c00928.

[162] M. Zatoń, J. Rozière, et D. J. Jones, « Current understanding of chemical degradation mechanisms of perfluorosulfonic acid membranes and their mitigation strategies: a review », *Sustainable Energy Fuels*, vol. 1, n° 3, p. 409-438, 2017, doi: 10.1039/C7SE00038C.

Chapitre 2

Méthodologie expérimentale : de la synthèse de catalyseurs aux tests de vieillissement

Ce chapitre est consacré à la synthèse et à la caractérisation de catalyseurs Pt/C élaborés sur différents types de supports carbonés mésoporeux. Les protocoles exposés vont de la synthèse des catalyseurs Pt/C utilisés aux tests de durabilité en cellule différentielle et analyses post-mortem. Le chapitre est découpé en plusieurs sections :

- Protocole de synthèse des catalyseurs Pt/C par voie polyol et autres protocoles expérimentaux associés (techniques de suivi de synthèse, dosage, etc.).
- Analyses physicochimiques des matériaux obtenus, mobilisant un ensemble de méthodes avancées de caractérisations structurales, morphologiques et spectroscopiques.
- Protocole de fabrication d'assemblages membrane-électrode (AME) à partir de ces catalyseurs synthétisés
- Techniques de caractérisations électrochimiques retenues pour évaluer les performances des AME et leur durabilité en utilisant des tests de vieillissements accélérés.

Chapitre 2. Méthodologie expérimentale : de la synthèse de catalyseurs aux tests de vieillissement

Le but de ce chapitre est de décrire les différents protocoles expérimentaux utilisés et présentés dans ces travaux de recherche. Ce dernier a une visée purement expérimentale.

Dans un premier temps, sera décrite la méthodologie de synthèse des catalyseurs Pt/C par voie polyol, avec les protocoles expérimentaux et les techniques de suivi de synthèse. Ensuite, les analyses physico-chimiques menées sur les carbones, les catalyseurs et les couches actives grâce à diverses méthodes de caractérisation avancées seront présentées. Le chapitre expose aussi la fabrication des AME à partir de ces catalyseurs, ainsi que les tests électrochimiques réalisés pour évaluer leurs performances et leur durabilité dans une cellule différentielle. Enfin, les tests de vieillissement accéléré utilisés pour simuler la corrosion du carbone et juger de la stabilité des AME seront détaillés.

2.1 Synthèse de catalyseurs Pt/C à partir de différents types de supports carbonés mésoporeux

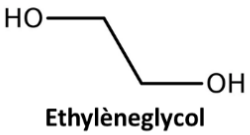
Cette section aborde la synthèse de catalyseurs pour PEMFC. Par soucis de temps, de maîtrise et de reproductibilité des échantillons, il a été choisi d'explorer uniquement la voie polyol, méthode de synthèse la plus maitrisée au laboratoire.

2.1.1 Méthode de synthèse des catalyseurs Pt/C : voie polyol et protocoles expérimentaux

Les travaux de thèse se sont principalement concentrés sur la synthèse de catalyseur Pt/C en milieu polyol. Cette approche simple relève de la chimie douce, permettant de contrôler la croissance des particules par l'action du polyol, qui agit à la fois comme solvant et agent réducteur. Les polyols présentent plusieurs atouts : leur polarité, leur point d'ébullition élevé, leur capacité réductrice et leur aptitude à solubiliser de nombreux sels métalliques, ce qui les rend particulièrement adaptés à la fabrication de catalyseurs Pt/C.

Il s'agit de mettre en suspension dans un polyol (phase liquide) un précurseur de métal (dans notre cas, des sels de platine tel que H_2PtCl_6) et un support carboné : en chauffant le mélange réactionnel, il est possible de provoquer la réduction des sels métalliques, et ainsi provoquer la formation de métaux (des nanoparticules de platine dans ces travaux) sur le carbone choisi. La taille et la forme des nanoparticules métalliques synthétisées peuvent être contrôlées par différents paramètres de synthèse (température, concentration des réactifs, ajout de stabilisants dans le mélange réactionnel, etc).

La figure 2.1 ci-dessous présente les caractéristiques de l'éthylène glycol (EG), solvant utilisé pour synthétiser les catalyseurs Pt/C dans la suite de ce manuscrit :



	Température d'ébullition (°C)	Permittivité ε (pF/m)	Moment dipolaire μ (Debye)
Eau	100	78,5	1,45
Ethylèneglycol	198	38	2,28

Figure 2.1. Caractéristiques de l'éthylène glycol solvant réducteur utilisé pour réaliser la synthèse des catalyseurs Pt/C par voie polyol

Au cours de la synthèse polyol, il est possible de distinguer plusieurs étapes nécessaires afin d'obtenir un catalyseur Pt/C. Les différentes étapes sont détaillées ci-dessous et accompagnées d'un schéma figure 2.2 :

- Dissolution du précurseur métallique et mise en suspension du support carboné dans l'EG,
- Réaction de réduction en température du platine (et espèces dissoutes) sur le support carboné en milieu alcalin (équilibrage du pH avant l'étape de chauffe),
- Nucléation et croissance des nanoparticules métalliques sur le support carboné,
- Rééquilibrage du pH à l'issu de l'étape de chauffe pour promouvoir l'adsorption des nanoparticules formées sur le support carboné,
- Filtration et séchage de la poudre de catalyseur Pt/C obtenue à l'issue de la synthèse polyol, broyage si nécessaire.

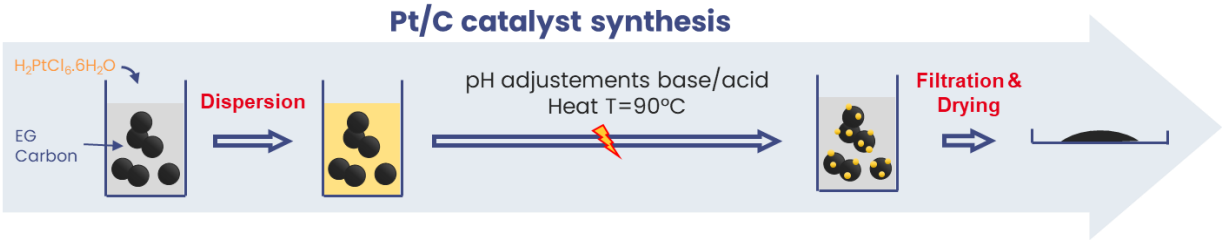


Figure 2.2. Schéma de principe de la synthèse polyol pour obtenir un catalyseur Pt/C, et grandes étapes du protocole associé

Le protocole de synthèse utilisé au début des travaux de thèse est inspiré du brevet déposé par la société AMALYST LIMITED^{TM} (entreprise britannique spécialisée dans la synthèse de matériaux catalytiques qui a fermé depuis) en 2021 [1]. Le brevet était destiné à protéger initialement la synthèse de catalyseur Pt/C avec des feuillets de graphène comme support carboné de catalyseur.

Le protocole initial (appelé « P1 ») est le suivant :
Une solution d'acide hexachloroplatinique ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, masse calculée en fonction du wt%Pt souhaité – environ 3,36 g dispersé dans de l'eau désionisé pour un chargement cible d'environ 40 wt%Pt) dans l'éthylène glycol (EG, 30 mL) est ajoutée goutte à goutte dans un volume d'EG (300 mL) sous agitation mécanique (330 tr.min^{-1}) pendant 10 minutes à température ambiante. Ensuite, une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (4,8 g dans 100 mL d'eau déionisée – réaction exothermique, ajouter l'eau lentement) est incorporée afin d'ajuster le pH entre 11 et 12 (la totalité de la solution est généralement utilisée). Le support carboné choisi est alors introduit dans le mélange et agité pendant 1 heure (3 g de support carboné pour obtenir un catalyseur avec un chargement cible d'environ 40 wt%Pt). La solution est portée à 90 °C pendant 5 heures afin de réduire complètement le sel

métallique. Après refroidissement et agitation pendant une nuit, le pH est ajusté entre 2 et 3 à l'aide d'une solution d'acide nitrique HNO_3 1 M. Cette étape favorise l'adsorption des nanoparticules métalliques en suspension sur le support carboné. Le mélange est ensuite agité à température ambiante pendant 24 heures. Le catalyseur obtenu (Pt/C) est ensuite filtré et lavé 3 fois (redisperser dans 300 mL d'eau déionisée à 40 °C, agiter à 400 $tr.min^{-1}$ pendant 30 minutes, puis filtrer pour récupérer le gâteau). Enfin, le gâteau est séché à l'étuve à 95–100 °C sous air à pression atmosphérique.

Il est important de noter que les matériaux synthétisés sont classés comme « pyrophorique » : les catalyseurs doivent être manipulés avec précaution et ne pas rentrer en contact direct avec d'autres solvants que l'eau (alcool, etc.).

Une nouvelle méthodologie est proposée suite aux résultats présentés dans le chapitre 3. Le nouveau protocole (appelé « P2 ») pour synthétiser un catalyseur avec un chargement cible de 40 wt%Pt proposé est le suivant :
Une solution d'acide hexachloroplatinique est formulée à partir de 885 mg de $H_2PtCl_6.xH_2O$ (Sigma Aldrich) dispersée dans 10 mL d'EG (dispersion sous agitation mécanique à 400 $tr.min^{-1}$ pendant 10 min à température ambiante). En parallèle, 500 mg d'un support carboné sont dispersés dans 90 mL d'EG sous agitation mécanique (400 $tr.min^{-1}$) pendant au moins 30 min (si nécessaire, le mélange d'EG et de carbone est placé dans un bain à ultrasons pour aider à la dispersion). La solution d'acide hexachloroplatinique de 10 mL est ajoutée goutte à goutte dans le mélange d'EG et carbone en suspension (agitation mécanique pendant 10 min à 400 $tr.min^{-1}$). Ensuite, un volume de 9 mL de solution de NaOH (4,8 g dans 100 mL d'eau déionisée) est incorporé afin d'ajuster le pH entre 11 et 12 du mélange réactionnel (agitation mécanique pendant 10 min à 400 $tr.min^{-1}$). Le mélange réactionnel alcalin est placé dans un bain d'huile ou chauffe-ballon préchauffé à 90 °C pendant 3 heures sous bullage d'azote et agitation mécanique (800 $tr.min^{-1}$). Après refroidissement du mélange réactionnel pendant 1 nuit toujours sous agitation mécanique, le pH est ajusté entre 2 et 3 à l'aide d'un volume de 14 mL provenant d'une solution d'HNO_3 1 M. Le mélange est ensuite agité à température ambiante pendant 24 heures. Le catalyseur obtenu (Pt/C) est ensuite filtré (filtration Büchner) et lavé 3 fois (redisperser dans 250 mL d'eau déionisée à 55 °C, agiter à 400 $tr.min^{-1}$ pendant au moins une heure, puis filtré pour récupérer le gâteau). Enfin, le gâteau est séché à l'étuve à 90 °C sous vide (- 0,7 bars) pendant au moins 24 heures. Le gâteau sec est ensuite broyé manuellement dans un mortier, puis stocké dans des flacons sous atmosphère argon.

Pour chaque support carboné étudié, les synthèses avec le protocole P2 ont été reproduites au moins deux fois dans des conditions de synthèse identiques afin de s'assurer de la répétabilité des résultats.

Pour ce dernier protocole, plusieurs techniques et méthodes de suivi avec prélèvements et mesures au cours de l'expérience ont été mises en place pour suivre les réactions se déroulant lors la synthèse polyol (elles seront détaillées dans la partie suivante). Ce dernier protocole sera utilisé à partir de la section du Chapitre 4, puis jusqu'à la fin du manuscrit.

2.1.2 Suivi réactionnel : discussion autour des méthodes de suivi pH, UV et conductimétrique

Trois types de techniques de suivi ont été mis en place afin d'étudier la synthèse de catalyseur Pt/C par voie polyol (en particulier pendant l'étape de chauffe où a lieu la réduction du précurseur métallique H_2PtCl_6) :

- La méthode de **« suivi pH »** : d'après la bibliographie, le pH joue un rôle majeur dans la nucléation et la croissance des nanoparticules de Pt [2], [3]. On utilise des « EtOH-trodes » afin de suivre le pH du milieu réactionnel qui est considéré comme non-aqueux. Ces sondes

semblent très sensibles à l'étalonnage du pH-mètre ainsi qu'aux dégradations qu'elles subissent au fur et à mesure de leur utilisation (mélange réactionnel agressif, pollution de la sonde et dégradation de l'électrolyte constatées).

- La méthode de **« suivi par conductivité ionique »**, généralement peu abordée dans la bibliographie. El-Sayed et al. ont montré que ce suivi pouvait être pertinent pour détecter le temps optimal de synthèse et le temps à partir duquel la dégradation de l'EG était observée [4]. Le suivi de conductivité pourrait donc compléter le suivi pH. Ce type de mesure semble fonctionner dans notre milieu réactionnel, en revanche on observe une forte dépendance des valeurs en fonction de la profondeur d'immersion de la sonde.

- La méthode de **« suivi par spectroscopie UV »** : Ce suivi permet en premier lieu de suivre l'évolution de la réduction du précurseur de platine lors de l'étape de chauffe (suivi de l'absorbance qui est proportionnelle à la concentration des complexes de platine, bien que les hypothèses de la loi de Beer-Lambert ne soient pas totalement respectées). Il nécessite de mettre en place des solutions étalons pour rentrer dans la gamme d'absorbance de l'équipement.

La figure 2.3 montre ci-dessous un exemple et une comparaison des suivis pH et conductivité mis en place pour une synthèse de catalyseur Pt/C :

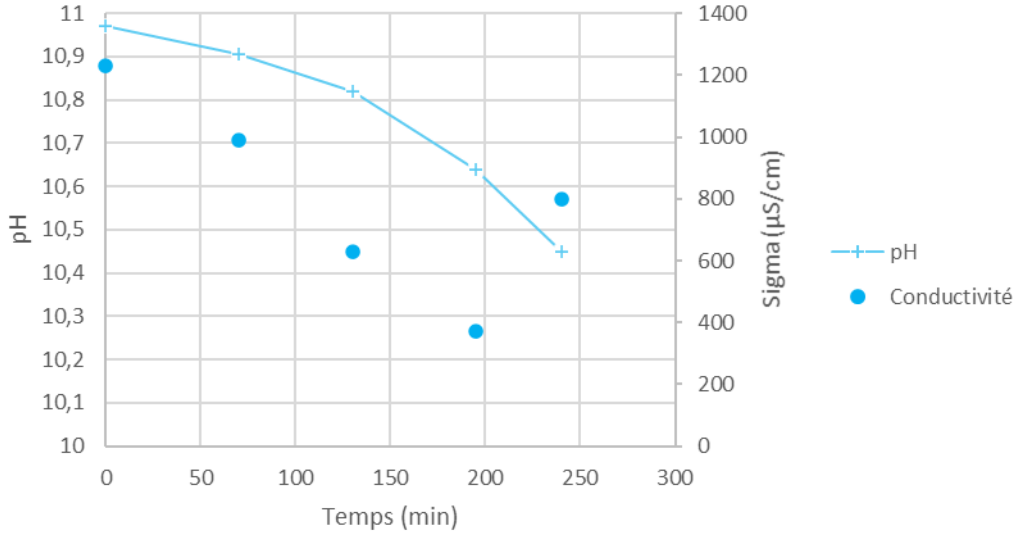


Figure 2.3. Exemple de suivi pH et conductivité pendant la synthèse du catalyseur Pt/C par voie polyol lors de la chauffe à 90 °C

Le suivi par conductivité a rapidement été abandonné en raison de son caractère non reproductible et trop aléatoire (sonde en partie dégradée lors de l'utilisation). Le suivi pH permet d'avoir un suivi de réaction, mais n'est pas assez précis : la sonde EtOH-trode ne pouvant pas rester longtemps immergée dans le milieu réactionnel, les temps de stabilisation pour relever une mesure fiable de pH n'était pas réellement satisfaisante. Le suivi par spectroscopie UV a donc été mis en place au cours des travaux de thèse. Le principe et le protocole du dosage sont explicité ci-dessous.

2.1.3 Principe du suivi par spectroscopie UV

Des prélèvements dans le milieu réactionnel lors de l'étape de chauffe à 90 °C sont réalisés à différents temps de réaction. L'échantillon à analyser est dilué (pour respecter la gamme de sensibilité de l'équipement de mesure) puis placé dans une cuve en quartz transparente.

Les ions/complexes contenus dans la solution diluée sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques lorsque cette dernière est soumise à un rayonnement dans la gamme de longueurs d'ondes des UV (190nm à 350nm pour l'équipement du laboratoire). On relève l'intensité lumineuse qui est absorbée en fonction de la longueur d'onde : deux pics caractéristiques se situant à 267 nm et 206 nm sont présents lors de ce suivi. L'attribution de ces pics au seul complexe $PtCl_6^{2-}$ ou aux deux complexes $PtCl_6^{2-}$ et $PtCl_4^{2-}$ est l'objet de discussion dans la littérature (*Georgieva et al., Anal Bioanal Chem, 2003* ; *Chen et al., Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000*). Dans cette étude, le pic à 267 nm sera attribué au complexe $PtCl_6^{2-}$ et le pic à 206 nm à $PtCl_4^{2-}$. On se concentrera ici principalement sur l'évolution de l'intensité du pic présent à 267 nm.

Cette technique nécessite la mise en place de solutions étalons, toutes réalisées à partir de la solution mère de départ (en début de synthèse), contenant H_2PtCl_6.xH2O, EG et support carboné.

NB : les étalons et les échantillons analysés ne respectent pas tous les critères de la loi de Beer-Lambert (à savoir le caractère « limpide » de la solution car contiennent techniquement des particules de carbone).

- **Protocole et stabilité des étalons**

Ce protocole est donné pour une synthèse réalisée avec 100mL d'EG, 500mg de support carboné et un chargement visé de 40wt% en Pt.

1) Avant l'étape d'ajout de NaOH dans la solution d'EG, il faut réaliser les solutions étalons :

    a. 177µL du mélange réactionnel EG + précurseur de Pt + carbone sont prélevés, puis dilués avec de l'EG dans une fiole de 50mL. La concentration de [Pt] doit être environ de $6{,}02.10^{-5}$M. Cette solution étalon se nomme A.

    b. A partir de la solution A, deux autres étalons, B et C sont préparés. Pour B, 5mL de la solution A sont prélevés puis dilués avec de l'EG dans une fiole de 10mL ([Pt] = $3{,}01.10^{-5}$M). Pour C, 2,5mL de la solution A sont prélevés puis dilués avec de l'EG dans une fiole de 10mL ([Pt] = $1{,}50.10^{-5}$M).

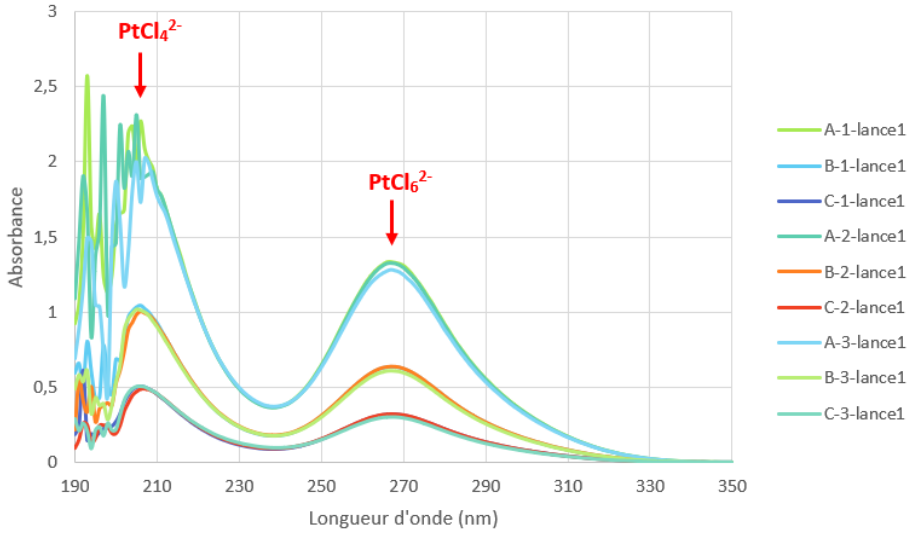
2) Les étalons sont passés à l'UV, puis stockés au frigo à l'abri de la lumière.

3) Lors d'un point de suivi UV pendant la synthèse, 20µL du mélange réactionnel (+NaOH + HNO_3) sont prélevés puis dilués dans une fiole de 10 mL avec de l'EG. Cette dilution est ensuite mesurée au spectromètre UV.

4) Les 3 solutions étalons sont analysées à plusieurs reprises pour évaluer leur stabilité le temps de la synthèse.

- **Stabilité des solutions étalons A, B et C**

Les étalons ont été mesurés 3 fois : au temps initial, 5h après et 28h après. Les spectres d'absorption obtenus sont présentés sur la figure 2.4 ci-dessous :



	A	B	C
0h	A-1-lance1	B-1-lance1	C-1-lance1
5h	A-2-lance1	B-2-lance1	C-2-lance1
28h	A-3-lance1	B-3-lance1	C-3-lance1

Figure 2.4. Spectres d'absorption dans le domaine UV-visible (UV-vis) des solutions étalons réalisées à partir du mélange réactionnel de synthèse d'un catalyseur Pt/C et nomenclature des solutions étalons

On remarque que l'intensité du pic caractéristique à 267nm diminue légèrement à partir de 28h. Globalement, les étalons sont plutôt stables sur la plage de durée de la synthèse.

Une étude de l'influence du milieu ainsi que du pH a été réalisée afin d'évaluer l'influence de ces paramètres sur les pics caractéristiques de $H_2PtCl_6^{2-}$ en UV-vis. Les résultats sont présentés dans la figure 2.5 ci-dessous :

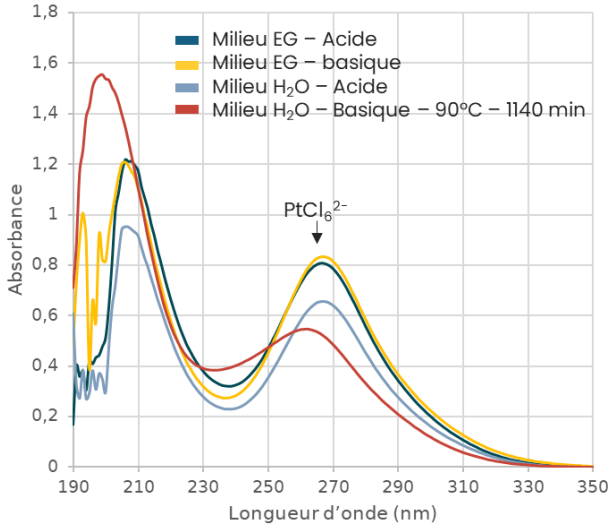


Figure 2.5. Spectres d'absorption dans le domaine UV-visible (UV-vis) de l'acide hexachloroplatinique en milieu éthylène glycol acide/basique et aqueux acide/basique

Les pics caractéristiques à 206 nm et 267 nm de l'acide hexachloroplatinique semblent identiques en EG (éthylène glycol) basique ou acide. De même, les pics semblent également identiques en milieu aqueux, en milieu acide ou basique. Après chauffe à 90 °C du milieu aqueux basique pendant 1140 min,

on observe un léger décalage des pics vers les plus basses longueurs d'onde, qui pourrait être dû à la modification de la sphère de coordination du Pt.

- **Résultats et comparaison des suivis de synthèse par spectroscopie UV et pH**

Les spectres d'absorption UV effectués à différents temps durant l'étape de chauffe de la synthèse du catalyseur Pt/C sont présentés en figure 2.5 ci-dessous. Le milieu réactionnel est ici chauffé de 25 °C à 90 °C (rampe de température, environ 6,5 °C.min^{-1}).

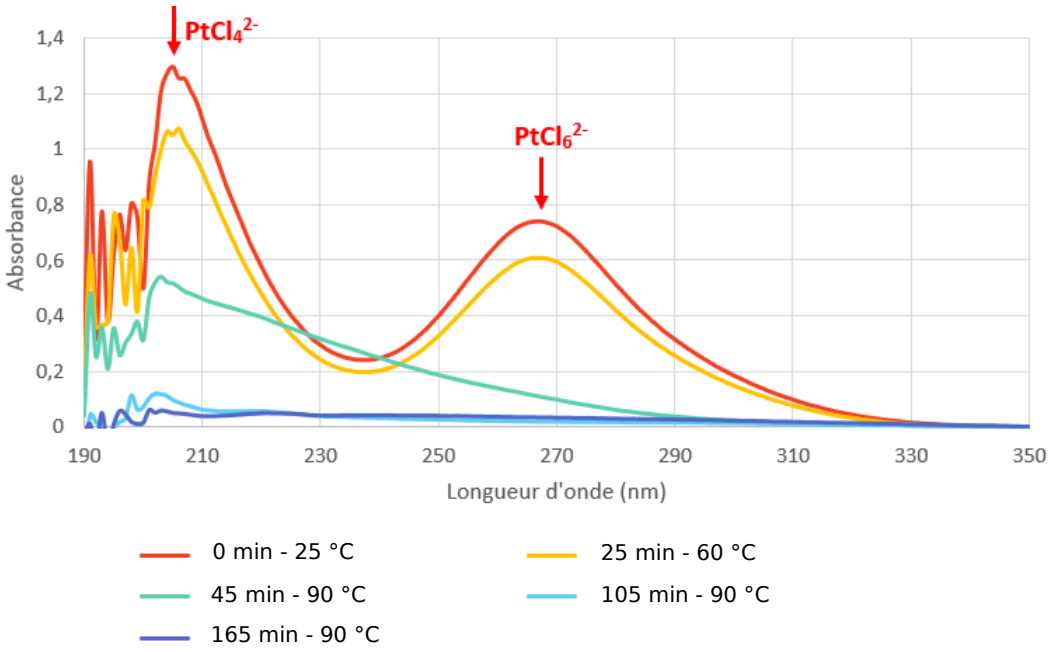


Figure 2.6. Suivi par spectroscopie UV des étapes de synthèse polyol pour un catalyseur Pt/C synthétisé par voie polyol. Le milieu réactionnel est ici chauffé de 25 °C à 90 °C (rampe de température, environ 1,5 °C.min^{-1}).

L'intensité du pic caractéristique du complexe $PtCl_6^{2-}$ à 267 nm diminue fortement dès le début de la chauffe (cf. courbe jaune). Ainsi, à 90 °C, ce complexe n'est quasiment plus présent en solution (fin de la rampe de température). Le pic caractéristique à 206 nm de $PtCl_4^{2-}$ diminue fortement également, mais reste plus intense lorsque la température de chauffe arrive à 90 °C (cf. courbe verte figure 2.6) ce qui pourrait confirmer une contribution du complexe de Pt(II) à ce pic à 206nm lors de la réaction de réduction du précurseur de platine.

Après 60 min de chauffe à 90°C, on ne détecte quasiment plus aucun complexe en solution par spectroscopie UV. Le suivi UV a été poussé jusqu'à l'ajout de HNO_3. L'ajout d'acide est censé finaliser la réduction de tout le platine présent initialement en solution (promotion adsorption et ancrage des nuclei de platine sur le support carboné avec ajout de HNO_3). Les spectres d'absorption sont disponibles dans la figure 2.7 ci-dessous :

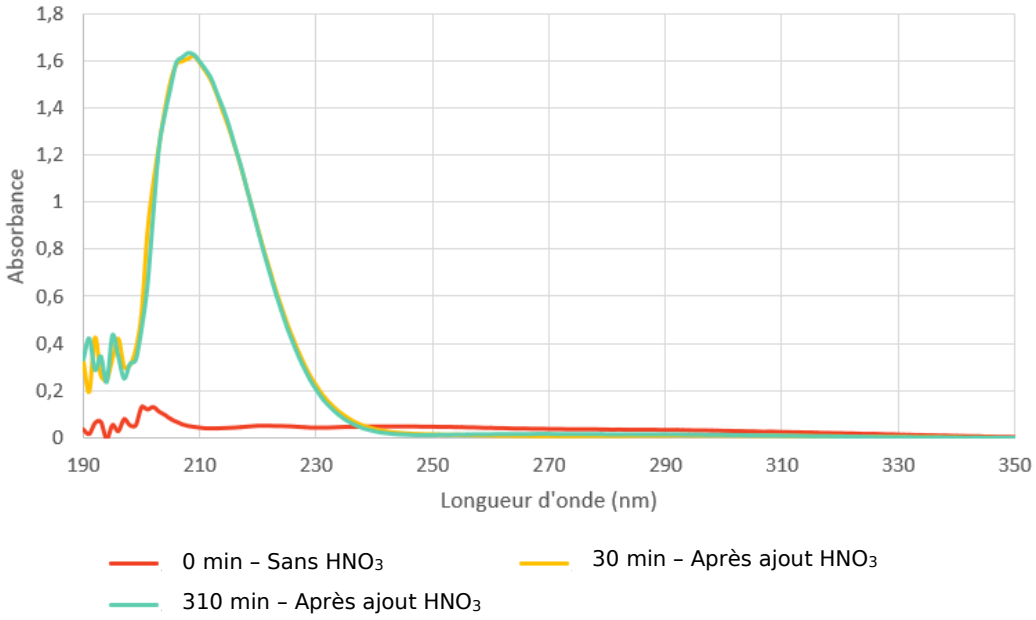


Figure 2.7. Suivi par spectroscopie UV pour les étapes d'ajout d'acide nitrique au mélange réactionnel après étape de chauffe à 90 °C sous agitation magnétique (400 rpm).

On remarque que l'ajout de HNO_3 en solution provoque l'apparition d'un pic d'absorbance situé à 209 nm. De l'acide nitrique HNO_3 dans des concentrations similaires au mélange réactionnel a été ajouté dans de l'éthylène glycol anhydre seul. Les résultats obtenus sont présentés en figure 2.8 ci-dessous :

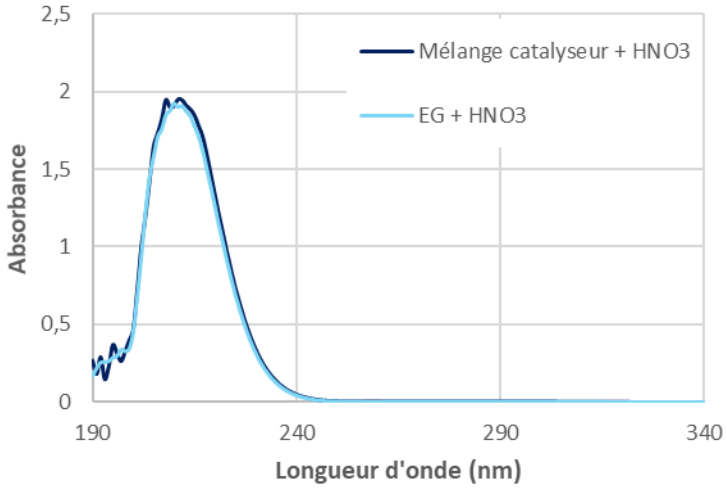


Figure 2.8. Comparatif des spectres d'absorbances UV de l'acide nitrique 1M dans le mélange de synthèse et dans la matrice d'éthylène glycol anhydre seul

On observe pour les deux échantillons le même pic d'absorbance à environ 210 nm. Ce pic d'absorbance correspondrait à l'ion NO_3^-. De plus, la forte absorbance de ce pic serait corrélée avec la forte concentration d'acide nitrique introduit en solution. Ce dernier masquant majoritairement les autres pics caractéristiques observables à l'UV, on préférera étudier le mélange réactionnel par UV avant l'ajout de l'acide nitrique au mélange réactionnel.

Les points de suivi pH ont été réalisé en même temps que les points de suivi UV. On relève sur la figure 2.9 ci-dessous le pH à différentes étapes de la synthèse du catalyseur Pt/C ainsi que l'intensité du pic à 267 nm observée par UV :

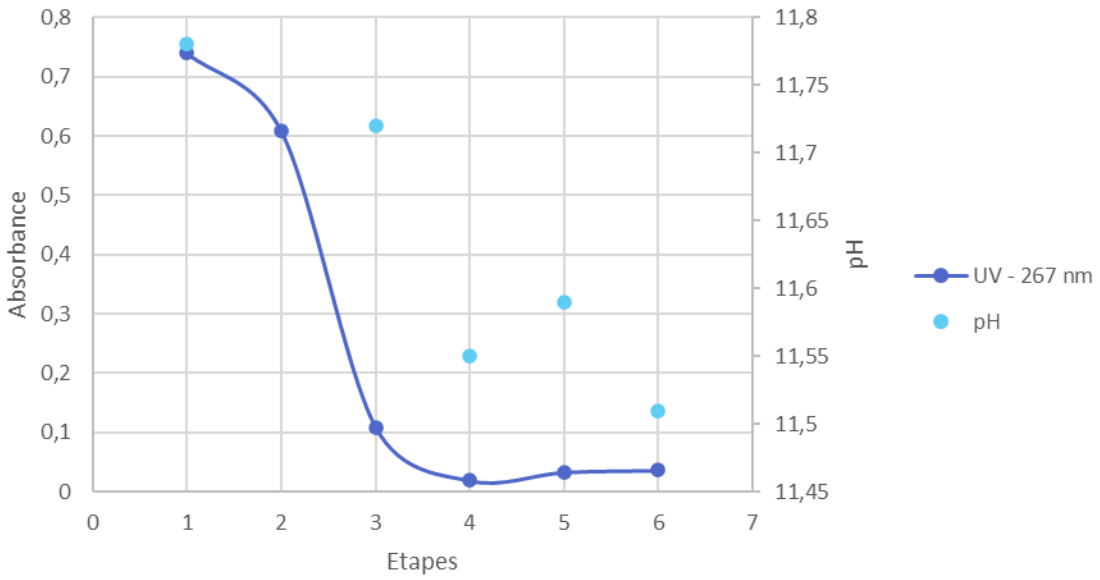


Figure 2.9. Comparaison entre le suivi UV et le suivi pH pour la synthèse du catalyseur Pt/C lors de la synthèse à 90 °C

Les étapes des relevés présentées dans la figure 2.9 sont détaillées dans le tableau 2.1 ci-dessous :

Tableau 2.1. Nomenclature et valeurs des étapes représentées pour la comparaison du suivi UV et pH : suivis du milieu réactionnel pendant l'étape de chauffe par rampe de température de 25 °C à 90 °C (EG, support carboné, NaOH et acide hexachloroplatinique) pour les étapes 1 à 5. L'étape 6 montre le suivi réalisé après refroidissement du milieu réactionnel à 25 °C pendant 1 nuit.

		UV - 267 nm	**pH**
1	0 min - 25 °C	0,74	11,78
2	25 min - 60°C	0,608	
3	45 min - 90°C	0,109	11,72
4	105 min - 90°C	0,019	11,55
5	165 min - 90°C	0,033	11,59
6	1260 min - 25 °C (refroidissement)	0,036	11,51

Le suivi pH semble corroborer le suivi par spectroscopie UV et l'hypothèse de l'émission de protons durant la réduction du Pt. Néanmoins, la diminution du pH n'est peut-être pas assez significative (ordre de grandeur compris dans l'incertitude du pH-mètre).

- **Conclusion sur le suivi par spectroscopie UV**

Le suivi UV se montre intéressant et pertinent. Il a permis de mettre en évidence plusieurs points importants pendant l'étape de chauffe à 90 °C de la synthèse. Le suivi par spectroscopie UV a pour avantage un suivi plus précis et plus direct des réactions intervenant dans le mélange réactionnel. En revanche, sa mise en place est assez lourde (beaucoup de matériel/fioles à prévoir, d'EG additionnel pour les dilutions, adaptation à chaque synthèse ou le paramètre concentration de platine évolue, etc) et la quantification de la concentration des complexes de Pt reste discutable (loi de Beer-Lambert hors du domaine d'application).

2.2 Analyses physicochimiques des catalyseurs Pt/C synthétisés

Cette partie vise à décrire les protocoles expérimentaux et choix qui ont été faits afin de caractériser les propriétés physico-chimiques des supports carbonés mésoporeux, des catalyseurs synthétisés, des couches actives et AME fabriqués.

2.2.1 Calcul des surfaces développées par adsorption de N_2 et modèles associés

Des mesures d'adsorption d'azote sont réalisées pour caractériser la porosité et la surface spécifique des matériaux synthétisés. La quantité d'azote adsorbée à la surface du matériau est mesurée pour chaque pression partielle d'azote dans le sens de l'adsorption et de la désorption. Les mesures sont effectuées à 77 K pour permettre une bonne adsorption à la surface des matériaux car c'est une réaction exothermique qui est donc favorisée à basse température. On peut alors tracer des isothermes d'adsorption d'azote à partir desquels des modèles mathématiques permettent d'obtenir des informations sur la porosité des matériaux caractérisés.

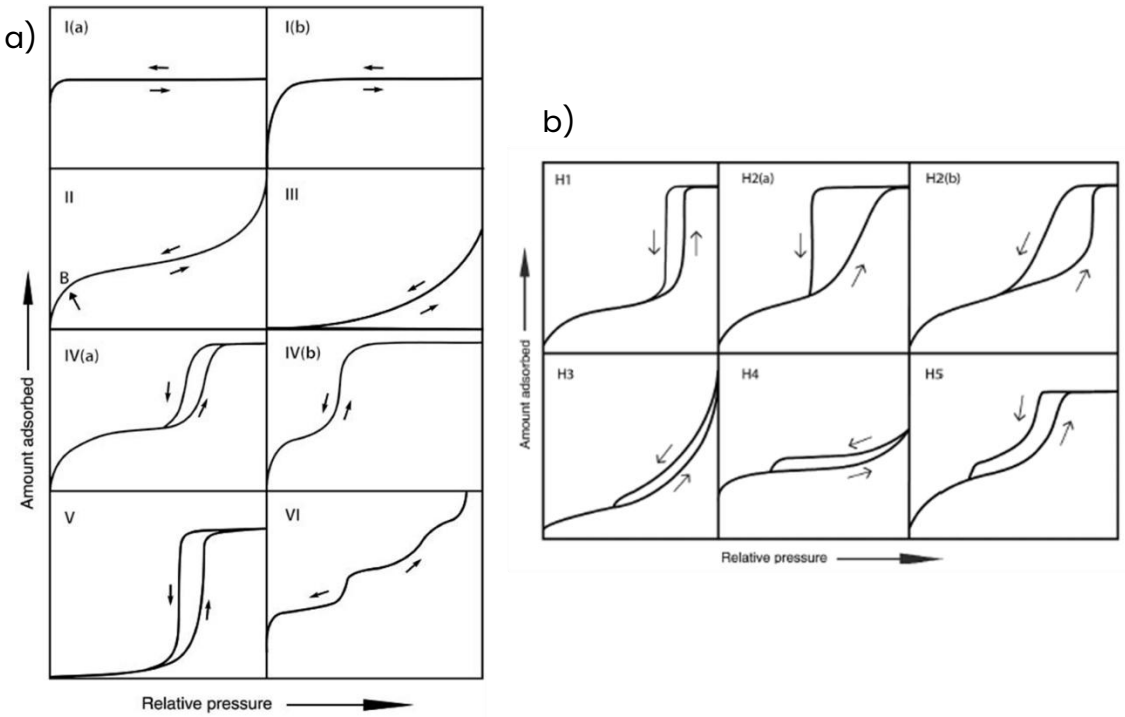


Figure 2.10. a) Classification par l'IUPAC des types d'isothermes de sorption et b) classification par l'IUPAC des types d'hystérésis [5].

Il existe plusieurs types d'isothermes et d'hystérésis en fonction des échantillons caractérisés selon l'IUPAC [5]. Les différents types d'isothermes et d'hystérésis sont récapitulés dans la figure 2.9. Chaque type correspond à des absorbants solides particuliers et caractéristiques, ainsi que des interactions entre absorbants solides et solvant absorbé (absorbat). Pour nos échantillons évalués sous N_2 à 77 K, nous obtenons souvent les isothermes de type :

- Type II : Caractéristique des échantillons solides non poreux, macroporeux. Le coude marqué au point B (figure 2.9-a) peut être synonyme du remplissage d'une monocouche de molécules d'azote sur l'échantillon.
- Type IV : Ces isothermes sont caractéristiques des matériaux mésoporeux (remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores).

A partir de ces isothermes, il est possible d'obtenir de nombreuses informations sur la surface développée des échantillons, la taille des porosités, le volume absorbé d'azote et éventuellement la distribution des tailles de porosités.

Le modèle communément utilisé pour évaluer la surface développée des carbones hautes surfaces spécifiques dans la littérature est le modèle de Brunauer, Emmett et Teller, appelé modèle « BET ». Pour mettre en œuvre le calcul de la surface développée d'un échantillon, l'équation BET peut être décrite par la relation de forme linéaire (2.1) suivante :

$$\frac{1}{N\left[\left(\frac{P_A}{P_{A,sat}}\right)-1\right]} = \frac{1}{N_{mono}C} + \frac{C-1}{N_{mono}C}\left(\frac{P_A}{P_{A,sat}}\right) \qquad (2.1)$$

L'équation BET décrit alors la relation entre le nombre de moles adsorbées par unité de masse d'échantillon (N) à une pression relative donnée de l'absorbat A ($P_A/P_{A,sat}$), à un nombre de moles dans une monocouche par unité de masse d'échantillon (N_{mono}) et où C est un deuxième paramètre lié à la chaleur d'adsorption. L'application du modèle implique le respect de nombreuses hypothèses listées ci-dessous, dont les critères de Rouquerol afin d'identifier la bonne gamme de pression relative (P/P_o) où appliquer le modèle BET [6], [7] :

- Hypothèse de base du modèle BET : Adsorption multicouche (après la première couche d'adsorbat, il peut se former un nombre infini de couches supplémentaires), énergie d'adsorption (la première couche est adsorbée avec une enthalpie différente (plus forte) que celle de liquéfaction du gaz), pas d'interaction latérale entre molécules adsorbées d'azote (sauf via la formation des couches), sites de surface homogènes (tous les sites d'adsorption de l'échantillon étudié sont équivalents), les molécules de la dernière couche adsorbée sont en équilibre avec la vapeur environnante.
- Pour la plupart des solides, en utilisant l'azote comme adsorbant, la région restreinte de l'isotherme d'adsorption adapté au modèle BET est généralement dans la plage $P_A/P_{A,sat}$ (ou P/P_0) de 0,05 à 0,35.
- Critères de Rouquerol : linéarité de la courbe BET, constante C du modèle supérieure à 0 (dépendante des interactions surface de l'échantillons et absorbat), volume monomoléculaire cohérent, région de pression relative adaptée et physiquement justifiée.

En traçant un graphique avec une régression linéaire tel que $1/[N[(P_A/P_{A,sat})-1]]$ en fonction de la pression relative $P_A/P_{A,sat}$, on obtient alors une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous donne C et N_m. En faisant une hypothèse sur la surface occupée par une molécule d'adsorbat, on peut calculer une surface (surface développée BET) à partir de N_m.

Afin d'évaluer le volume absorbé par les différents échantillons (carbones et catalyseurs), il est possible d'avoir recours à différents modèles. Le plus utilisé dans la littérature pour caractériser le solides mésoporeux est le modèle BJH (Barrett–Joyner–Halenda). L'analyse BJH repose sur l'utilisation de la branche de désorption de l'isotherme, en supposant qu'elle reflète fidèlement la vidange des pores par évaporation capillaire. C'est un modèle simple issu de l'équation de Kelvin, où les hypothèses supposent entre autres que les pores du matériau sont cylindriques (de forme régulière), et qu'il n'y a pas d'interactions latérales importantes entre molécules d'azote dans la couche adsorbée. Toutefois, ce modèle est peu adapté au matériau micro-mésoporeux avec des pores souvent autres que cylindriques (ce qui est principalement le cas pour nos supports carbonés).

Afin de caractériser au mieux les catalyseurs et carbones micro-mésoporeux, de nombreux modèles DFT (« Density Functional Theory ») ont été développés dans la littérature, tels que le modèle NLDFT. Le modèle QSDFT étudié par Neimark et al. [8] ou encore Gor et al. [9], ainsi que le modèle 2D-NLDFT étudié par Castro-Gutiérrez et al. [10] visent à améliorer les hypothèses simplificatrices du modèle NLDFT qui suppose notamment que les parois des pores sont des surfaces planes homogènes de type graphite.

Deux modèles NLDFT et QSDFT ont pu être comparés pour deux supports carbonés différents : les distributions des tailles de pores sont disponibles dans la figure 2.11.

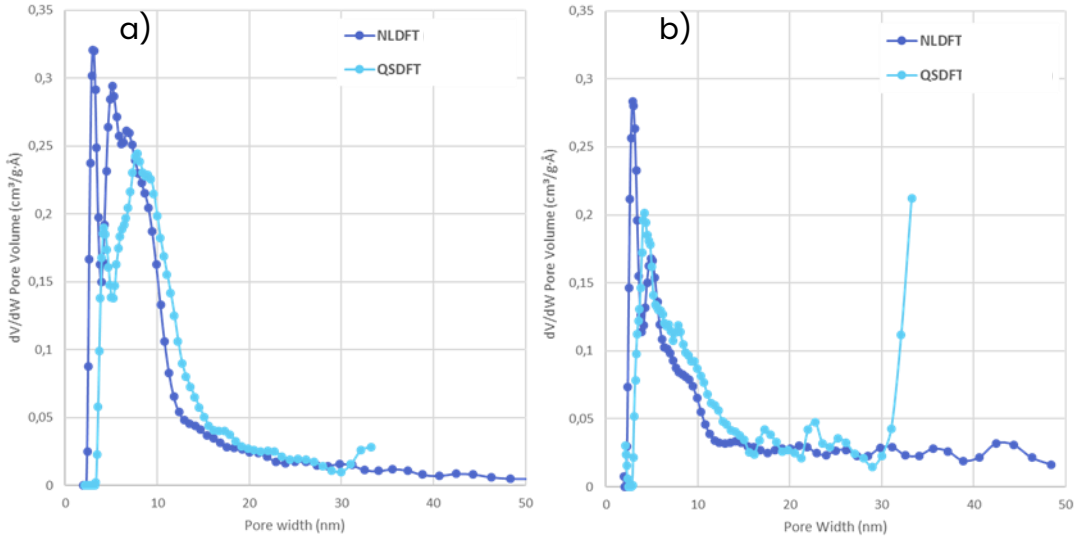


Figure 2.11. Comparaison des modèles NLDFT « N_2 @ 77 on carbon slit pores by NLDFT » et QSDFT « N_2 @ 77 on carbon » sur a) le carbone MC-3 et b) sur le carbone MC-2

On peut remarquer que les deux modèles donnent des distributions de taille de pores similaires pour les deux supports carbonés mésoporeux testés. Néanmoins, le modèle QSDFT est légèrement décalé vers les plus grands diamètres de pores en comparaison avec le modèle NLDFT. Par défaut d'accès à des modèles DFT plus poussés et de manière simple, les travaux de cette thèse se sont appuyés sur le modèle NLDFT « N_2 @ 77 on carbon slit pores by NLDFT » de Micromeritics®, afin d'évaluer le volume poreux des échantillons et la distribution des tailles de pores. La méthode t-plot a été utilisée afin d'évaluer le domaine microporeux de chaque échantillon.

Avant d'effectuer une mesure de sorption correcte, il est nécessaire de mettre les échantillons sous vide à 180 °C pendant 24 h afin d'obtenir une surface d'échantillon à analyser propre. Les analyses ont été réalisées avec un appareil Micromeritics Tristar II.

2.2.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique permet de mesurer la variation de la masse de l'échantillon en fonction du temps pour un profil de température donné. Cette caractérisation permet d'apporter des informations sur les résistances aux hautes températures des catalyseurs (caractérisation de leur résistance thermique, ainsi que des réactions de dégradation intervenant pour des températures élevées) ainsi que l'évaluation des pertes de masse pour la mesure des taux de charge des catalyseurs.

Les analyses ont été réalisées avec l'appareil TGA 92-12 Setaram, spécialement dédié aux analyses thermogravimétriques. Les creusets utilisés pour placer les échantillons sur la balance de précision sont en alumine (matériau pouvant résister jusqu'à 1600 °C). Entre 10 mg et 20 mg de support carboné ou de catalyseur sont déposés dans le creuset pour faire les mesures. Le protocole mis en place permet

d'activer la combustion des espèces carbonés présentes dans les différents échantillons, tout en conservant la quantité de platine (pour les catalyseurs). La perte de masse attendue sera donc principalement due à la perte du carbone en fin d'analyse.

Le profil de température est fixé entre 30 °C et 900 °C, avec une rampe de température de 10 °C.min^{-1}, sous un débit d'air de 30 mL.min^{-1}. Une fois la température de 900 °C atteinte, un refroidissement jusqu'à 30 °C est opéré avec une vitesse de balayage de 20 °C.min^{-1}.

Suite à de nombreuses pannes à répétition et à des artefacts issus de la balance de précision en fin de mesure, deux autres équipements d'ATG ont été utilisés. Le premier équipement utilisé est un LabSys Evo de SETARAM et le second équipement est un TGA550 de TA Instruments.

2.2.3 Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique permet d'étudier les différentes phases cristallines de matières et matériaux cristallins présentes dans un échantillon.

Il existe deux états solides :

- L'état amorphe où les atomes constituant le solide sont disposés sans arrangement particulier,
- L'état cristallin où les atomes sont disposés dans un ordre bien déterminé et forment un arrangement spatial régulier et périodique.

Un faisceau parallèle de rayons X monochromatique est envoyé sur un matériau cristallisé, le faisceau fait un angle θ avec les plans réticulaires du matériau. Les atomes placés sur le chemin des ondes du faisceau vont diffracter ces rayons qui sont détectés par un compteur.

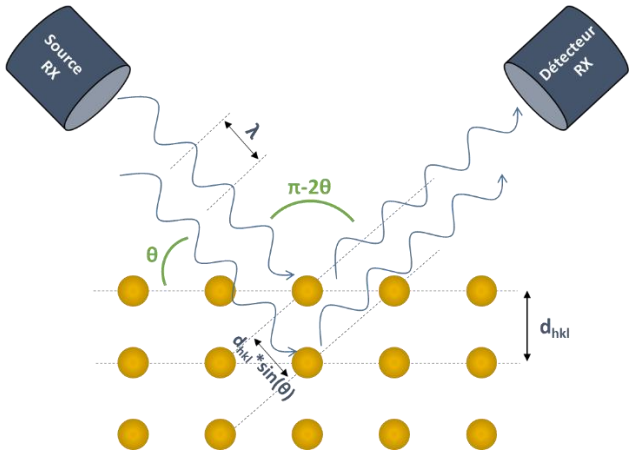


Figure 2.12. Schématisation du principe de diffraction des rayons X sur un échantillon

Il est possible d'utiliser la loi de Bragg :

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \qquad (2.2)$$

Le diagramme est obtenu sur un goniomètre à rayons X positionné en mode θ/2θ. Un compteur enregistre un signal proportionnel à l'intensité du faisceau diffracté. La séquence de raies est caractéristique de la structure du composé cristallisé présent dans l'échantillon. Chaque raie correspond à la diffraction sur plan cristallin défini par les indices de Miller (hkl).

Chaque raie caractéristique d'un diffractogramme peut être modélisée suivant une fonction pseudo-Voigt (équation 2.5) (centrée en x0, largeur à mi-hauteur γ), constitué d'une fonction de Lorentz (équation 2.3) et de Gauss (équation 2.4) :

$$L(x) = \frac{2}{\pi\gamma} \frac{1}{1 + \left[\frac{2(x - x0)}{\gamma}\right]} \quad (2.3)$$

$$G(x) = \frac{2\sqrt{\ln(2)}}{\gamma\sqrt{\pi}} e^{-4\ln(2)\frac{(x-x0)^2}{\gamma^2}} \quad (2.4)$$

$$PV(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x) \qquad avec\ 0 \leq \eta \leq 1 \quad (2.5)$$

Les logiciels associés à la DRX permettent de faire automatiquement cette modélisation. Parmi les modélisations possibles, il est possible d'identifier par des cartes préenregistrées les signaux de diverses espèces chimiques (ou divers motifs de cristallisation). Il est également possible d'estimer la taille des cristallites (différentes des tailles de particules) du platine déposé sur les supports carbonés, en s'appuyant sur la mesure de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics du platine.

Une diminution de la taille de cristallite provoque un élargissement des pics de diffraction. La DRX ne donne qu'une taille moyenne des cristallites, déterminée dans la direction perpendiculaire au plan qui diffracte, et pour des tailles inférieures à 100 nm. La taille des cristallites est donnée par la formule de Debye-Scherrer (équation 2.6) :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\cos(\theta)\beta_{matériau}} \quad (2.6)$$

D est la taille des cristallites données en Å, λ = 1,5406 Å (contribution Kα1), θ l'angle et $\beta_{matériau}$ en radians (largeur expérimentale du pic β_{exp} (FMHM mesurée) à laquelle on ôte la largeur instrumentale de l'équipement $\beta_{instrument}$ définie sur un témoin analysé avec la même fente de divergence (2mm)). Pour des pics avec un profil Lorentzien, on a :

$$\beta_{matériau} = \beta_{exp} - \beta_{instrument} \quad (2.7)$$

Les travaux de thèse ont été l'occasion d'utiliser deux équipements DRX (panne du premier équipement au milieu de la thèse). Les deux équipements proviennent de chez BRÜKER (le premier était un D8 Advance et le second un D8 A25 Advance). Les échantillons analysés étaient des poudres de carbone ou de catalyseur Pt/C. Les diffractogrammes sont enregistrés dans une gamme d'angles 2Θ comprise entre 10 ° et 100 °. L'identification des pics caractéristiques des diffractogrammes s'est appuyée sur les fiches de l'ICDD (International Center for Diffraction Data).

2.2.4 Microscopie électronique en transmission (TEM et STEM) ainsi que microscopie électronique à balayage (MEB) pour coupes d'AME post-mortem

Des images réalisées au microscope électronique à balayage ont été réalisées dans le but d'observer et caractériser :

- La surface des supports carbonés (défauts, porosités, etc) ainsi que celle des catalyseurs synthétisés.

- La dispersion des nanoparticules de platine sur les catalyseurs synthétisés.
- La taille des nanoparticules de platine sur les catalyseurs synthétisés. Sur les images à fort grandissement et de bonne qualité, il était possible d'effectuer un comptage de particule par analyse d'images afin d'accéder à la distribution des tailles de particules de platine.

Le STEM, microscope électronique en transmission à balayage, utilisé est un microscope Hitachi S5500, sous plusieurs signaux différents (qui permettent de distinguer carbone et platine grâce à différents niveaux de contraste : électrons secondaires et BF-STEM Brigth Field-STEM principalement). Les images ont été prises à 15kV, pour différents grandissements.

Les échantillons sont préparés au préalable : les catalyseurs et supports carbonés sont mis en solution dans de l'eau dé-ionisée et dispersés aux ultrasons. Une goutte est prélevée pour chaque échantillon, placée sur une grille en cuivre dédiée aux observations STEM. La figure 2.13 schématise le principe de fonctionnement du STEM.

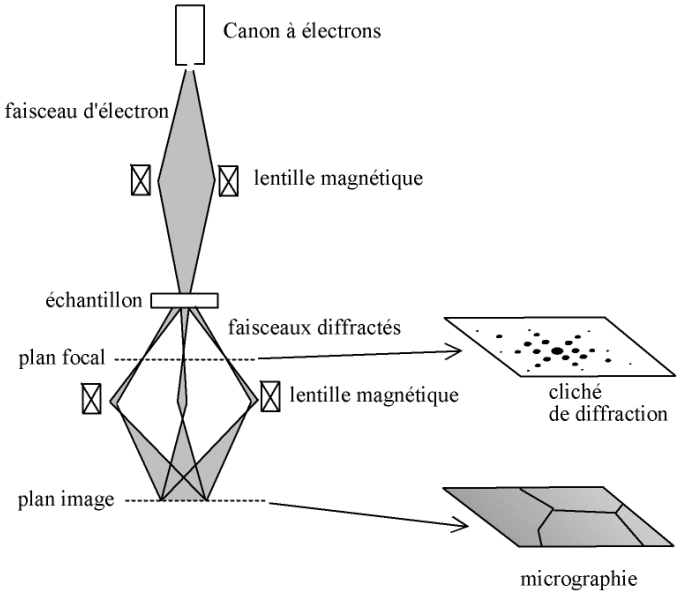


Figure 2.13. Principe de fonctionnement du microscope électronique à transmission STEM

A partir des images réalisées, il est possible d'établir une distribution de tailles de particules. Pour qu'elle soit représentative de l'échantillon, 200 de particules (au minimum) sont comptées grâce au logiciel IMAGEJ. Il est possible de remonter au diamètre de chacune des particules après avoir fait une correspondance d'échelle à pixel, en supposant que les particules de platine comptées sont sphériques. Cette méthode permet d'avoir accès rapidement à une distribution des tailles de particules de platine, en revanche elle n'offre qu'un aperçu local des particules (à l'échelle d'une image) et est soumises à beaucoup d'autres incertitudes (qualité de l'image, précision lors de la mesure des tailles des particules avec IMAGE J, etc.).

La technique de microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour observer les images des coupes des AME avant test en cellule différentielle et après test (analyses post-mortem). Les échantillons en coupe sont placés dans de la résine (coupe dans l'épaisseur perpendiculaire à la surface de la résine polie). Un film conducteur de carbone (environ 3 nm) est déposé sur la résine, puis les échantillons sont ensuite prêts pour l'observation au MEB. Deux MEB ont été utilisés pour les caractérisations : Le MEB ZEISS Merlin (images réalisées à 5 kV sous signal BSD4 avec une distance de travail WD (« working distance ») de 9 mm) ainsi que ZEISS LEO (images réalisées à 10 kV sous signal HDBSD avec une WD de 10 mm).

Ponctuellement, des analyses TEM (microscope électronique en transmission) ont été réalisés sur les catalyseurs Pt/C. Un équipement Neoarm de JEOL a été utilisé. Les échantillons de catalyseurs ont été préparés sur des grilles en cuivre de la même manière que pour les analyses au STEM.

2.2.5 Analyse de sorption de vapeur (DVS Dynamic water vapour sorption)

La détermination d'une isotherme de sorption de vapeur d'eau est une technique gravimétrique : on mesure l'évolution de la masse de l'échantillon au cours du temps dans des conditions ambiantes contrôlées. L'échantillon (carbone, catalyseur ou couche active) est placé sous une pression relative fixée, puis sa masse est mesurée régulièrement jusqu'à l'atteinte d'un plateau. Ce palier est déterminé en fonction des critères d'équilibre définis ainsi que de la précision de la mesure de la masse par la balance de précision du système.

La figure 2.14 ci-dessous détaille les différents domaines d'une isotherme d'absorption :

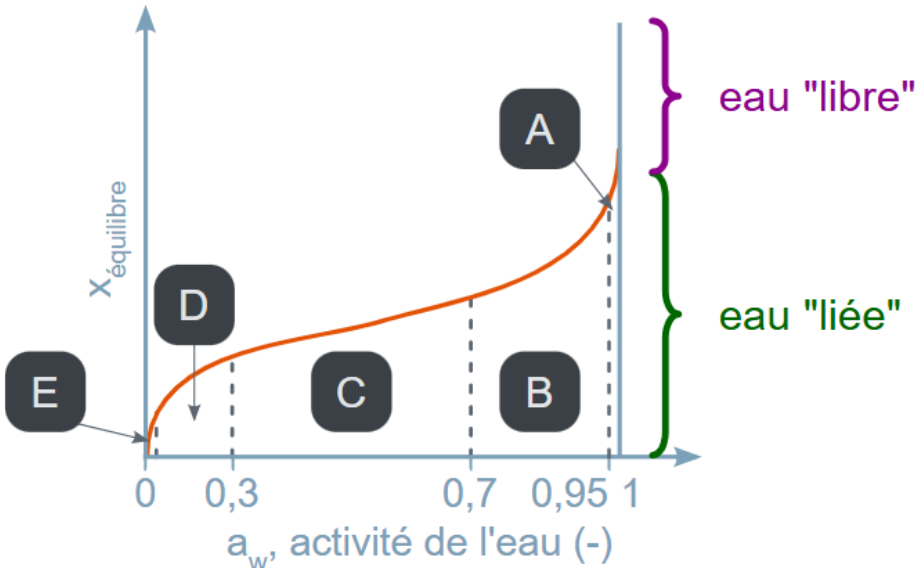


Figure 2.14. Schématisation de différents domaines d'une isotherme d'adsorption à l'eau [11]

L'activité de l'eau en équilibre (notée a_w) avec sa vapeur peut être définie par l'égalité des fugacités en phase liquide et en phase vapeur par l'équation (2.8) :

$$a_w = \gamma_w x_w = \frac{\varphi_w y_w P}{f_{wL,pure}} \qquad (2.8)$$

Les termes de l'équation (7) sont les suivants : x_w (fraction molaire de l'eau absorbée), γ_w (coefficient d'activité), $f_{wL,pure}$ (fugacité de l'eau en phase liquide lorsqu'elle est pure), y_w est la fraction molaire de l'eau dans la phase gazeuse), P (pression totale) et ϕ_w (coefficient de fugacité en phase gazeuse). En faisant les hypothèses que l'eau est pure (on utilise de l'eau désionisée en DVS, implique que x_w tend vers 1), que la phase gazeuse se comporte comme un gaz parfait (ϕ_w tend vers 1), que la pression partielle P_w est égale à y_w*P et que pression modérée la fugacité du liquide pur est considérée égale à sa pression de vapeur saturante $P_{sat,w}$, on obtient la relation (2.9) suivante liant l'activité du composé i et la pression partielle du composé i (avec HR, le pourcentage d'humidité relative) :

$$a_w = HR = \frac{P_w}{P_{sat,w}} \qquad (2.9)$$

Il existe différentes régions sur la figure 2.13 correspondant à des domaines d'équilibre entre absorbant et absorbat bien précis :

- La région A correspond à une très faible interaction entre l'eau et la surface de l'échantillon étudié (carbone, catalyseur, couche active).
- La région B : zone où l'eau est condensée à l'intérieur des microcapillarités du matériau étudié. Dans cette région, l'eau forme une phase continue et son comportement est décrit par la loi de Kelvin (interaction Van der Waals entre eau absorbée et surface de l'échantillon).
- La région C : domaine où l'eau adsorbée se trouve sous forme de multicouches à la surface de l'échantillon (interaction Van der Waals entre eau absorbée et surface de l'échantillon).
- La région D : domaine où l'eau adsorbée se trouve sous forme de monocouches à la surface de l'échantillon (interaction Van der Waals entre eau absorbée et surface de l'échantillon).
- La région E : Zone où l'eau absorbée à la surface de l'échantillon n'est plus seulement régie par des interactions de Van der Waals, mais aussi par adsorption chimique. À basse pression, les premiers sites remplis sont ceux qui présentent la plus forte énergie d'interaction. Sur une surface homogène, il peut s'agir de pores du matériau étudié très étroits. D'autres sites fortement énergétiques se trouvent dans les angles, où une molécule d'adsorbat peut interagir simultanément avec plusieurs faces.

Les échantillons étudiés présentant très peu d'affinité avec l'eau à basse humidité relative (le matériau carboné est intrinsèquement hydrophobe), l'hypothèse de l'absorption sous forme de monocouche à la surface des échantillons reste très peu probable. L'utilisation de modèles classiquement utilisés par sorption d'azote est impossible (notamment le modèle BET). En revanche, la classification de l'IUPAC reste valable pour analyser les isothermes et les hystérésis obtenues en DVS [5].

L'équipement utilisé pour effectuer les analyses par DVS sur carbone, catalyseur et couche active est un équipement DVS Intrinsic de Surface Measurement Systems. Les isothermes ont été collectées à 25 °C (l'équipement ne peut aller au-delà de 30 °C lors des mesures) pour différentes pressions partielles d'eau (de 0 % HR à 90 % HR) et la masse à chaque palier a été enregistrée après stabilisation, c'est-à-dire lorsque la variation de masse dm/dt était inférieure à 0,0015 %.min^{-1}.

2.2.6 Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

La spectrométrie de photoélectrons X (XPS) est une technique d'analyse chimique semi-quantitative dont la profondeur d'investigation est de l'ordre du nanomètre (typiquement entre 2 et 4 nm). Son principe de fonctionnement est schématisé figure 2.14. Elle s'applique à tous les échantillons solides qui supportent l'ultravide (pression de travail de l'ordre de 10^{-8} Pa). Elle permet de sonder la composition chimique en surface des échantillons.

L'identification des éléments (analyse qualitative) se fait au travers de la mesure de l'énergie de liaison des photoélectrons. Même si le système d'analyse filtre les électrons en fonction de leur énergie cinétique, les spectres obtenus sont donc présentés en échelle d'énergie de liaison (échelle inversée).

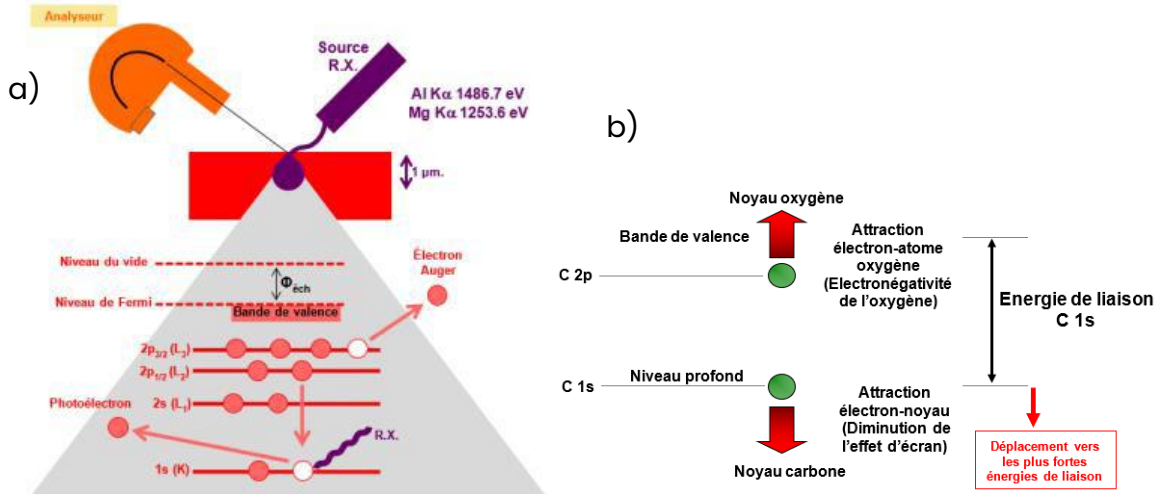


Figure 2.15. Spectrométrie de photoélectrons X XPS a) Principe de la mesure et b) Déplacement des niveaux d'énergie des électrons du carbone pour une liaison avec l'oxygène

Une fois le photoélectron émis, l'élément se trouve dans un état excité. Un processus de désexcitation possible correspond à l'émission d'un électron Auger qui met en jeu trois niveaux électroniques. L'énergie cinétique des électrons Auger est indépendante de l'énergie des rayons X incidents. Les rayons X pénètrent sur une profondeur importante dans l'échantillon (environ un micromètre), mais les photoélectrons ne peuvent s'extraire que d'une couche très fine, dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre.

La technique XPS est à la fois qualitative (détection de tous les éléments de la classification périodique à partir du lithium) et quantitative (sensibilité de l'ordre de 0,1 % atomique). Mais l'avantage principal réside dans la possibilité d'extraire des informations sur l'environnement chimique des éléments. La position précise en énergie des pics de photoélectrons permet de déterminer la nature des premiers voisins. Dans le cas d'une liaison carbone oxygène par exemple, l'électronégativité de l'élément oxygène va induire un transfert partiel des électrons du carbone vers l'oxygène. Ainsi, les protons du carbone se retrouvent avec un environnement moins riche en électrons, et l'énergie de liaison de ces électrons s'en trouve augmentée.

L'échantillon est soumis à des photons X (raie Kα de l'aluminium ou du magnésium en général). Les photons X excitent les éléments présents dans l'échantillon. Le résultat de l'excitation peut être l'émission directe d'un électron issu d'un niveau particulier (photoionisation). L'analyse XPS consiste à filtrer en énergie (grâce à l'analyseur) et détecter ces photoélectrons. L'énergie cinétique des photoélectrons est fonction de l'énergie des photons X (relation 2.10) :

$$E_{Cinétique}(photoélectrons) = E_0(rayons\ X) - E_{liaison}(photoélectrons) \qquad (2.10)$$

Les conditions analytiques de l'XPS sont les suivantes : Source X Ka1 Al (1486,7 eV), spot de 200 µm (50 W, 15 kV, 3,3mA), énergie de passage de 280,0 eV pour les spectres et 55,0 eV pour les fenêtres haute résolution.

L'exploitation est faite à l'aide des logiciel Multipak et CasaXPS. Pour la quantification, la méthode des facteurs de sensibilité relative est utilisée. La mesure des aires sous les pics est faite à partir des fenêtres, après soustraction du fond continu par la méthode de Shirley. Une abrasion de 2 nm a été réalisée sur chaque échantillon avant d'initier les analyses afin d'éviter les potentielles contaminations de surface.

2.2.7 Diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS)

Des analyses SAXS ont été menées sur les catalyseurs Pt/C avec pour but premier d'évaluer la distribution des tailles de nanoparticules de platine. Cette méthode peut se substituer au comptage de particules réalisé à partir des images STEM, et évite le caractère local de ce comptage. Il est possible d'obtenir d'autres informations à l'aide de cette technique (Saurel et al. parviennent à obtenir une description complète des structures atomiques et des pores de ces carbones à l'aide de cette technique [12]), mais par manque de temps, cette caractérisation ne sera pas poussée plus loin.

Cette partie a donc pour but de présenter brièvement les principes fondamentaux du SAXS. Le SAXS (« Small Angle XRay Scattering ») est une technique analytique qui mesure l'intensité des rayons X diffusés par un échantillon en fonction de l'angle de diffusion. Ce principe est illustré par le schéma présenté figure 2.16 ci-dessous :

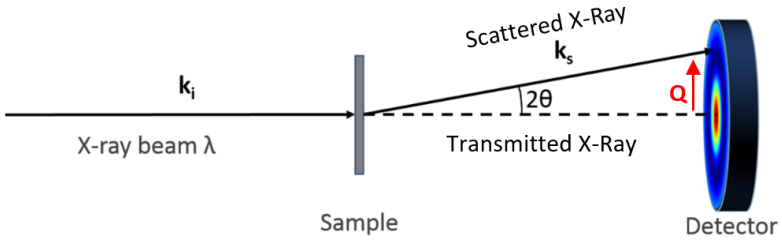


Figure 2.16. Schéma du principe de caractérisation par diffusion de rayons X aux petits angles SAXS

Un détecteur 2D permet d'acquérir les rayons X dispersés. L'intensité mesurée I par le capteur est fonction d'un vecteur de diffusion Q, ce dernier étant défini par l'équation (2.11) :

$$Q = k_s - k_i = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \qquad (2.11)$$

Ce vecteur Q permet de s'affranchir des décalages potentiels des pics caractéristiques de certains atomes lorsque l'énergie incidente des rayons X (donc λ) est modifiée. L'intensité réceptionnée I_1 par le capteur, fonction de Q, est définie par l'équation (2.12), avec I_i l'intensité incidente, le contraste de l'objet par rapport à son milieu ρ_1, V_1 le volume de l'objet analysé et P(Q) le facteur de forme de l'objet analysé :

$$I_1(Q) = I_i \rho_1^2 V_1^2 P(Q) \qquad (2.12)$$

L'intensité mesurée par le détecteur 2D est ensuite intégrée (intégration en « anneaux ») : après avoir moyenné l'intensité des images 2D isotropes fournie par le détecteur pour chaque angle de diffusion, et calculé le module du vecteur de diffusion (Q) à l'aide d'une routine Python, des profils SAXS 1D sont obtenus. Une fois l'intégration des pixels du détecteur puis le nettoyage des signaux effectué, il est possible d'obtenir un profil de diffusion « type » pour un catalyseur Pt/C (figure 2.16) : une pente logarithmique aux faibles Q (dépendante de la nature de la surface du carbone, de l'humidité, etc.), puis l'apparition d'une bosse qui est liée à la taille des nanoparticules de Pt de l'échantillon (pour des valeurs de Q compris entre 0,03 et 0,4 $Å^{-1}$. *NB : Les grands objets sont observables aux petits Q, inversement pour les petits objets*).

Afin d'accéder à la taille des particules, il est nécessaire de modéliser les courbes obtenues. Pour cela, on peut utiliser le logiciel SASFIT, logiciel libre d'accès, qui propose plusieurs modèles ou permet d'en créer.

Afin de corriger la modélisation des courbes, on applique une polydispersité de type « log normal » qui permet de prendre en compte les différentes tailles et population de particules (ou d'objets de taille caractéristique) d'un échantillon.

La figure 2.17 montre un exemple de modélisation des données 1D obtenues au SAXS pour le pic attribué aux nanoparticules de platine :

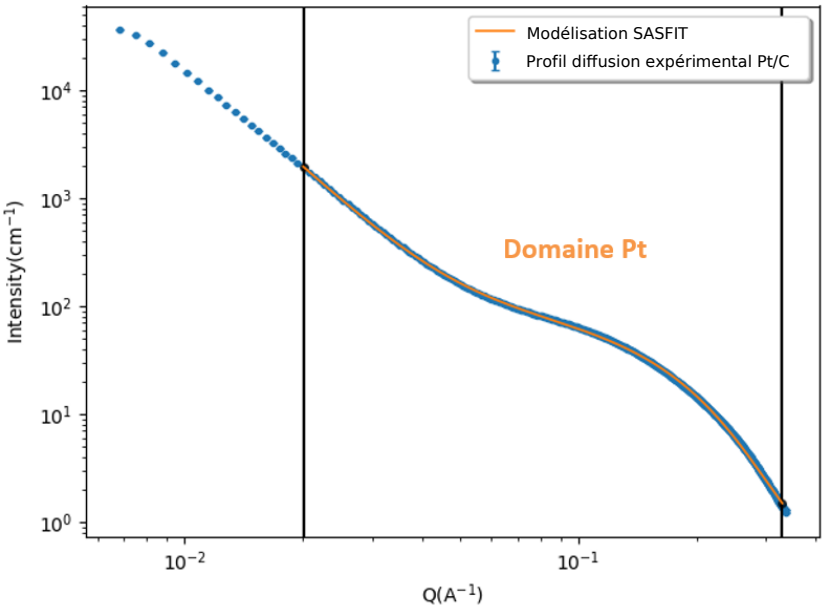


Figure 2.17. Exemple de modélisation des nanoparticules (dans notre cas, de platine) comprenant une polydispersité de type «log normal » pour le catalyseur Pt/C

Une fois les modélisations réalisées, il est possible de récupérer les paramètres de la modélisation « log normal » et de remonter aux distributions de tailles de nanoparticules de platine dans le logiciel SASFIT (*NB : Une modélisation gaussienne a été réalisée pour le traitement des données par comptage des nanoparticules au STEM car hypothèse de distribution normale des diamètres. Au SAXS, ce modèle semble moins adapté que la distribution log normale*). La comparaison des distributions des diamètres de nanoparticules obtenues au STEM et au SAXS est affichée dans la figure 2.18 ci-dessous :

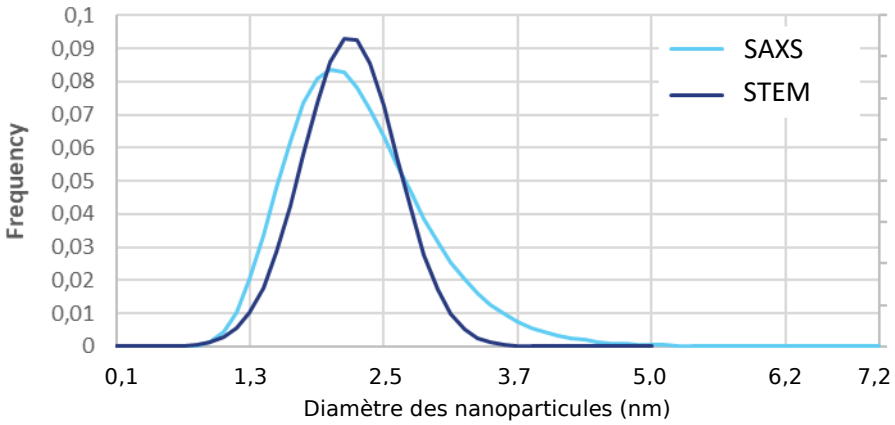


Figure 2.18. Comparaison des distributions de taille de particules SAXS et STEM pour un même catalyseur Pt/C

Les deux méthodes donnent des résultats très similaires. Néanmoins, au vu de l'allure des comptages de particules et du meilleur type de modélisation proposé par SASFIT, il semblerait que la méthode de modélisation « log normal » soit plus adapté que le modèle gaussien.

En premier constat, observations et conclusions sur cette méthode de caractérisation :

- Les distributions de tailles de particules modélisées par STEM ou SAXS sont très similaires (le STEM aurait tendance à surestimer les tailles de particules de Pt du fait de la prise en compte des particules discernables à l'œil nu uniquement lors du comptage par l'opérateur, ce qui diminue potentiellement l'impact dans la distribution des plus petites particules).
- Il conviendrait de remplacer la modélisation gaussienne par une modélisation « log normal » afin de se rapprocher au plus près de la réalité de l'échantillon.
- Le STEM et le SAXS sont des moyens de caractérisation complémentaire, l'un évitant le caractère local d'une mesure et l'autre s'affranchissant des erreurs de modélisation de courbes.
- Le SAXS est un outil de caractérisation avancé qui pourrait permettre (s'il est bien exploité, maîtrisé) d'obtenir un nombre important d'information sur la structure de l'échantillon, au-delà des particules de Pt (étude du carbone, surface, porosité, agrégats, etc)

Les essais présentés dans le manuscrit de thèse ont été réalisés avec un équipement Xeuss3.0 de Xenocs®. La source est en cuivre et la longueur d'onde des rayons X est de 0,154 nm. Le détecteur (Dectris EIGER2 Si 1M) est positionné à 320 mm et la distance est calibrée au béhénate d'argent (AgBe). Les échantillons sont conditionnés dans des capillaires en quartz de 1 mm et les acquisitions sont réalisées sous vide, avec un temps d'exposition de 1800 secondes. Les données ont été normalisées par rapport à une référence en carbone vitreux, avec soustraction de la contribution du capillaire vide.

2.2.8 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman peut fournir diverses informations sur l'arrangement cristallographique d'un solide. Castanheira et al. ont montré que cette caractérisation pouvait être pertinente pour suivre la dégradation subie par les supports carbonés de catalyseur Pt/C [13], notamment en regardant l'intensité des bandes caractéristiques I_G (~ 1585 cm^{-1}, mode de vibration correspondant aux cristallites de graphite ordonnées) et I_{D1} (~ 1350 cm^{-1}, mode de vibration attribué aux domaines de carbone amorphe et aux bords des cristallites de graphite). Le ratio des intensités de ces bandes est utilisé dans la formule de Knight et White pour obtenir la taille moyenne des cristallites présentent dans les particules de carbone primaires [14] (formule non utilisée pendant les travaux de thèse, on se limitera à l'étude du ratio I_{D1}/I_G).

Des analyses Raman ont été réalisées sur les supports carbonés, sur les catalyseurs synthétisés Pt/C ainsi que sur les couches actives de la cathode avant et après dégradation, sur un équipement Raman Renishaw InVia. Le laser utilisé a une longueur d'onde de 532 nm. Les mesures ont été réalisées avec un objectif x100.

2.3 Des catalyseurs synthétisés aux couches actives : fabrication d'AME

2.3.1 Elaboration des AME à partir des catalyseurs synthétisés

Afin de pouvoir évaluer la durabilité des supports carbonés en cellule différentielle, il est nécessaire de fabriquer des assemblages membrane-électrode (AME). Les étapes d'élaboration des AME sont détaillées dans la figure 2.19 ci-dessous :

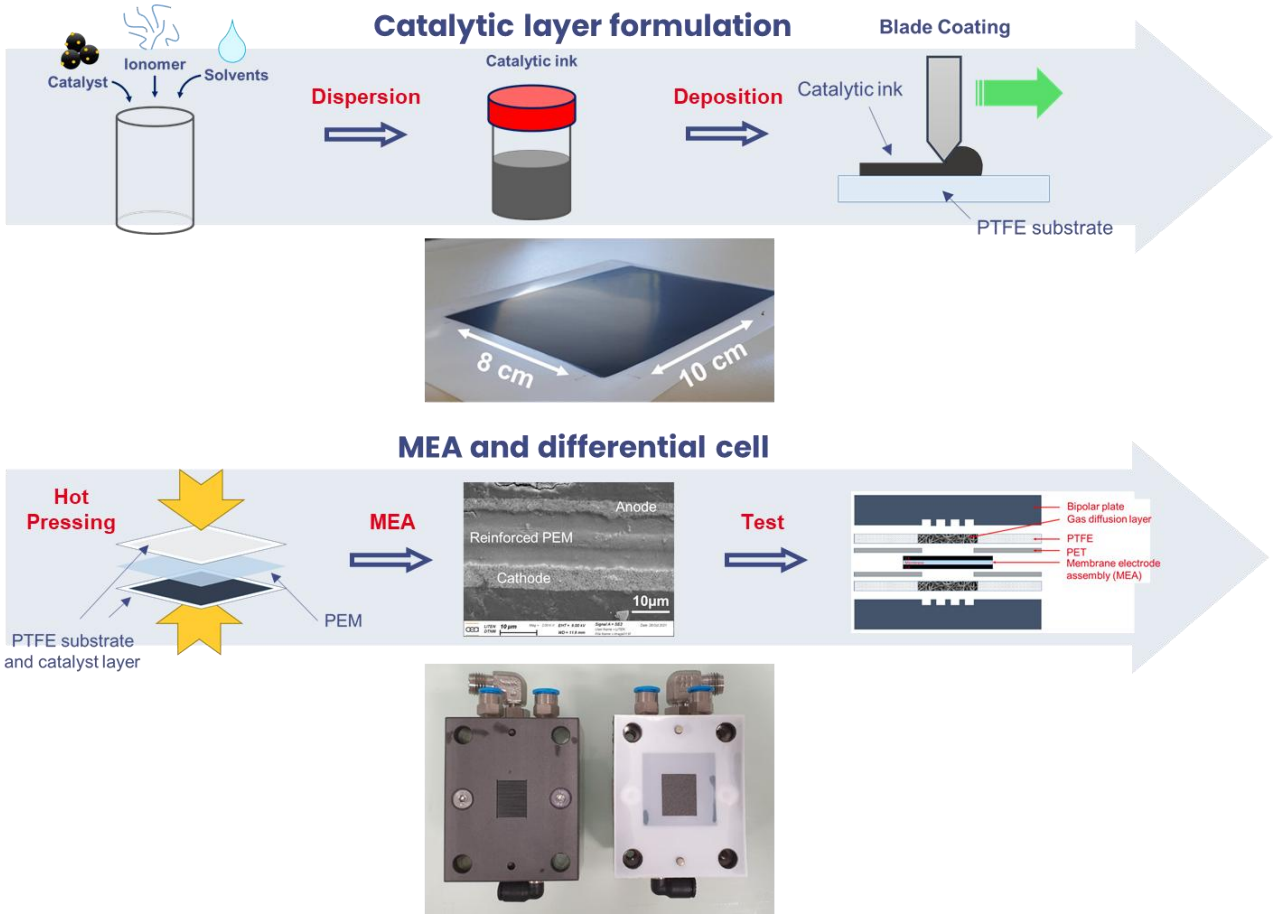


Figure 2.19. Principales étapes d'élaborations des AME à partir d'un catalyseur sous forme de poudre jusqu'à l'obtention d'un assemblage membrane-électrode et son montage en cellule différentielle (1,8cm²)

Chaque étape joue un rôle important sur les performances que peuvent développer une AME en cellule différentielle. Dans le but de s'affranchir au mieux de ces variables, une méthodologie a été suivie :

- Formulation des encres catalytiques : Il s'agit d'une étape critique lors de la conception des AME car elle joue un rôle important les performances en cellule différentielle. Une encre catalytique est composée d'un catalyseur, d'un ionomère et de solvants. Les quantités d'ionomère et de solvant doivent être adaptées en fonction du type de support carboné, du catalyseur, du chargement du catalyseur, etc.

- Dans le cadre des travaux de thèse, les couches actives cathodiques et anodiques sont fabriquées avec des formulations d'encres différentes. L'ensemble des couches actives anodiques utilisées pour la thèse sont fabriquées à partir d'une encre contenant du TEC10V50E (Pt/Vulcan® à 50wt%Pt, TANAKA), un I/C de 0,67 (Nafion®) et un ratio eau/solvant fixé à 4,7 (utilisation d'eau désionisée et d'éthanol). La fabrication des couches cathodiques varie en fonction des différentes études menées au cours de la thèse. Toutefois, dans le but d'être un maximum comparable entre échantillons, le ratio eau/solvant est fixé à 3 et l'extrait sec de l'encre à 10 %.

Il est alors important de définir le ratio quantité d'ionomère sur quantité de carbone (I/C ratio massique). Lors de cette étude, ce paramètre est identique pour toutes les encres catalytiques cathodiques (I/C = 1,1) afin de pouvoir comparer les différents catalyseurs synthétisés).

Les encres catalytiques sont ensuite mises en flacon hermétique avec une certaine quantité de billes de broyage (oxyde de zirconium) et placées sur un agitateur à rouleaux appelé communément au laboratoire « light ball milling » (LBM), pendant 72 h.

- **Enduction des encres sur substrat de PTFE :** Après homogénéisation et dispersion de l'encre au LBM, il est possible de venir enduire sur un substrat de PTFE l'encre catalytique, grâce à une table d'enduction. Il est possible de choisir l'épaisseur de la couche active que l'on souhaite déposer (hauteur du couteau réglable entre 10 µm et 100 µm) afin de contrôler le chargement en platine de l'électrode. Ainsi, plus la couche sera épaisse, plus le chargement en platine de la couche active sera élevé. La surface d'une enduction à ce stade du procédé de fabrication est d'au moins 50 cm^2, ce qui permet par la suite de prélever des surfaces actives plus petites (4cm^2) afin de pourvoir effectuer des reproductions d'AME pour s'assurer de la cohérence des résultats électrochimiques.

- **Transfert sur membrane échangeuse de protons (PEM) :** Après séchage, les couches actives cathodiques et anodiques sont prêtes à être transférées sur la membrane échangeuse de proton. Le transfert des couches actives sur la PEM se fait grâce à une presse chauffante régulant la contrainte et la température de pressage sur un moule « fait maison » permettant de maintenir en place les couches actives CA et la membrane échangeuse de protons PEM. Typiquement, l'ensemble des AME fabriqués dans le cadre des travaux de thèse ont été produit avec une membrane commerciale PEM GORE 820.15 (15 µm d'épaisseur). Le protocole de pressage à chaud utilisé pour l'ensemble des AME est le suivant : une première contrainte de 50 N est appliquée pendant 180 s sur le moule dans le but de préchauffer ce dernier à 140 °C, puis une contrainte de 1 MPa est appliquée (la surface totale d'un échantillon ici faisant 2 cm^2, la force appliquée est donc de 400 N) pendant 180 s toujours à 140 °C. Le moule est ensuite refroidi à température ambiante, puis les substrats de PTFE sont délicatement décollés des couches actives qui adhèrent maintenant à la PEM.

2.3.2 Détermination du chargement des électrodes et couches actives

Le chargement des électrodes fabriquées (couches actives cathodiques et anodiques fabriquées par enduction) peut s'effectuer selon deux méthodes :

- La première est une mesure du chargement en mesurant les masses des substrats des enductions avant et après pressage à chaud. Cette simple méthode consiste à peser le substrat en PTFE avant et après l'enduction. Connaissant le pourcentage massique de platine dans l'extrait sec, il est possible de calculer la charge moyenne de platine surfacique de l'électrode enduite. Cependant, cette technique ne permet pas de déterminer si la charge de platine est homogène sur toute la surface du revêtement et présente une grande incertitude si de faibles taux de charges sont ciblés. Cette méthode nécessite la connaissance du chargement massique du catalyseur wt%Pt utilisé dans la couche active, mais permet d'avoir une moyenne du chargement en platine sur une surface donnée.

- La seconde méthode repose sur la spectrométrie de fluorescence X (XRF, équipement XDV-SDD, Fisherscope). Cette technique est très intéressante car elle est non destructive, assez rapide à mettre en œuvre et convient aux enductions très faiblement chargés (< 0,1 $mgPt.cm^{-2}$). Une mesure correspond à un temps d'exposition de 30 s aux rayons X avec un collimateur de 3 mm de diamètre. Cette méthode permet de s'affranchir de la valeur du chargement massique du catalyseur wt%Pt, en revanche la mesure reste ponctuelle (mais nécessite de faire une cartographie de l'échantillon afin d'obtenir un chargement en platine surfacique global).

Dans le cadre de notre étude, le chargement cible en platine des électrodes (couches actives anodiques et cathodiques) est fixé à 0,16 ± 0,01 mgPt.cm^{-2}. Les deux méthodes de mesure de chargement donnant des résultats similaires (comparaison réalisée sur plusieurs lots d'AME fabriqués, on retiendra principalement la méthode de mesure par XRF dans ce manuscrit).

2.3.3 Montage des AME en cellule différentielle

Le schéma de montage est schématisé sur la figure 2.19. Pour résumer, des GDL sont ajoutées à l'AME fabriqué (dans le cadre des travaux de thèse, il s'agit de GDL Sigracet 22BB). L'AME à tester est inséré ensuite entre un jeu de cales en polymère PET et PTFE : l'épaisseur de ce jeu de cales permet de contrôler la compression de la couche de diffusion des gaz (GDL), qui sera ici de 20 % (valeur optimale fournie par le fabricant) : l'épaisseur de la GDL 22BB étant de 215 µm initialement, son épaisseur comprimée à 20 % est de 172 µm : le jeu de cales utilisé pour se rapprocher au maximum de cette valeur est une superposition d'un PTFE de 150 µm d'épaisseur et d'un PET de 25 µm d'épaisseur. Ce jeu de cales permet également d'assurer l'étanchéité des gaz et de la cellule différentielle. La cellule a été assemblée dans l'ordre suivant : PTFE + GDL, PET, AME, PET, PTFE + GDL.

Les plaques bipolaires de la cellule différentielle utilisées sont en graphite. La surface de test définie par ces dernières est de 1,8 cm². Les canaux pour l'acheminement des gaz sont droits et parallèles (largeur de dent-canal de 250 µm, profondeur de 400 µm) côté anode et côté cathode. L'utilisation de la cellule différentielle permet d'assurer une distribution uniforme des gaz et un contrôle rigoureux des conditions de fonctionnement, grâce à une stœchiométrie élevée (50 à 1 A.cm^{-2} en fonctionnement sous H_2/Air). Le montage et tests en RDE (« rotating disk electrode ») n'ont pas fait l'objet d'étude durant cette thèse (pas assez représentative d'un système réel, notamment à cause des limitations par le transport de matière intrinsèque à la technique, bien que ce système apporte d'autres informations plus précises pour la caractérisation de l'ORR) [15].

Chaque type d'AME (issu du même set d'enduction) est reproduit dans des conditions de fonctionnement identique au moins deux fois afin de s'assurer de la reproductivité des résultats obtenus à l'aide des analyses électrochimiques.

2.4 Techniques d'analyses électrochimiques retenues et principes

2.4.1 Courbe de polarisation (CdP)

Les courbes de polarisation permettent d'apporter une vision globale sur les performances de l'AME testé. Ces mesures sont dépendantes des conditions opératoires : de la pression, de la température, des débits en gaz, etc. Pour une cellule de PEMFC, il est possible de repérer 3 régions : la première dite « région cinétique » se situant à basse densité de courant, la seconde « région ohmique » (zone communément utilisée en condition réelle car maximalisation de la puissance produite par le système), la troisième « région transport de matière » concerne les hautes densités de courant. L'ensemble de ces différentes régions est schématisé dans la figure 2.20.

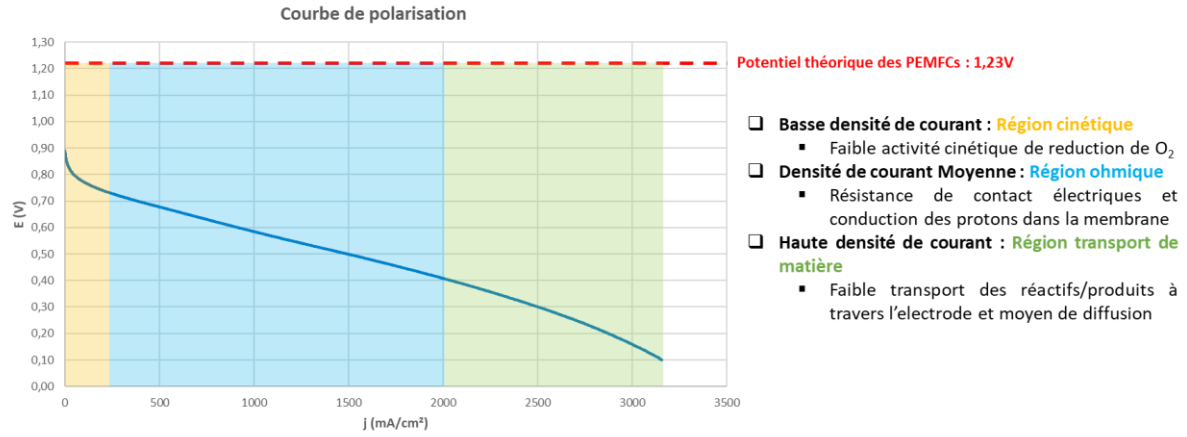


Figure 2.20. Schématisation des principales régions d'une courbe de polarisation

Les courbes de polarisation CdP présentées dans la partie expérimentale ont été enregistrées avec un balayage en potentiel de l'OCV à 0,1 V pour l'aller, et de 0,1 V à l'OCV pour le balayage retour, avec une vitesse de balayage de 10 $mV.s^{-1}$. Les courbes de polarisations sont répétées 3 fois de suite : les CdP présentées dans la partie expérimentale correspondent au retour de la troisième courbe de polarisation. Le tableau 2.2 récapitule les paramètres utilisés pour mesurer les courbes de polarisation en cellule différentielle :

Tableau 2.2. Conditions opératoires pour la mesure des courbes de polarisation

Température	Gaz		Humidité relative		Pression		Débits	
Tcell (°C)	Cathode	Anode	Cathode (%HR)	Anode (%HR)	Cathode (bars)	Anode (bars)	Cathode (NmL/min)	Anode (NmL/min)
80	Air	H_2	100	100	1,5	1,5	1620	450

2.4.2 Voltampérométries cycliques (CV) et mesure de l'ECSA (« electrochemical surface area »)

Les voltampérométries cycliques (CV) effectuées sous H_2/N_2 permettent de caractériser l'état, la structure de la couche active ainsi que d'autres informations. Il s'agit d'un montage à trois électrodes où, dans notre cas, l'anode sert à la fois de référence et de contre-électrode, la cathode jouant le rôle d'électrode de travail.

Il est possible d'effectuer cette mesure entre chaque cycle d'AST (« Accelerated stress test »), et par conséquent, d'observer l'influence des dégradations sur la couche active (électrode). La plupart des voltampérométries cycliques montrées dans le manuscrit sont effectuées avant dégradation par AST (BoT, begin of test) et après dégradation (EoT, end of test). La cathode subissant le plus de dégradation lors du fonctionnement de la cellule différentielle, les CV se feront uniquement côté couche active cathodique (la couche active anodique ne sera pas abordée dans cette thèse).

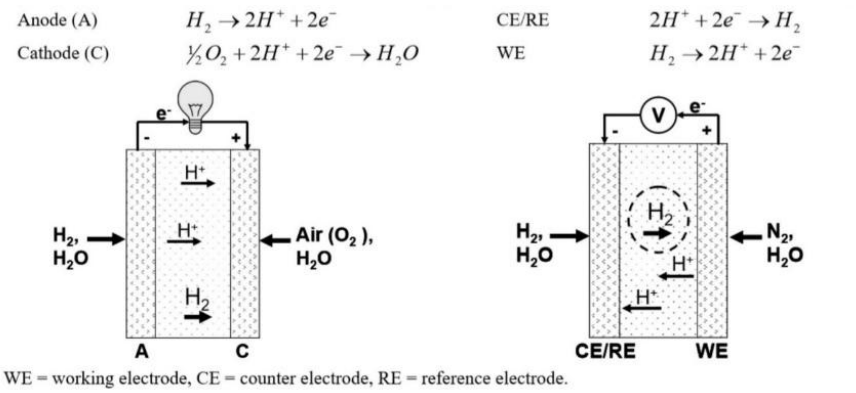


Figure 2.21. Schématisation du fonctionnement d'une cellule sous Air/H_2 (à gauche) et sous N_2/H_2 (configuration utilisée pour effectuer les voltampérométries cycliques, à droite)

Les CV réalisées dans la partie expérimentale en cellule différentielle sont mesurées entre 0,09 V et 1,00 V, avec différentes vitesses de balayage (chaque voltampérométrie cyclique est répétée 3 fois pour chaque vitesse de balayage) : 50 mV.s^{-1}, 100 mV.s^{-1} et 200 mV.s^{-1}. Les voltampérométries cycliques présentées dans les chapitres suivants seront réalisées à 100 mV.s^{-1}. L'influence de la vitesse de balayage peut être observée sur la figure 2.22 ci-dessous :

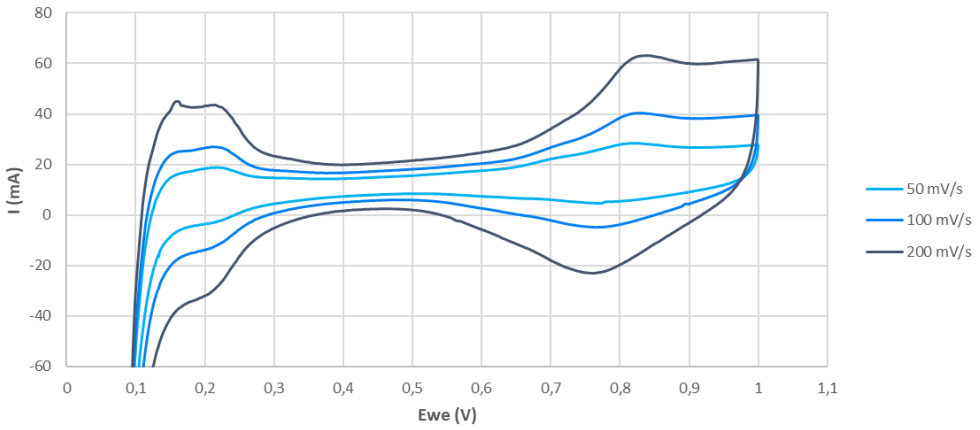


Figure 2.22. Influence de la vitesse de balayage sur l'allure des voltampérométries cycliques sous H_2/N_2 pour un AME composé avec une couche active de référence au laboratoire (Pt/Vulcan® 50 wt%Pt pour la couche active cathodique et I/C de 0,67)

A partir des CV, il est possible de calculer la surface électrochimique (ECSA) de la couche active cathodique. Il s'agit de la surface développée par les nanoparticules de platine (sites actifs) accessible et « visible » aux protons durant le fonctionnement de la cellule différentielle (surface disponible de site actif, nombre de sites actifs accessibles et « visibles » pour les gaz pour déclencher les réactions rédox).

L'ECSA est calculée en intégrant l'aire du pic HUPD (pic correspondant à la désorption des protons) pour obtenir la charge Q_{HUPD} comme décrit dans la figure 2.23 ci-dessous :

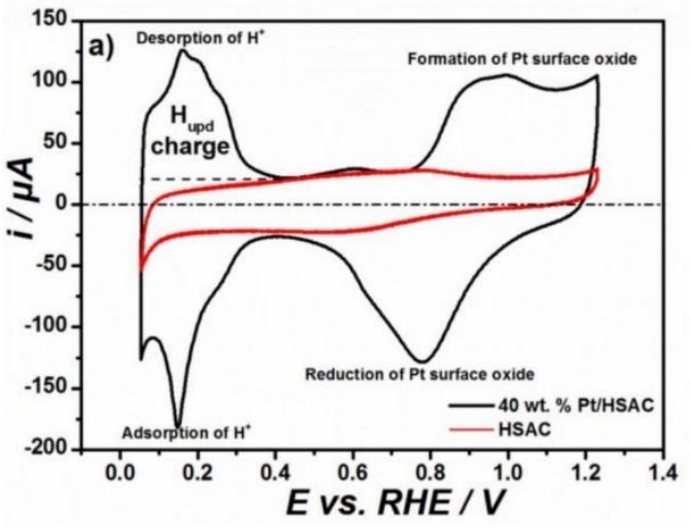


Figure 2.23. Voltampérométries cycliques d'un catalyseur Pt/C chargé à 40wt% (noir) et d'un carbone à haute surface spécifique (HSAC, rouge) sans platine. L'aire sous le pic HUPD est évaluée à l'aide du logiciel ECLab®

En connaissant la charge théorique (210 µC.cm$^{-2}_{Pt}$) (charge due à l'absorption d'une monocouche de protons H^+ sur la surface de platine), il est possible de remonter à l'ECSA par la formule (2.13) suivante (avec S la surface active de la cellule soit 1,8 cm² et L, le chargement en platine de l'électrode) :

$$ECSA = \frac{Q_{HUPD} \times 0{,}1}{Q_{Pt} \times L \times S} \qquad (2.13)$$

Les conditions expérimentales utilisées pour effectuer les mesures par voltampérométrie cyclique en cellule différentielle sont récapitulées dans le tableau 2.3 ci-dessous :

Tableau 2.3. Conditions opératoires en cellule différentielle pour effectuer les voltampérométries cycliques en cellule différentielle (sous H_2/N_2)

Température	Gaz		Humidité relative		Pression		Débits	
Tcell (°C)	Cathode	Anode	Cathode (%HR)	Anode (%HR)	Cathode (bars)	Anode (bars)	Cathode (NmL/min)	Anode (NmL/min)
80	N_2	H_2	100	100	1,5	1,5	1620	450

2.4.3 Spectres d'impédances électrochimiques potentiostatiques (PEIS) sous H_2/N_2

Les PEIS permettent de caractériser les impédances des matériaux présents dans l'AME, mais également celles intervenant aux différentes interfaces ainsi que celles intervenant dans la couche active cathodique. Les PEIS traduisent l'évolution morphologique de la couche active au cours des tests de dégradation ainsi que les phénomènes de transfert de charge et transport de matière.

En pratique, cette méthode est basée sur l'envoi en entrée d'une perturbation sinusoïdale de quelques millivolts d'amplitude autour de la tension du système (mode potentiostatique), définie par l'équation (2.14) telle que :

$$E_{we} = E + E_0 \sin(\omega t) \qquad (2.14)$$

La réponse sinusoïdale de sortie sera obtenue en courant et accompagnée d'un déphasage dépendant des éléments électriques présents dans le système décrit par l'équation (2.15) tel que :

$$I_{we} = I + I_a \sin(\omega t + \varphi) \quad (2.15)$$

La figure 2.24 schématise le principe de fonctionnement des PEIS ci-dessous :

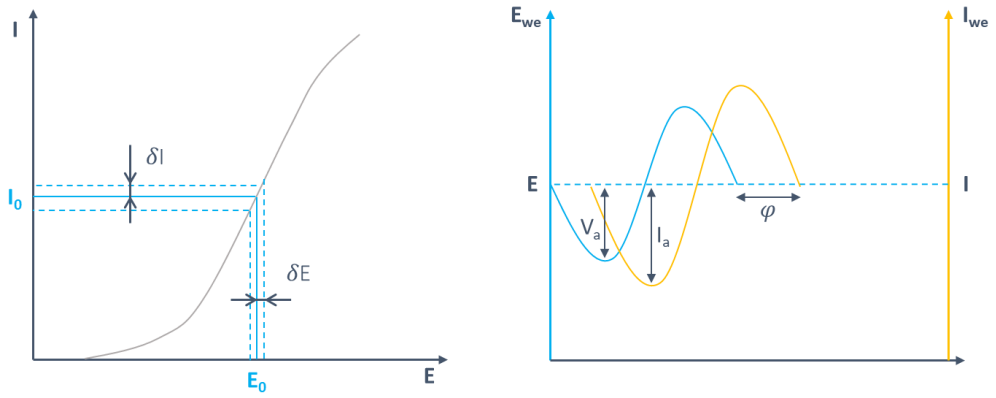


Figure 2.24. Schématisation du principe des mesures de spectres d'impédances potentiostatiques

En définissant l'impédance Z comme le rapport de E_{we} sur I_{we}, il est possible de séparer les parties réelle et imaginaire pour pouvoir les représenter dans le plan de Nyquist (-Im(Z) vs. Re(Z)).

Pour analyser les couches actives en impédance en mode « électrode bloquante », il est possible de faire une analogie avec les circuits électriques équivalents. Le modèle en ligne de transmission est souvent utilisé. On définit R_{pm}, R_{ct}, R_{el} et C_{dl}, respectivement la résistance protonique de la membrane, la résistance de transfert de charge, la résistance électrique de la couche active et la capacité de double couche à l'interface membrane/électrode.

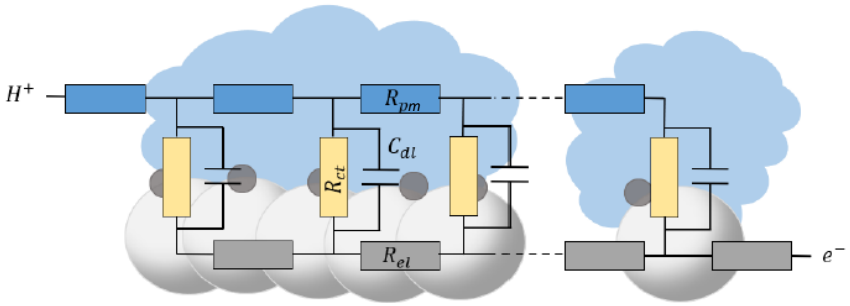


Figure 2.25. Schéma du circuit équivalent modélisant les phénomènes résistifs de la couche capacitive cathodique et de son interface avec la membrane (modèle de transmission en ligne)

Sous H_2/N_2, il est possible de faire les hypothèses suivantes :

- R_{ct} tend vers l'infini (cas où aucun transfert de charge n'est possible à l'interface)
- Les pertes ohmiques dans le carbone sont négligeables devant les autres résistances du système ($R_{el} << R_p, R_{ct}$)

Une forme simplifiée de l'impédance est alors définie par les équations (2.16) et (2.17) suivantes :

$$Z = \sqrt{\frac{R_p}{j\omega C_{dl}}} \coth\left(\sqrt{jR_p\omega C_{dl}}\right) \quad (2.16)$$

Il est possible de remonter à l'expression de l'impédance d'un Warburg électrode bloquante ou dite à diffusion restreinte par identification des constantes en posant $a = \sqrt{R_p / C_{dl}}$ et $\tau = R_p C_{dl}$:

$$Z = \sqrt{\frac{a^2}{j\omega}} \coth\left(\sqrt{j\omega\tau}\right) \qquad (2.17)$$

Les spectres d'impédance dans le plan Nyquist sont ainsi constitués d'une première pente à 45°, puis d'une asymptote semblant tendre vers l'infini aux hautes fréquences (demi-cercle dans le plan de Nyquist de rayon infini qui témoigne d'un comportement capacitif). Le modèle développé dans la thèse de Thomas Gaumont [16], il a été montré que sous les hypothèses explicitées précédemment, l'intersection de la pente à 45° avec celle des basses fréquences permettait une lecture graphique approximative de la valeur de la résistance protonique $R_p/3$.

Or, les spectres expérimentaux ne correspondent pas exactement à ce modèle théorique, car de nombreux paramètres et hypothèses ne sont pas pris en compte. La prise en compte de la résistance électronique du support carboné dans le modèle permet à ce dernier de mieux correspondre avec les données mesurées (les calculs ne seront pas détaillés dans cette section). On se propose donc de modéliser les spectres d'impédances par le circuit équivalent de la figure 2.26 ci-dessous :

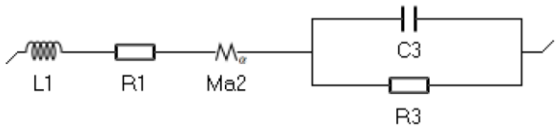


Figure 2.26. Circuit équivalent théorique en ligne de transmission classique et impédances associées modélisant les PEIS réalisées sous H_2/N_2

Les différents éléments des circuits correspondent à : L1 (inductance des fils (en H)), R1 (résistance haute fréquence HFR (en Ω)), et enfin Ma2 (Warburg de diffusion limitée, caractéristique de la pente à 45° qui comprend notamment la résistance protonique de la couche active). Les éléments C3 et R3 correspondent respectivement la capacité de double couche (en F) et la résistance de transfert de charge de l'électrode.

La résistance haute fréquence (R1) étant généralement attribuée à la résistance ohmique, il est possible de la déterminer en ajustant le modèle ci-dessus aux valeurs expérimentales. La détermination des paramètres renseignés ci-dessus est faite grâce au logiciel EC-Lab® et à sa fonction d'ajustement. La minimisation de la distance entre les valeurs du modèle et expérimentales est calculée grâce à la méthode du Simplex principalement.

Les mesures d'impédance se font de préférence dans une zone de potentiel où le système évolue de façon linéaire et où il n'y a pas de contribution du platine ; les expérimentations de dérouleront donc à 0,4 V. Les PEIS sont effectuées entre une fréquence de 100 kHz, jusqu'à 500 mHz. Une perturbation de potentiel sinusoïdale d'amplitude V_a = 10 mV sera appliquée.

2.4.4 Conditionnement des AME

Avant d'effectuer les différentes caractérisations électrochimiques détaillées ci-dessus, les AME doivent être « conditionnés » au préalable en cellule différentielle. Le conditionnement permet l'activation des couches catalytiques et ainsi d'obtenir les performances optimales aux conditions de fonctionnement, de s'adapter aux conditions de fonctionnement et d'atteindre leurs pleines

performances initiales. Le conditionnement s'effectue pour cette étude en appliquant un potentiel statique de 0,5 V pendant 4 h, suivi d'une répétition de 15 balayages de l'OCV à 0,1 V (à 10 $mV.s^{-1}$) avec un maintien à 0,1 V pendant 1 min et d'un balayage retour de 0,1 V à l'OCV. Le protocole expérimental du conditionnement est décrit dans le tableau 2.4 ci-dessous :

Tableau 2.4. Protocole expérimental du conditionnement des AME testés en cellule différentielle

Température	Gaz		Humidité relative		Pression		Débits	
Tcell (°C)	Cathode	Anode	Cathode (%HR)	Anode (%HR)	Cathode (bars)	Anode (bars)	Cathode (NmL/min)	Anode (NmL/min)
80	Air	H_2	80	80	1,5	1,5	1256	500

Le conditionnement est le même pour tous les AME qui ont été testés dans la partie expérimentale, afin de pouvoir comparer les échantillons entre eux.

2.4.5 Mesure de la résistance à la diffusion de l'oxygène par les courants limites

Il est possible d'évaluer la résistance au transport de masse d'O_2, R_{MT} (diffusion de l'oxygène au sein d'une AME), en utilisant la méthode de « mesure des courants limites » [17], [18]. Cette méthode consiste à apporter différentes concentrations d'oxygène à la cathode (faible concentration) et de mesurer le courant plafond obtenu à faible potentiel de fonctionnement. Baker et al. ont montré qu'en faisant varier la pression, la résistance au transport de matière est divisée en une composante dépendante de la pression (diffusion gazeuse intermoléculaire) et une composante indépendante de la pression (diffusion de Knudsen ou transport à travers l'ionomère et eau en phase liquide) [18].

De manière simple, le courant limitant (mesuré dans les conditions décrites ci-dessus) peut être défini sur la base de la loi de Fick linéarisée et en supposant que la concentration en oxygène à la surface du Pt est nulle. On obtient alors l'équation (2.18) (avec n le nombre d'électrons, F la constante de Faraday (96485 $C.mol^{-1}$), $C_{O2,GC}$ la concentration moyenne d'oxygène dans les canaux des plaques bipolaires de la cellule différentielle entre l'entrée et la sortie ($mol.m^{-3}$), D le coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$) et L l'épaisseur de l'ensemble GDE (GDL + MPL + couche active cathodique en m) :

$$i_{lim} = nFD\frac{C_{O_2,GC} - C_{O_2,Pt}}{L} \approx nFD\frac{C_{O_2,GC}}{L} = nF\frac{D}{L}C_{O_2,GC} \qquad (2.18)$$

Ainsi, on peut noter la R_{MT} comme le rapport L sur D et on obtient de cette manière une relation linéaire entre i_{lim}, $C_{O2,GC}$ et R_{MT} suivant l'équation (2.19) :

$$i_{lim} = nF\frac{C_{O_2,GC}}{R_{MT}} \qquad (2.19)$$

La composition du gaz en sortie du côté cathodique peut être calculée à partir du courant produit, en supposant que toute l'eau générée est libérée. L'application de débits de gaz élevés (pour rappel, sur-stœchiométrie de 50 à 1 $A.cm^{-2}$) et l'utilisation d'AME de taille relativement réduite (surface de test de 1,8 cm^2 en cellule différentielle) permettent de supposer que les valeurs de la concentration en oxygène à l'entrée et à la sortie sont très proches. Ces hypothèses simplificatrices rendent la détermination de R_{MT} pratique et directe.

La contribution principale à la R_{MT} est souvent attribuée à l'ensemble GDL et MPL, mais peut également provenir de la couche active si cette dernière se dégrade fortement. Dans les travaux de thèse, les courants limites i_{lim} mesurés sont relevés pour des concentrations partielles en oxygène de 0,5 %, 1,0 %, 1,5 % et 2,0 % (mélange oxygène et azote) et pour des pressions de 1,25 bars, 1,50 bars, 1,75 bars

et 2,00 bars absolus. Des régressions linéaires associées à l'équation (2.19) permettent d'évaluer les R_{MT} en fonction de la pression (partie dépendante de la pression).

2.4.6 Etude de la durabilité du support carboné dans les couches actives cathodiques : protocole expérimental

Afin d'étudier l'évolution de la dégradation des supports carbonés lorsque les AME sont en fonctionnement, des AST ont été effectués (« Accelerated stress tests »). Cette procédure permet de venir volontairement endommager les matériaux présents au sein des couches actives cathodiques tel que les catalyseurs, l'ionomère, etc. Pour cibler la corrosion du support carboné, il s'agit d'appliquer un certain nombre de cycle à haut potentiel : plus le nombre de cycle effectué est grand, plus la dégradation des matériaux sera importante.

Un type d'AST pour étudier en particulier la durabilité des supports carbonés est le balayage dynamique à des potentiels compris entre 1 V et 1,5 V (protocole fournit par le DOE [19]). Dans la suite du manuscrit, ce protocole sera appelé « AST-C ». Dans la partie expérimentale, les AST-C ont suivi les cycles suivants :

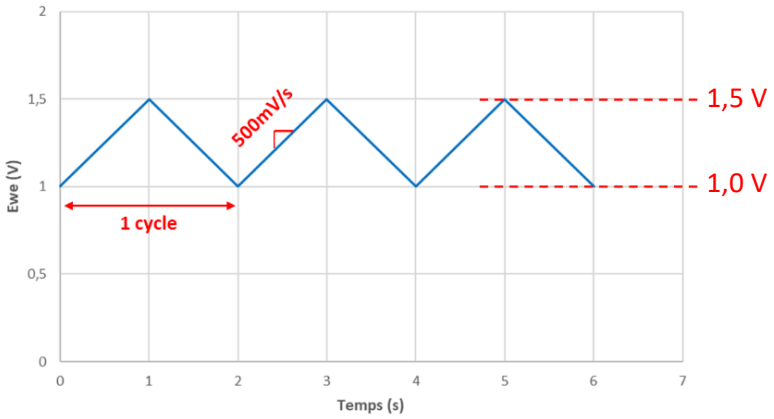


Figure 2.27. Schématisation de 3 cycles AST permettant d'induire des phénomènes de dégradation dans les AME testées en cellule différentielle

Les conditions opératoires sous AST sont décrites dans le tableau 2.5 suivant :

Tableau 2.5. Protocole expérimental de l'AST-C pour les AME testés en cellule différentielle

Température	Gaz		Humidité relative		Pression		Débits	
Tcell (°C)	Cathode	Anode	Cathode (%HR)	Anode (%HR)	Cathode (bars)	Anode (bars)	Cathode (NmL/min)	Anode (NmL/min)
80	N_2	H_2	100	100	1,5	1,5	1620	450

Au début des travaux de thèse, il a été choisi de regarder l'évolution de la dégradation de la couche active pour 0, 10, 100, 200, 500, 1000, 2000 et 5000 cycles d'AST (relevé des CdP, CV et PEIS pour chaque cycle nommé). Toutefois, les AST-C sont très destructeurs pour les couches actives (cf. Chapitre 4). C'est pourquoi la majorité des études de durabilité comprendront uniquement l'étude du cycle 0 (avant dégradation, stade BoT pour « begin of test ») et au cycle 500 (après dégradation, stade EoT pour « end of test »). Pour chacune de ces étapes, des CV, CdP et PEIS ont été effectuées.

2.4.7 Montage expérimental : cellule différentielle et banc d'essai

Dans le but d'effectuer les caractérisations électrochimiques, les AME doivent être assemblés dans une cellule différentielle. Le montage présenté dans la figure 2.28 ci-dessous est utilisé pour l'assemblage de l'ensemble des AME testés dans cette étude :

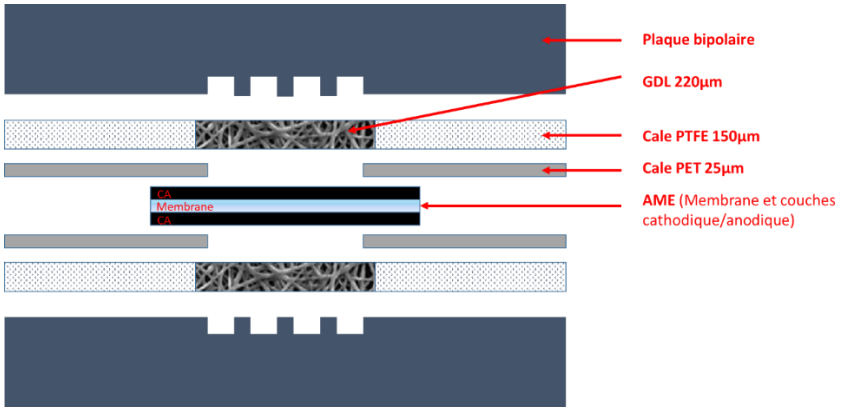


Figure 2.28. Schéma d'assemblage de l'AME dans la cellule différentielle

Pour aligner les canaux des gaz de la cellule différentielle avec l'AME ainsi que pour éviter des fuites potentielles, des cales en PTFE (150µm) ainsi qu'en PET (25µm) sont utilisées. Elles permettent également de contrôler la compression appliquée sur les GDL (22BB, d'épaisseur initiale 220µm). La cellule différentielle est fermée à l'aide d'un système de serrage à vis, réglé sur 1 Nm.

La cellule est ensuite placée sur un banc d'essai commercial GreenLight Innovation®, d'où sont pilotés les arrivées de gaz, la température ainsi que les débits de gaz, etc. Le banc est représenté dans la figure 2.29 ci-dessous. Le banc d'essai GreenLight permet la gestion des gaz humidifiés (H_2, N_2, O_2, air) à des débits et pressions contrôlés. Les conduites et lignes de gaz reliant le banc et la cellule différentielle sont chauffées pour éviter la condensation (réglées à 10 °C au-dessus de la température de la cellule), et de l'eau déionisée est utilisée pour le refroidissement. Le contrôle de la température est assuré par plusieurs thermocouples répartis dans le système. Pour toutes les mesures électrochimiques, la cellule est connectée à un potentiostat et à un booster (VMP3, Biologic®) afin de contrôler et d'enregistrer le potentiel et le courant de la cellule (à l'aide du logiciel EC-Lab®). L'anode sert d'électrode de référence et de contre-électrode dans ces conditions, la cellule étant limitée par la cathode.

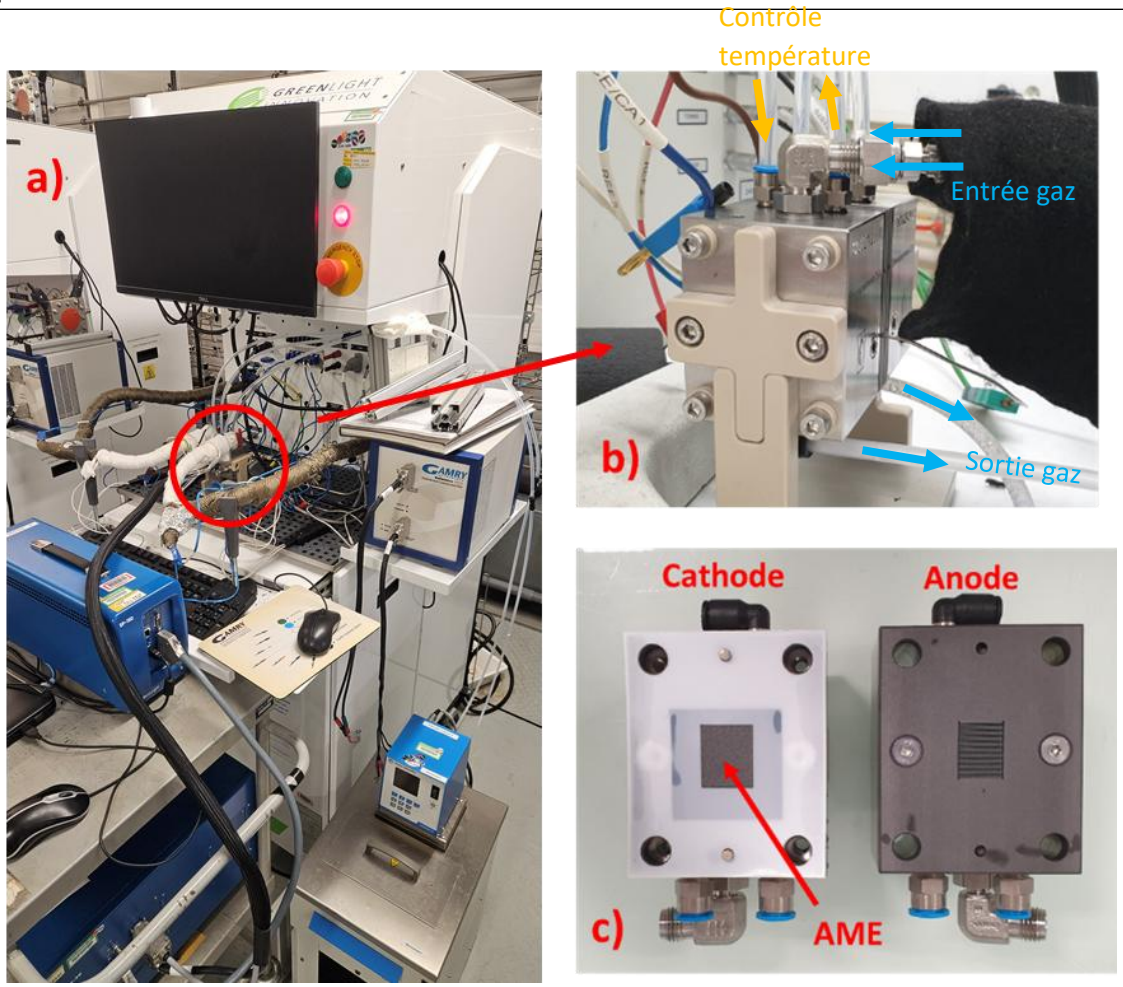


Figure 2.29. Banc d'essai commercial Greenlight Innovation® utilisés pour testés les AME en cellule différentielle

Le logiciel ECLab® permet d'effectuer les différentes caractérisations électrochimiques décrites dans les sections ci-dessus, ainsi que leur acquisition.

2.5 Références

[1] D. Hodgson et H. Meissel, « CATALYST », WO/2021/181085 [En ligne]. Disponible sur: https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2021181085

[2] J. Schröder, S. Neumann, J. Quinson, M. Arenz, et S. Kunz, « Anion Dependent Particle Size Control of Platinum Nanoparticles Synthesized in Ethylene Glycol », *Nanomaterials*, vol. 11, n° 8, p. 2092, août 2021, doi: 10.3390/nano11082092.

[3] I. Schrader *et al.*, « Surface Chemistry of "Unprotected" Nanoparticles: A Spectroscopic Investigation on Colloidal Particles », *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, n° 31, p. 17655-17661, août 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b03863.

[4] H. A. El-Sayed, V. M. Burger, M. Miller, K. Wagenbauer, M. Wagenhofer, et H. A. Gasteiger, « Ionic Conductivity Measurements—A Powerful Tool for Monitoring Polyol Reduction Reactions », *Langmuir*, vol. 33, n° 47, p. 13615-13624, nov. 2017, doi: 10.1021/acs.langmuir.7b03444.

[5] M. Thommes *et al.*, « Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, n° 9-10, p. 1051-1069, oct. 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.

[6] J. Rouquerol, P. Llewellyn, et F. Rouquerol, « Is the bet equation applicable to microporous adsorbents? », in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 160, Elsevier, 2007, p. 49-56. doi: 10.1016/S0167-2991(07)80008-5.

[7] F. Rouquerol, J. Rouquerol, et K. S. Sing, *Adsorption by powders and porous solids*. London: Academic Press, 1999.

[8] A. V. Neimark, Y. Lin, P. I. Ravikovitch, et M. Thommes, « Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons », *Carbon*, vol. 47, n° 7, p. 1617-1628, juin 2009, doi: 10.1016/j.carbon.2009.01.050.

[9] G. Yu. Gor, M. Thommes, K. A. Cychosz, et A. V. Neimark, « Quenched solid density functional theory method for characterization of mesoporous carbons by nitrogen adsorption », *Carbon*, vol. 50, n° 4, p. 1583-1590, avr. 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2011.11.037.

[10] J. Jagiello, J. Castro-Gutiérrez, R. L. S. Canevesi, A. Celzard, et V. Fierro, « Comprehensive Analysis of Hierarchical Porous Carbons Using a Dual-Shape 2D-NLDFT Model with an Adjustable Slit–Cylinder Pore Shape Boundary », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, n° 41, p. 49472-49481, oct. 2021, doi: 10.1021/acsami.1c13910.

[11] IMT Mines d'Albi, « L'isotherme d'adsorption [Sciences et Technologies des Poudres] ». Consulté le: 1 septembre 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://nte.mines-albi.fr/STP/fr/co/uc_IsothermeAdsorption.html

[12] D. Saurel *et al.*, « A SAXS outlook on disordered carbonaceous materials for electrochemical energy storage », *Energy Storage Materials*, vol. 21, p. 162-173, sept. 2019, doi: 10.1016/j.ensm.2019.05.007.

[13] L. Castanheira *et al.*, « Carbon Corrosion in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells: From Model Experiments to Real-Life Operation in Membrane Electrode Assemblies », *ACS Catal.*, vol. 4, n° 7, Art. n° 7, juill. 2014, doi: 10.1021/cs500449q.

[14] D. S. Knight et W. B. White, « Characterization of diamond films by Raman spectroscopy », *J. Mater. Res.*, vol. 4, n° 2, p. 385-393, avr. 1989, doi: 10.1557/JMR.1989.0385.

[15] R. Riasse *et al.*, « Benchmarking proton exchange membrane fuel cell cathode catalyst at high current density: A comparison between the rotating disk electrode, the gas diffusion electrode and differential cell », *Journal of Power Sources*, vol. 556, p. 232491, févr. 2023, doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.232491.

[16] T. Gaumont, « Résistance protonique d'électrodes de piles à combustible à membrane (PEMFC) : effets de l'humidité et des dégradations », Université de Lorraine, 2017.

[17] T. Reshetenko et O. Polevaya, « Determination of oxygen mass transport resistance in proton exchange membrane fuel cells with an open flow field architecture », *Electrochimica Acta*, vol. 387, p. 138529, août 2021, doi: 10.1016/j.electacta.2021.138529.

[18] D. R. Baker, D. A. Caulk, K. C. Neyerlin, et M. W. Murphy, « Measurement of Oxygen Transport Resistance in PEM Fuel Cells by Limiting Current Methods », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, n° 9, p. B991, 2009, doi: 10.1149/1.3152226.

[19] U.S. DRIVE Fuel Cell Tech Team, « Cell Component Accelerated Stress Test and Polarization Curve Protocols for PEM Fuel Cells », 14 janvier 2013, *U.S. Department of Energy*. [En ligne]. Disponible sur: https://www.energy.gov/eere/fuelcells/articles/fuel-cell-tech-team-accelerated-stress-test-and-polarization-curve

Chapitre 3

Etude paramétrique de la synthèse par voie polyol pour la fabrication des catalyseurs Pt/C

Ce chapitre s'intéresse au principe et aux applications de la synthèse polyol pour l'élaboration de catalyseurs Pt/C pour les PEMFC. Le chapitre 3 est construit en trois parties. Après avoir rappelé les différentes voies de synthèse utilisées pour la fabrication de catalyseur de type Pt/C, il met en évidence :

- Les mécanismes complexes de réduction des sels de platine (encore discutés dans la littérature) pour la formation des nanoparticules métalliques sur support carboné intervenant lors de la synthèse polyol.
- L'optimisation du protocole de synthèse par voie polyol et l'impact des paramètres de synthèse sur les propriétés morphologiques des nanoparticules formées.
- L'étude approfondie de l'influence de la nature du support carboné et des conditions de synthèse sur la dispersion des nanoparticules de platine ainsi que leur morphologie.

Chapitre 3. Etude paramétrique de la synthèse par voie polyol pour la fabrication des catalyseurs Pt/C

3.1 Principe de la synthèse polyol

La synthèse contrôlée de nanoparticules de métaux précieux (dont le platine) est au cœur de nombreuses applications catalytiques. C'est également le cas notamment dans les piles à combustible et les procédés de conversion chimique. Comprendre les mécanismes de nucléation et de croissance de ces nanoparticules est essentiel pour maîtriser leur taille, leur forme, leur dispersion et leurs propriétés de surface. Si la Théorie Classique de la Nucléation (TCN) a longtemps servi de modèle d'interprétation, les progrès récents des techniques de caractérisation in situ et operando ont révélé des scénarios plus complexes, toujours discutés dans la bibliographie.

3.1.1 Voies de synthèse décrites dans la littérature pour fabriquer des catalyseurs Pt/C

De nos jours, il existe plusieurs méthodes de synthèse pour obtenir des catalyseurs de type nanoparticules métalliques supportées sur carbone (en particulier Pt/C ou Pt-M/C). Chaque méthode présente ses avantages et inconvénients dans le cadre des applications destinées aux PEMFC : Bock et al. [1] en donnent de plus amples informations dans une revue. Voici une vue d'ensemble rapide des procédés courants employés dans la littérature pour obtenir ces matériaux :

- **Méthodes d'imprégnation/réduction d'un précurseur métallique** sur support carboné : il s'agit d'une méthode simple et permettant assez facilement de produire de plus grande quantité qu'une synthèse à l'échelle « laboratoire » (ordre de grandeur de la centaine de milligramme à quelques grammes). Par exemple, Ferro et al. [2] ont utilisé cette technique pour contrôler le dépôt et la dispersion des nanoparticules de platine sur des supports carbonés poreux, en imprégnant un support carboné avec de l'acétone et un sel de platine. Après évaporation de l'acétone, une réduction thermique a été effectuée afin de former les nanoparticules de platine dans les porosités des supports carbonés. Cependant, on observe moins de contrôle sur la taille des nanoparticules métalliques obtenues ou la dispersion de ces dernières à l'issue de la synthèse. Job et al. [3] ont utilisé une approche par SEA (« Strong Electrostatic Adsorption ») pour synthétiser des catalyseur Pt/C à partir de xérogels. Cependant, cette méthode ne permet pas d'atteindre des chargements massiques de catalyseur supérieure à 25 wt%Pt (ou cela implique d'effectuer plusieurs étapes successives d'imprégnation-séchage-réduction, ce qui est chronophage).

- Par procédé d'**électrodéposition** (et **« galvanic replacement »** dans le cas des nanoparticules métalliques reposant sur des alliages de type Pt-M) [4], [5], [6], [7]. Il s'agit souvent de procédés longs et comportant de nombreuses étapes, avec une reproductibilité plus faible.

- Voie de **synthèse thermique (ou décomposition thermique)** [1], [8] : dans l'ensemble, ces procédés ne permettent pas d'obtenir une bonne dispersion des nanoparticules à la surface du support (agglomérats).

- Synthèse des nanoparticules métalliques par **procédés « en phase vapeur »** : Le procédé de CVD (« chemical vapor deposition ») consiste en un dépôt de matériau à partir de précurseurs gazeux qui réagissent ou se décomposent à la surface du support carboné pour former le catalyseur [1]. Ce procédé est peu utilisé car peu adapté à la fabrication de catalyseur (limitations inhérentes au procédé comme la pression, la température, etc). Quant au procédé de PVD (« Physical vapor deposition »), il s'agit de vaporiser une source solide (souvent par

évaporation thermique ou pulvérisation) sur un support [9]. La PVD est adaptée pour des faibles dépôts de catalyseur sur couches minces, mais peu adaptée aux synthèses en grande quantité sur substrats à facteur de forme (dépôt délicat sur grandes surfaces développées) et peut aboutir à des hétérogénéités dans la dispersion des nanoparticules métalliques sur le support. Plus récemment, Lee et al. ont montré que le procédé d'ALD (« atomic layer deposition ») avec un réacteur à lit fluidisé permettait d'obtenir une bonne dispersion des nanoparticules sur supports carbonés [10].

- Laurent-Brock et al. ont utilisé une **méthode assistée par plasma** pour synthétiser en une seule étape des catalyseurs Pt/C [11].

- La voie **polyol** (réduction chimique en phase liquide) : ce procédé permet de contrôler finement la taille des nanoparticules métalliques. Elle est simple d'utilisation en laboratoire (paramètres facilement modulables : le pH, la température, agents stabilisants influencent la taille et la dispersion des nanoparticules) et étudiée dans la littérature. La synthèse polyol offre une bonne reproductibilité et reste une méthode simple, permettant assez facilement de produire de plus grande quantité de matériaux en comparaison avec la plupart des autres procédés de fabrication. Lebègue et al. ont également montré que ce procédé pouvait être couplé avec des micro-ondes afin de réduire les temps de synthèse et d'améliorer la dispersion des nanoparticules de platine [12].

La voie polyol est une technique de synthèse de nanoparticules largement utilisée dans la littérature pour obtenir un contrôle précis sur la taille, la forme, la composition et la cristallinité des matériaux [13], [14]. Elle repose sur la réduction d'un précurseur métallique dans un solvant de type polyol chauffé (éthylene glycol (EG), diéthylène glycol (DEG), polyéthylene glycol (PEG), propylène glycol, 1,2-propanediol, etc), en présence d'un agent stabilisant. Le caractère polaire et le point d'ébullition élevé des polyols leur permettent de solubiliser un grand nombre de précurseurs métalliques et les rendent ainsi attrayant pour synthétiser des nanoparticules métalliques. Le polyol joue ici un rôle multiple : il sert à la fois de solvant, d'agent réducteur et de ligand, ce qui limite l'agglomération des nanoparticules métalliques formées. Les mécanismes impliqués dans cette synthèse, bien que couramment utilisée dans la littérature, font encore l'objet de débats (cf. section 1.1.2). La figure 3.1 a pour but de résumer les dernières avancées réalisées dans la compréhension de la synthèse polyol en milieu alcalin pour obtenir des nanoparticules de platine dans de l'éthylène glycol (EG).

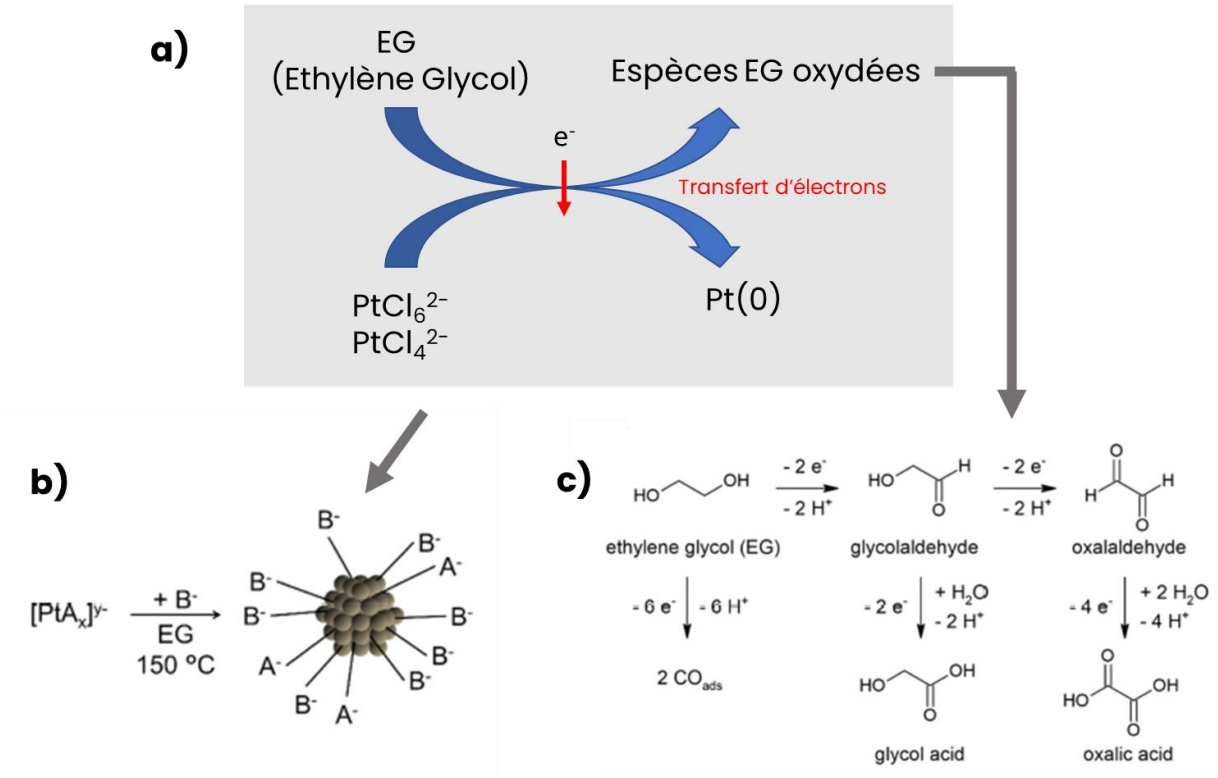


Figure 3.1. Schéma des différents mécanismes intervenant lors de la synthèse polyol en milieu alcalin pour le cas de la formation des nanoparticules de platine dans l'éthylène glycol (EG) chauffé et sans présence de support carboné. a) Principe global de la synthèse polyol, b) Modèle proposé par Schröder et al. [15] pour le rôle stabilisant des anions sur la croissance des nanoparticules avec A = Cl et B = OH^- pour un précurseur sel chloré de platine H_2PtCl_6 et l'utilisation de NaOH, c) Espèces dérivées de l'éthylène glycol après oxydation de ce dernier lors de la réduction du précurseur métallique. Les figures b) et c) sont tirées de la référence [15]

Le principe global repose sur la réduction d'un sel métallique (par exemple l'acide hexachloroplatinique H_2PtCl_6) pour former du platine métallique Pt^0 tout en oxydant l'éthylène glycol. L'équation bilan globale pour la formation des nanoparticules de platine à partir d'acide hexachloroplatinique en milieu alcalin proposé par Zhou et al. [16] est décrite par l'équation (3.1). Cette équation qui met en avant les interactions entre polyol et complexe de platine, reste une version simplifiée et ne reflète surement que partiellement les mécanismes impliqués dans la synthèse polyol.

$$PtCl_6^{2-} + C_2H_6O_2 \rightarrow Pt(0) + C_2H_2O_2 + 4H^+ + 6Cl^- \quad (3.1)$$

Rodrigues et al. [17] proposent une autre série de réactions (équations (3.2) à (3.6)) mettant également en avant le rôle réducteur du polyol sur le précurseur métallique utilisé au cours de la synthèse. Les mécanismes réactionnels impliqués dans la synthèse polyol seront débattus section 1.1.2.

$$C_2H_6O_2 \rightarrow C_2H_4O + H_2O \quad (3.2)$$

$$2nC_2H_4O_2 + 2Pt^{n+} \rightarrow 2Pt^0 + nC_4H_6O_2 + 2nH^+ \quad (3.3)$$

$$2C_2H_6O_2 + O_2 \rightarrow 2C_2H_4O_2 + H_2O \quad (3.4)$$

$$nC_2H_4O_2 + 2Pt^{n+} \rightarrow 2Pt^0 + nC_2H_2O_2 + 2nH^+ \quad (3.5)$$

$$nC_2H_6O_2 + 2Pt^{n+} \rightarrow 2Pt^0 + nC_2H_4O_2 + 2nH^+ \quad (3.6)$$

Grâce à sa polyvalence, la méthode polyol a été appliquée avec succès à la synthèse de nombreux métaux et alliages, tels que l'argent, le platine, l'or, le palladium, le cuivre et le rhodium [14].

L'agent stabilisant le plus couramment employé dans la voie polyol est la polyvinylpyrrolidone ou PVP (agent encapsulant, rôle de « tensioactif »). Celle-ci se fixe préférentiellement sur certaines faces cristallines, ce qui stabilise les nucléi métalliques formés et oriente la croissance des nanoparticules de platine de manière anisotrope. Les interactions PVP-métal peuvent permettre une croissance pour certains plans cristallographiques préférentiels, comme cela est décrit dans la revue de Fiévet et al. [18]. La présence de PVP peut être nécessaire en milieu acide pour protéger les nanoparticules de l'agrégation irréversible [19]. L'augmentation de la concentration de PVP peut également réduire la taille des nanoparticules en encourageant la nucléation au profit de la croissance des particules [20].

Néanmoins, il a été récemment montré que la synthèse polyol en milieu alcalin pouvait se passer de l'ajout d'agents encapsulant (« tensioactifs ») supplémentaire au milieu réactionnel tout en obtenant des bonnes dispersions de nanoparticules métalliques sous certaines conditions de synthèse [21], [22], [23]. Bien que le terme "surfactant free" (absence de tensioactifs) soit souvent utilisé, les nanoparticules formées restent recouvertes d'adsorbats, comme le CO et les ions OH^- dans le cas de la synthèse polyol en milieu alcalin [15], [24].

La voie polyol qui est une méthode simple, reproductible, et permettant de produire de grande quantité de matériaux avec une bonne dispersion des nanoparticules de platine, fera l'objet d'une étude plus approfondie au cours de ce chapitre. Elle sera utilisée pour fabriquer l'ensemble des catalyseurs qui seront présentés dans les chapitres suivants.

3.1.2 Etude mécanistique de la synthèse par voie polyol de nanoparticules métalliques

La formation et les mécanismes de nucléation des nanoparticules de platine en milieu polyol sont des processus complexes, traditionnellement décrit par la théorie classique de la nucléation (TCN) [25], [26].

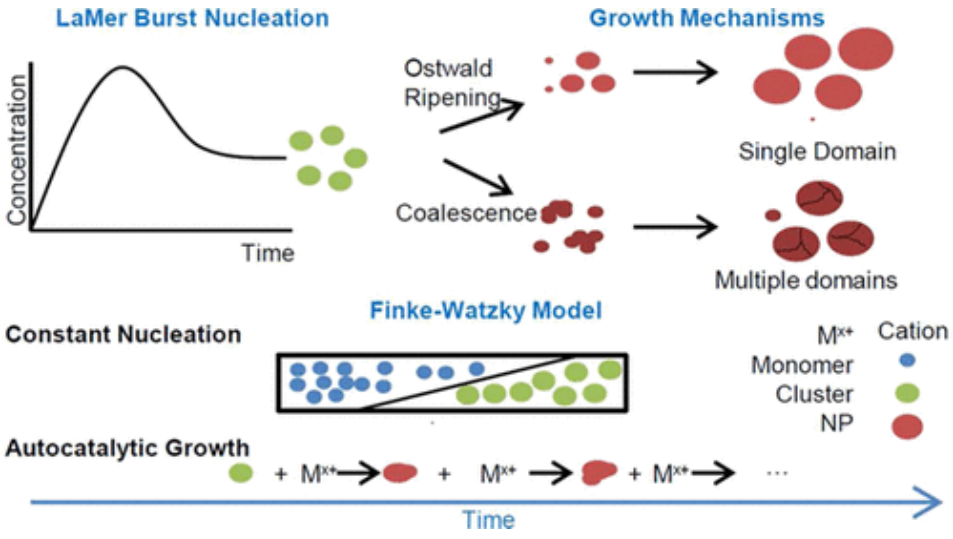


Figure 3.2. Mécanismes de formation des nanoparticules métalliques proposés par la théorie classique de la nucléation. Figure tirée de la référence [26]

Cette théorie fait l'hypothèse que la nucléation spontanée des nanoparticules de platine se produit uniquement lorsqu'une concentration critique d'atomes de Pt^0 (platine métallique) est atteinte en solution ou dans le milieu réactionnel. La TCN est souvent associée au « modèle de La Mer » [25]: les nucléi de taille inférieure à un rayon critique sont instables et ont tendance à se redissoudre, tandis que ceux qui dépassent ce rayon critique deviennent stables et continuent de croître en nanoparticules. Les nanoparticules de platine résulteraient donc de l'agrégation d'atomes monomères de Pt(0).

Un autre mécanisme, schématisé figure 3.2 et proposé par Finke et Watzky [27] (appelé « mécanisme de Finke-Watzky ») est un processus de nucléation et de croissance des nanoparticules métalliques en deux étapes. Ces dernières se produisent simultanément : la première étape est une nucléation continue lente, tandis que la seconde décrit une croissance de surface « autocatalytique » des clusters à partir des cations métalliques présents dans le mélange réactionnel polyol. Néanmoins, la théorie classique de la nucléation et le mécanisme de Finke-Watzky sont actuellement toujours débattus dans la littérature [28], [29].

En effet, des études plus récentes, comme celle de Britto et al. [30] ou de Chen et al. [31], révèlent et suggèrent l'existence d'autres mécanismes en plusieurs étapes, impliquant les réactions d'espèces ou de complexes intermédiaires, ce qui complèterait la TCN. Ce second scénario, de plus en plus étayé par des preuves expérimentales, suggère que la nucléation et la croissance des nanoparticules de platine est un processus plus élaboré en plusieurs étapes :

- Contrairement à la TCN, Britto et al. proposent que des ions complexes non métalliques forment d'abord des agrégats intermédiaires/clusters (cf. figure 3.2). Une formation de liaison Pt-Pt peut se produire au sein de ces agrégats avant la réduction complète en nanoparticules de Pt métalliques Pt^0. Ces espèces sont considérées comme abaissant la barrière énergétique pour la nucléation et se formeraient à des niveaux de sursaturation/concentration dans le milieu plus faible que celui requis par la TCN. Des analyses réalisées au XAS ont révélé la présence de deux distances distinctes pour les liaisons Pt-Pt : une courte distance d'environ 2,75 Å, qui correspond à la distance Pt-Pt dans le platine métallique (nanoparticules d'environ 0,3 nm), et une distance plus longue d'environ 2,9 Å, attribuée à des espèces d'agrégats oxydés contenant des liaisons Pt-Pt. Cela démontre que la formation de liaisons métal-métal peut se produire entre des espèces de Pt oxydées avant la formation des nanoparticules métalliques finales.

- Les études operando XAS ont montré que la réduction du précurseur de platine H_2PtCl_6 (acide hexachloroplatinique) en nanoparticules de platine métalliques Pt^0 implique au moins deux intermédiaires réactionnels. Un processus de réduction rapide de Pt(+IV) en Pt(+II) (par exemple, H_2PtCl_6 en $H_2PtCl_2(OH)_2$) se produit dans les premières secondes (environ 20-30 secondes). Cette étape est concomitante à un processus d'échange de ligands où les ligands Cl^- sont échangés par des ligands OH^-. L'espèce $H_2PtCl_2(OH)_2$ a été potentiellement identifiée comme un intermédiaire plausible. Cette étape rapide est suivie d'une transformation plus lente de Pt(II) en Pt(0), qui peut prendre de 100 à 1500 secondes.

- Yao et al. ont également suggéré la formation de dimères $Cl_3Pt–PtCl_3$ qui peut aussi servir de précurseur aux nanoparticules de Pt [32]. Une autre proposition est la formation possible d'une liaison Pt-Pt entre un complexe Pt(+I) et un complexe Pt(+II) [30]. Chen et al. propose également la formation d'intermédiaires/complexes réactionnels avec des ligands Cl^- et impliquant d'autres espèces présentent dans le mélange réactionnel [31].

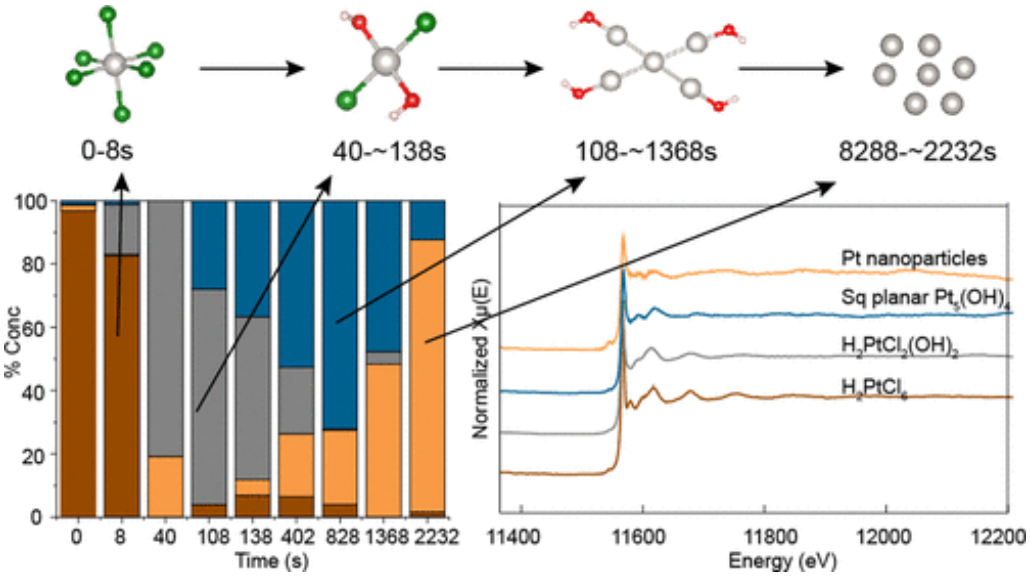


Figure 3.3. Profils de concentration en fonction du temps des quatre analyses par XAS contribuant à l'ensemble des données extraites par MCR–ALS (« Multivariate Curve Resolution - Alternating Least Squares »). Figure tirée de la référence [30]

Schröder et al. (*10.1021/acs.jpcc.0c06361*) ont démontré que le processus de réduction dépend fortement de la concentration alcaline (MOH) du milieu et de la nature du cation alcalin (ici nous pouvons considérer le Pt).

Globalement, la plupart des études récentes du mécanisme de formation des nanoparticules de Pt en milieu polyol (sans présence de carbone et en milieu basique) converge vers l'hypothèse de l'existence de plusieurs intermédiaires réactionnels de type $[Pt(OH)_xCl_y]^{2-}$. Vasilchenko et al. (*10.1021/acs.inorgchem.2c00414*) ont montré que l'hydrolyse de $PtCl_6^{2-}$ en $Pt(OH)_6^{2-}$ en solution NaOH hautement concentrée semblait suivre une cinétique très lente, avec $[Pt(OH)_5Cl]^{2-}$ comme complexe réactionnel intermédiaire, à température ambiante. De plus, l'évaluation de la réactivité de $[Pt(OH)Cl_5]^{2-}$ et $[Pt(OH)_2Cl_4]^{2-}$ révèle que ces espèces ne participent pas à la formation de $[Pt(OH)_5Cl]^{2-}$ à partir de $[PtCl_6]^{2-}$.

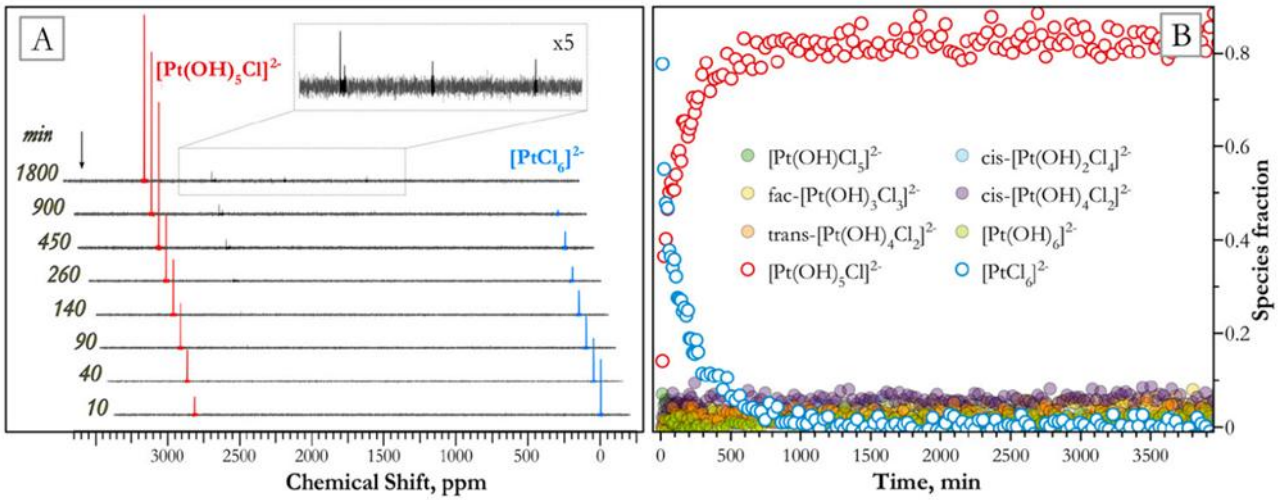


Figure C1. A) Évolution du spectre RMN du ^{195}Pt d'une solution 0,25 M de $Na_2[PtCl_6]$ dans NaOH 4,0 M. La position du signal de $[Pt(OH)_6]^{2-}$ est indiquée par une flèche, B) Fractions de l'espèce $[Pt(OH)_nCl_{6-n}]^{2-}$ en fonction du temps dans une solution donnée, calculées à partir des données RMN du ^{195}Pt. Tirée de la référence (10.1021/acs.inorgchem.2c00414)

Les paramètres de réaction tel que les concentrations initiales des réactifs, le pH du milieu réactionnel, ou bien encore sa température, jouent un rôle crucial dans le mécanisme de nucléation et influencent la morphologie finale des nanoparticules de platine. Certains paramètres clés rapportés dans la littérature permettent de suivre et de moduler la taille ainsi que la dispersion des nanoparticules de platine :

- Influence du **ratio molaire anion/Pt et du pH** du milieu réactionnel : Schröder et al. ont montré que ce ratio pouvait avoir un intérêt dans le suivi et la contrôle des tailles de nanoparticules métalliques obtenues à l'issue de la synthèse polyol, en utilisant de l'hydroxyde de sodium (NaOH) [15]. Steinfeldt [19] montre qu'un pH plus alcalin favorise la formation de nanoparticules de Pt plus petites avec une distribution de taille relativement étroite, ce qui suggère une dominance des réactions de nucléation pendant la synthèse polyol. A l'inverse, un faible ratio en concentration [NaOH]/[Pt] de 2 (milieu acide) tend à produire des particules plus grandes avec une distribution de taille plus large, la croissance étant le processus dominant. Schrader et al. ont montré qu'en l'absence d'agents encapsulants (tel que le PVP (poly(vinylpyrrolidone)) dans le procédé polyol alcalin, les ions OH^- contribuent grandement à la stabilité des colloïdes de platine [24]. De plus, une concentration plus élevée de OH^- dans le milieu réactionnel peut conduire à des diamètres de particules plus petits et à une distribution de taille plus étroite, ce qui corrobore les observations de Steinfeldt. Aoun et al. ont montré que le ratio $[OH^-]/[Pt]$ impactait fortement le chargement massique en platine des catalyseurs Pt/CNT (Pt/carbon nanotubes) synthétisés : augmenter ce ratio revient à diminuer le chargement massique [33].

- Une augmentation de la **concentration du précurseur de platine** utilisé conduit généralement à une augmentation de la taille des nanoparticules synthétisées et du degré d'agglomération de ces dernières [21], [34].

- La nature du **précurseur de platine** utilisé lors d'une synthèse polyol se semble pas influer spécifiquement sur la taille des nanoparticules obtenues après synthèse [15].

- La **présence d'eau** peut avoir une influence sur la formation et la dispersion des nanoparticules métalliques [35], [36]. Chen et al. ont montré que l'ajout d'eau pouvait accélérer significativement la vitesse de réduction du précurseur de platine et potentiellement introduire des intermédiaires réactionnels tels que $[PtCl_5(CH_3O)(H_2O)]^{2-}$ ou $[PtCl_3(CH_3O)(H_2O)]^{2-}$ pour les milieux réactionnels contenant un mélange méthanol/eau [31]. Sharma et al. ont étudié le pourcentage de volume d'eau dans le mélange de solvants (éthylène glycol/eau + support carboné) et ont mis en évidence l'impact sur la taille des particules de Pt formées sur le support carboné [34]. Les tailles de particules sont plus grandes pour des fractions d'eau très faibles (< 40 %) ou très élevées (> 80 %), tandis que des fractions intermédiaires (40 à 80 %) favorisent des particules plus petites et plus uniformément distribuées (cf. figure 3.4). L'optimum trouvé pour obtenir un catalyseur Pt/C avec des propriétés électrochimiques performantes se situe pour une composition du mélange réactionnel contenant 70 % d'eau.

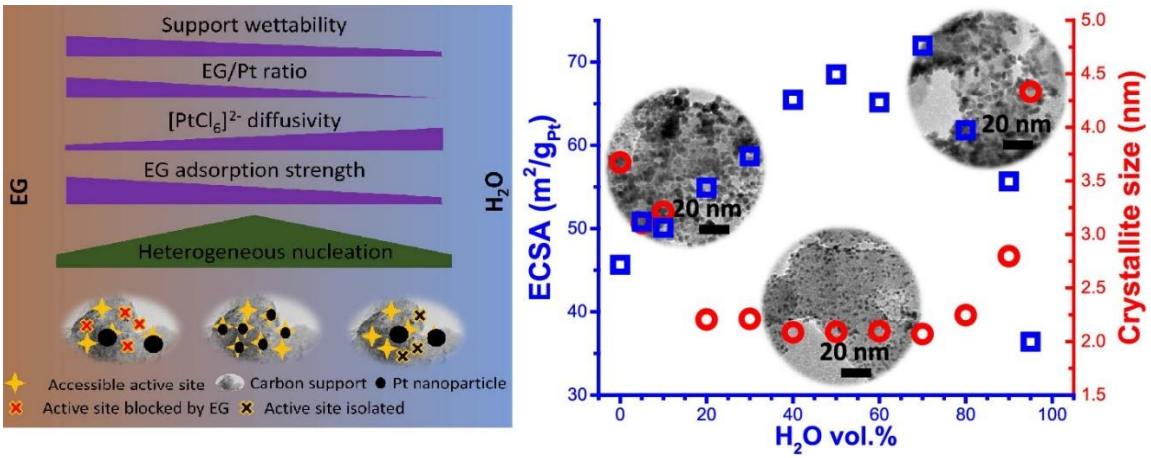


Figure 3.4. Schéma présentant les mécanismes/paramètres influents lors la synthèse polyol conduisant à la variation observée de la taille des particules avec le rapport H_2O/EG (à droite), dépendance de la taille des cristallites et de l'ECSA en fonction du ratio H_2O/EG . Figure tirée de la référence [34]

- **Température** : L'éthylène glycol est un réducteur doux couramment utilisé pour les synthèses polyols, souvent à des températures élevées (environ 140 °C pour Sharma et al. [34], 160 °C pour Böhm et al. [35], etc.). L'oxydation de l'éthylène glycol produit de l'acide glycolique ou du glycolate, qui peuvent agir comme stabilisateurs pour les nanoparticules métalliques [37]. Kim et al. ont réalisé des synthèses polyol à des températures allant de 50 à 160 °C : la réduction du précurseur de platine n'est observée qu'à partir de 70 °C, et un optimum a été trouvé pour la synthèse se déroulant à 100 °C [38].

- L'influence de la **nature du polyol** en tant que milieu réactionnel et agent réducteur sur la taille des nanoparticules de platine est peu rapportée dans la littérature. L'éthylène glycol est majoritairement utilisé dans la plupart des publications [34], [35]. En revanche, il a déjà été montré que la longueur de la chaîne de polyéthylène glycol (PEG) pouvait influencer la morphologie des nanoparticules d'argent produites par voie polyol [39].

- Pour les catalyseurs Pt/C, le **support en carbone** peut agir comme un agent de nucléation (nucléation en milieu hétérogène), pouvant favoriser la formation de plus ou moins grandes particules (agrégées ou non) [33], [34], [35], [36], [40]. Cependant, des efforts de recherches sont nécessaires afin d'approfondir les mécanismes de formation des nanoparticules métalliques en présence de carbone, qui est un élément naturellement réducteur tout comme le polyol.

Distinguer expérimentalement ces mécanismes pour amener des éléments de compréhension théorique est un défi en raison de la nature stochastique de la nucléation et de la faible concentration des agrégats de taille « sub-nanométrique ». Des moyens et techniques de caractérisations précis avec une résolution spatiale et temporelle suffisante sont donc nécessaires.

Britto et al. ont couplé la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) operando à des cellules microfluidiques à flux continu, permettant de surmonter ces limitations et d'obtenir des informations mécanistiques détaillées en temps réel [30]. D'autres techniques comme la microscopie électronique en transmission (TEM) en cellule liquide et la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) ont également été utilisées pour suivre la croissance et la nucléation, bien qu'elles fournissent des informations plus limitées sur les processus antérieurs à la nucléation ou sur les états d'oxydation.

En somme, la compréhension de la nucléation des nanoparticules de Pt est passée d'un modèle simple d'agrégation d'atomes métalliques à une vision plus nuancée impliquant des étapes complexes de

réduction progressive, d'échange de ligands et de formation d'agrégats de platine partiellement oxydés avec des liaisons métal-métal, le tout fortement influencé par les conditions environnementales de la synthèse polyol. Des efforts de recherche sont nécessaires afin de combler le manque de compréhension des mécanismes impliqués lors de la synthèse polyol. En particulier, l'état de l'art de la synthèse polyol et de la formation des nanoparticules de Pt **en présence d'un support carboné dans le milieu réactionnel polyol** est très peu renseigné (publications avec observations empiriques en présence de support carboné [34], [40]). Le carbone étant un élément naturellement réducteur, il n'est pas exclu que ce dernier influe alors sur les mécanismes de formation des nanoparticules de Pt. La maîtrise et l'utilisation de techniques plus complexes mais également plus résolues (XANES, EXAFS, etc) apparaissent alors comme nécessaires pour apporter des éléments de réponses. Potentiellement, cela pourrait amener à comprendre d'autres aspects mal renseignés des performances des catalyseurs et de leur durabilité en couche active de PEMFC.

3.1.3 Protocole de synthèse de catalyseur Pt/C : évolution des protocoles et impact sur les propriétés morphologiques des catalyseurs Pt/C

Le protocole de synthèse polyol utilisé dans le cadre des travaux de thèse est détaillé dans le Chapitre 2. Les principales étapes sont récapitulées sur la figure 3.5 ci-dessous :

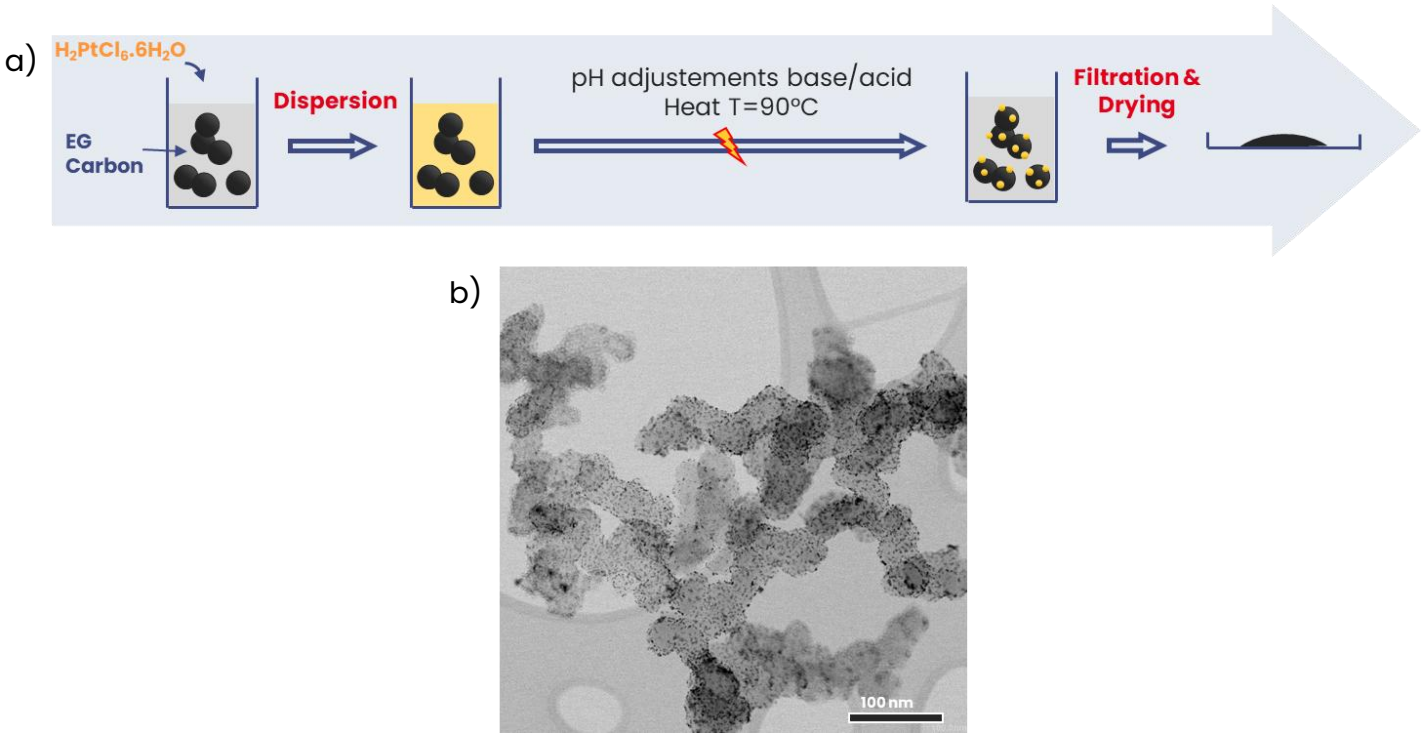


Figure 3.5. a) Schéma des étapes principales du protocole de synthèse polyol pour obtenir des catalyseurs Pt/C, b) Image TEM d'un catalyseur synthétisé avec ce protocole

Brièvement, le procédé polyol mis en place pour synthétiser des catalyseurs Pt/C suit plusieurs étapes. La première étape est la mise en suspension de l'acide hexachloroplatinique H_2PtCl_6 et d'un support carboné dans l'éthylène glycol (EG) suivi d'un ajustement de pH pour se mettre en milieu alcalin à l'aide d'hydroxyde de sodium (NaOH). Pour l'étape suivante, le mélange réactionnel est chauffé pour activer la réduction des complexes de platine sur le support carboné. Après cette étape de chauffe, le mélange est refroidi jusqu'à température ambiante et un ajustement de pH pour revenir en milieu acide est effectué (pH compris entre 2 et 3). Finalement, le catalyseur Pt/C synthétisé est récupéré par filtration, lavé, séché et broyé au mortier.

L'étape cruciale est l'étape de chauffe du milieu réactionnel, car c'est sous l'effet de la chaleur que s'active la réduction du précurseur de platine sur le support carboné. Les études préliminaires et paramétriques détaillées dans les sections suivantes porteront donc principalement sur cette étape.

Afin de faciliter la lecture des résultats, les synthèses et catalyseurs Pt/C fabriqués par voie polyol suivront la nomenclature suivante : **« Type de support carboné – Protocole de synthèse utilisé »** et pour plus de précisons **« Type de support carboné – Protocole de base utilisé – Paramètres de synthèses modifiés pour l'étude (atmosphère, mode de chauffe, etc) »**.

3.1.3.1 Comparaison des protocoles de synthèse polyol P1 et P2

Les deux protocoles P1 et P2 sont explicités dans le Chapitre 2. Le protocole P1 est le protocole initial utilisé pour les travaux de thèse, le protocole P2 est une version améliorée (temps, réactifs optimisés) du protocole P1. Les deux synthèses étudiées correspondant à « µC-1 – P1 – Ciel Air – Rampe » et µC1 – P2 – Bullage N_2 – Trempe » sont ici abrégées en « **µC-1 – P1** » et « **µC-1 – P2** ». Elles utilisent toujours le même support carboné µC-1. Le tableau 3.1 récapitule les tailles de cristallites calculées par EVA.DIFFRAC pour les catalyseurs issus des deux synthèses. Bien que nous ne soyons pas dans un cas « parfait » pour appliquer les hypothèses de la loi de Debye-Scherrer (en particulier pour le pic du plan (200) qui ne sera pas pris en compte car donnant des valeurs peu réalistes), les valeurs présentées dans le tableau 3.1 permettent de faire une comparaison des ordres de grandeur de la taille des cristallites de platine.

Tableau 3.1. Tailles des cristallites de platine calculées pour différents pics de diffraction caractéristiques pour les synthèses réalisées EP5 et EP16, données en nm.

Indices de Miller	µC-1 – P1	µC-1 – P2
(111)	2,9	2,3
(200)	4,5	7,5
(220)	3,2	2,5
(311)	2,6	2,5

Les tailles de cristallites obtenues pour le catalyseur µC-1 – P1 sont du même ordre de grandeur, voire légèrement plus élevées que pour le catalyseur Pt/C µC-1 – P2. Des images réalisées au STEM ont pu être réalisées pour les deux catalyseurs et ont permis d'extraire la distribution des tailles des nanoparticules de platine. Les images sont présentées dans la figure 3.6 ci-dessous. L'hypothèse est que la distribution des tailles des particules suit une loi normale pour chaque synthèse.

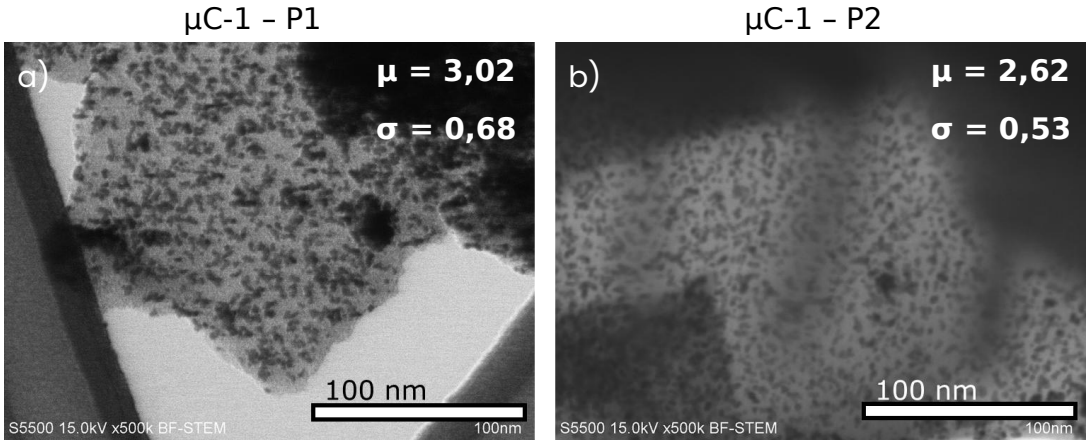


Figure 3.6. Images STEM réalisées avec le Hitachi S5500 sous le signal BF-STEM à x500k pour les synthèses de catalyseurs Pt/C de a) µC-1 – P1 , b) µC-1 – P2

Le catalyseur µC-1 – P2 présente des nanoparticules d'un diamètre moyen d'environ 2,5 nm contre 3,0 nm pour µC-1 – P1. Pour résumer, les diamètres des nanoparticules de platine de µC-1 – P2 sont plus petits et monodisperses (diminution de sigma) que ceux de µC-1 – P1. De plus, les nanoparticules semblent former plus d'agrégats et sont moins bien dispersées sur µC-1 – P1 que µC-1 – P2. Ces observations sont cohérentes avec les tailles de cristallites modélisées par EVA (cf. tableau 3.1).

Bien que les protocoles de synthèses P1 et P2 diffèrent, ces résultats montrent que la variation sensible des paramètres de synthèse peut avoir un impact sur la taille et la dispersion des nanoparticules de platine sur le support carboné de catalyseur. Le but de sections suivantes est d'étudier (et de décorréler) un à un les paramètres de synthèses ayant un impact sur la morphologie des catalyseurs Pt/C synthétisés (atmosphère, mode de chauffe, nature du support carboné, milieu réactionnel, etc.).

3.1.3.2 Impact de l'atmosphère de synthèse durant l'étape de chauffe de la synthèse polyol

Le support carboné « µC-1 » a été utilisé comme support carboné et matériau modèle afin de mettre en place la synthèse et d'étudier cette dernière. Le mode de chauffe pour atteindre 90 °C est ici fixé (rampe de température).

La synthèse du catalyseur Pt/C appelé « µC-1 – P2 – Ciel Air » constitue la première référence synthétisée d'un catalyseur Pt/C avec un carbone poreux. Ce dernier a été utilisé comme référence dans la plupart des études de synthèse polyol qui vont suivre. Tous les catalyseurs sur support carboné synthétisés dans le cadre des travaux de thèse ont un chargement cible massique de 40 wt%Pt. Les propriétés morphologiques de µC-1 et Pt/µC-1 seront plus détaillées dans le chapitre 3 en particulier.

Pour cette étude, le protocole de base utilisé est le protocole « P2 » décrit dans le Chapitre 2. Initialement, ce dernier s'effectuait sous air (ciel gazeux d'air) dans le ballon : de l'air était présent au-dessus du mélange réactionnel. Cette synthèse référence est appelée **« µC-1 – P2 – Ciel Air »**. Deux autres synthèses sous atmosphère d'azote ont été réalisées afin d'observer l'impact du changement de l'atmosphère sur les propriétés morphologiques des catalyseurs synthétisés : l'une réalisée avec un ciel d'azote appelée **« µC-1 – P2 – Ciel N_2 »** et une troisième réalisée avec un bullage d'azote nommée **« µC-1 – P2 – Bullage N_2 »** pendant la synthèse. La figure 3.7 montre le montage expérimental type, utilisé pour réaliser la synthèse sous bullage d'azote :

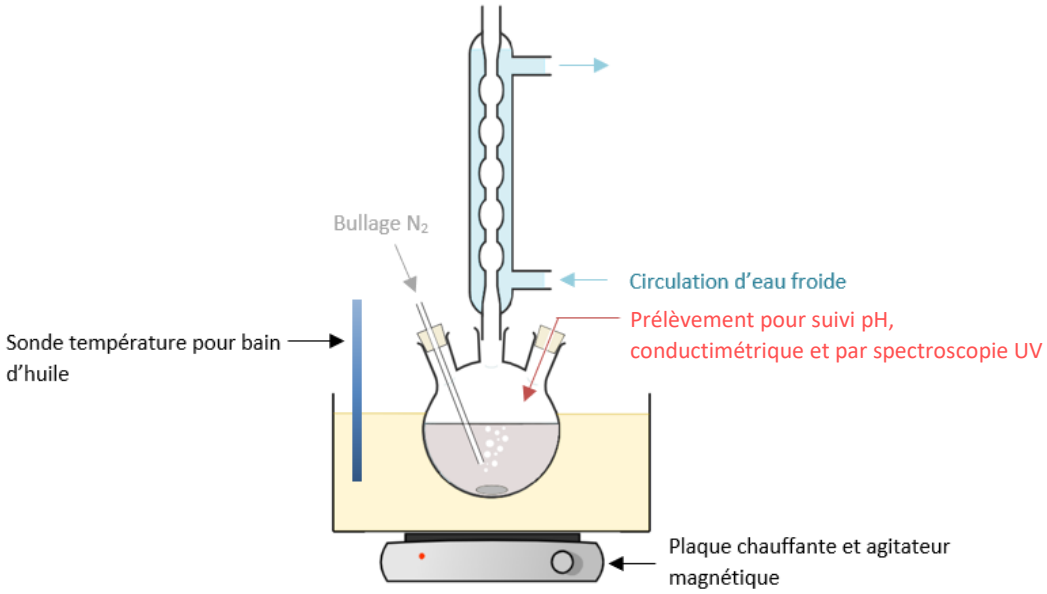


Figure 3.7. Schéma du montage à reflux utilisé pour la synthèse polyol de catalyseur Pt/C

Le ballon tricol permet d'implanter une entrée d'azote dans le mélange réactionnel alcalin contenant EG, carbone, précurseur de platine, ainsi que de laisser une entrée pour réaliser les prélèvements pour les différents suivis réalisés à côté (prélèvements de volumes faibles pour éviter au maximum de perturber le milieu réactionnel à l'aide d'une micropipette pour le suivi cinétique). Les diffractogrammes obtenus en DRX des 3 synthèses avec atmosphères différentes sont présentés sur la figure 3.8.

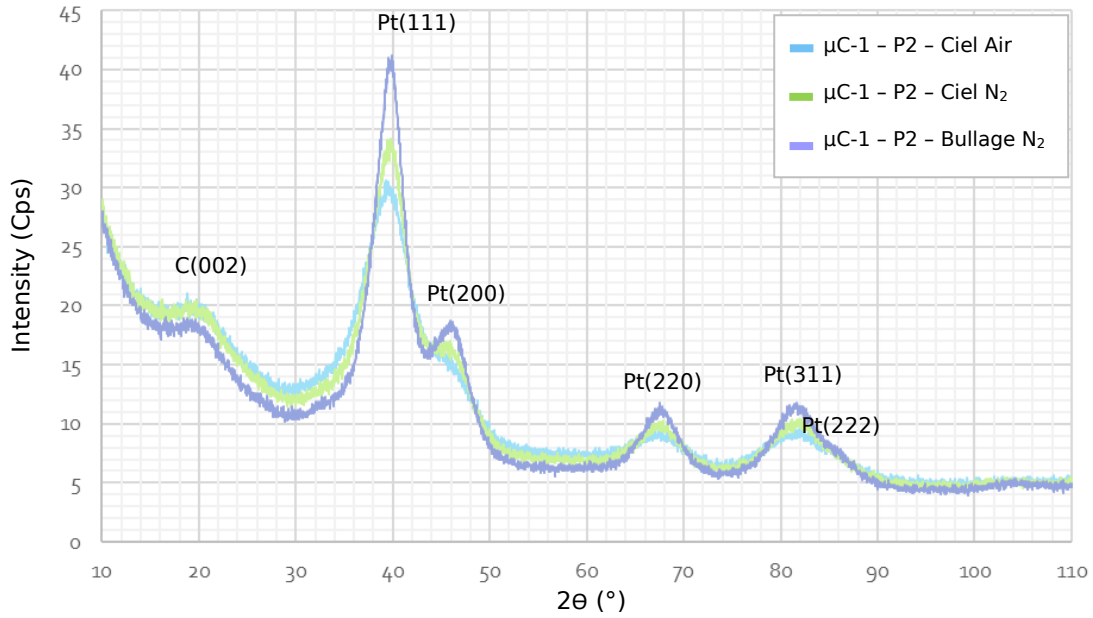


Figure 3.8. Diffractogrammes des catalyseurs « µC-1 – P2 – Ciel Air », « µC-1 – P2 – Ciel N_2 » et « µC-1 – P2 – Bullage N_2 » obtenus à l'issu de la synthèse polyol, pour différentes atmosphères lors de l'étape de chauffe à 90 °C

L'épaulement présent aux alentours de 20 ° est attribué au plan (002) du support carboné de catalyseur utilisé pour les 3 synthèses (il s'agit du même carbone pour les 3 synthèses). On observe une augmentation de l'intensité des pics de diffraction caractéristiques du platine et de leur affinement (diminution de la largeur à mi-hauteur) avec l'utilisation d'azote, par rapport à la synthèse sous air. Le tableau 3.2 présente les tailles de cristallites calculées à partir de la largeur à mi-hauteur avec le logiciel DIFFRAC.EVA de Bruker pour les différentes synthèses à partir des pics caractéristiques du platine présents sur les diffractogrammes de la figure 3.8. Bien que nous ne soyons pas dans un cas « parfait » pour appliquer les hypothèses de la loi de Debye-Scherrer (en particulier pour le pic du plan (200) qui ne sera pas pris en compte car donnant des valeurs peu réalistes), les valeurs présentées dans le tableau 3.2 permettent de faire une comparaison des ordres de grandeur de la taille des cristallites de platine pour les différentes synthèses.

Tableau 3.2. Tailles des cristallites de platine calculées pour différents pics de diffraction caractéristique et pour les synthèses réalisées sous différentes atmosphères, données en nm.

Indices de Miller	µC-1 - P2 - Ciel Air	µC-1 - P2 - Ciel N_2	µC-1 - P2 - Bullage N_2
(111)	1,9	2,2	2,7
(200)	NC	NC	4,0
(220)	2,8	2,7	2,7
(311)	1,8	2,1	2,0

L'ensemble des tailles de cristallites obtenues est cohérent avec la littérature (ordre de grandeur compris entre 10 Å et 40 Å). La synthèse µC-1 – P2 – Bullage N_2 est celle qui aboutit à l'obtention des plus grandes tailles de cristallites : l'utilisation de l'azote favoriserait donc la formation de plus grandes tailles de cristallites.

Des images en transmission au STEM ont pu être réalisées afin d'analyser la morphologie et la dispersion sur le support carboné des nanoparticules de platine formées au cours des différentes synthèses polyol. Elles sont présentées dans la figure 3.9. Les images à plus faible grandissement permettent en revanche de comparer la synthèse µC-1 – P2 – Ciel Air, la synthèse µC-1 – P2 – Ciel N_2 et enfin la synthèse µC-1 – P2 – Bullage N_2 :

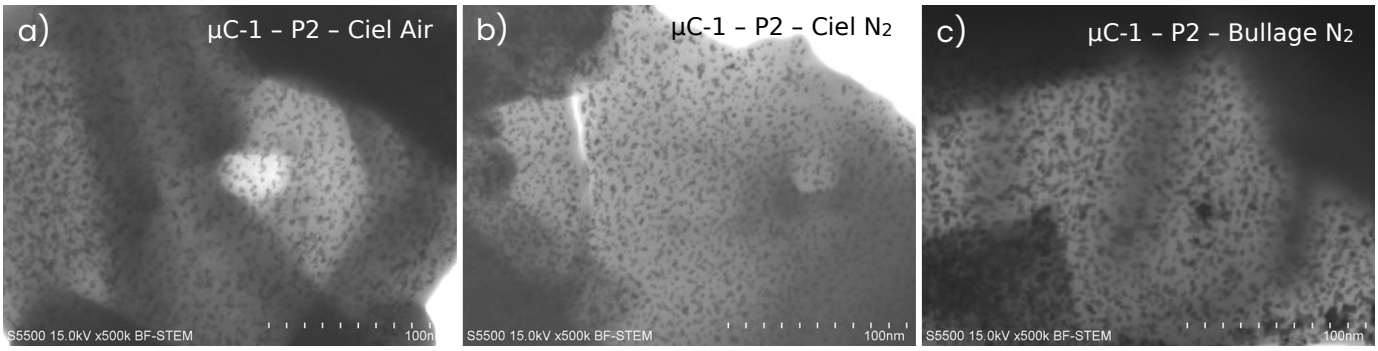


Figure 3.9. Images réalisées au STEM Hitachi S5500 des catalyseurs a) µC-1 – P2 – Ciel Air , b) µC-1 – P2 – Ciel N_2, c) µC-1 – P2 – Bullage N_2 sous signal BF-STEM. Le platine apparaît avec un contraste plus sombre que celui du carbone.

La figure 3.9 permet de se rendre compte à l'échelle locale de la structure des catalyseurs Pt/C synthétisés. Les catalyseurs Pt/C synthétisés semblent très similaires, bien qu'on puisse potentiellement observer de plus grosses tailles de nanoparticules de platine sur µC-1 – P2 – Bullage N_2 que sur µC-1 – P2 – Ciel Air.

La distribution des tailles de particules a pu être mesurée pour les trois catalyseurs par analyses d'images (figure 3.9). Le logiciel IMAGEJ a été utilisé pour réaliser un comptage manuel d'au moins 200 particules (l'hypothèse faite est de considérer que les nanoparticules de platine sont sphériques). Les résultats des distributions de taille de nanoparticules de platine sont présentés dans la figure 3.10 ci-dessous.

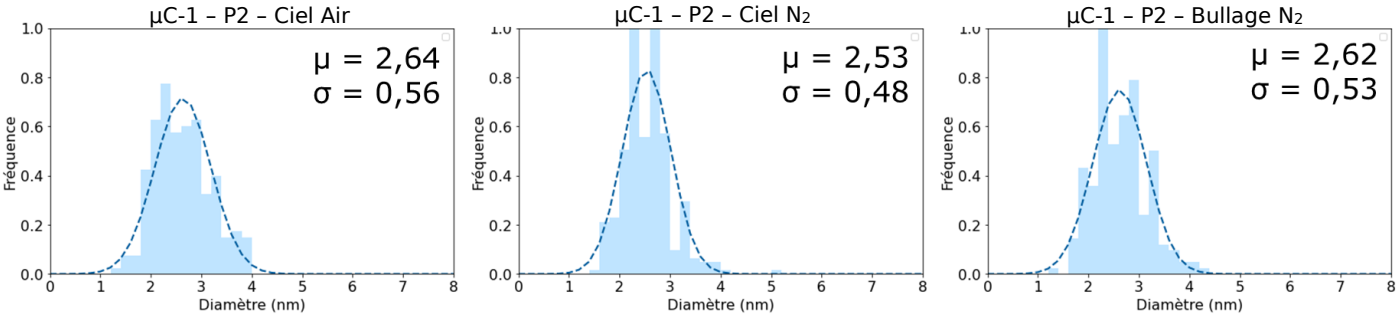


Figure 3.10. Distribution des tailles de nanoparticules de platine réalisée à partir de traitement d'image pour les synthèses a) µC-1 – P2 – Ciel Air, b) µC-1 – P2 – Ciel N_2 et enfin c) µC-1 – P2 – Bullage N_2

Les distributions des tailles de particules sont très similaires entre elles : la modélisation des histogrammes par une gaussienne (distribution des particules supposée suivre une loi normale) donne un diamètre moyen des nanoparticules de platine formées autour de 2,6 nm, ce qui est cohérent avec les ordres de grandeurs de la littérature. A noter qu'il faudrait réaliser plusieurs comptages de

nanoparticules sur différentes images pour un échantillon donné afin d'atténuer l'aspect « local » de l'observation.

3.1.3.3 Etude de l'impact du mode de montée en température

Deux synthèses ont pu être menées pour étudier cet aspect et permettre de comparer le contrôle de la vitesse de chauffe au début de l'étape de réduction du précurseur de platine sur le support carboné. La synthèse nommée « **µC-1 – P2 – Trempe** » consiste en une trempe dans le bain d'huile déjà chauffé à 90 °C, tandis que la chauffe pour la synthèse « **µC-1 – P2 – Rampe** » est réalisée à partir d'un bain à température ambiante avec une montée à 90 °C progressive. Les deux synthèses s'effectuent sous bullage d'azote. Les paramètres sont récapitulés dans le tableau 3.3 ci-dessous :

Tableau 3.3. Descriptif et résumé des paramètres des synthèses de catalyseur réalisées pour µC-1 – P2 – Rampe et µC-1 – P2 – Trempe.

	µC-1 - P2 - Rampe	**µC-1 - P2 - Trempe**
Support carboné	µC-1	µC-1
Atmosphère	Bullage N_2	Bullage N_2
Mode de chauffe	Rampe de température de 25 °C à 90 °C (environ 1,5 °C.min^{-1})	Trempe à 90 °C
Durée de l'étape de chauffe (h)	3	3
Chargement massique cible wt%Pt	40	40

Plusieurs caractérisations physicochimiques ont pu être réalisées sur les poudres de catalyseurs Pt/C synthétisées. Les diffractogrammes des catalyseurs obtenus µC-1 – P2 – Rampe et µC-1 – P2 – Trempe présentés sur la figure 3.11 ont été traités avec EVA.DIFFRAC.

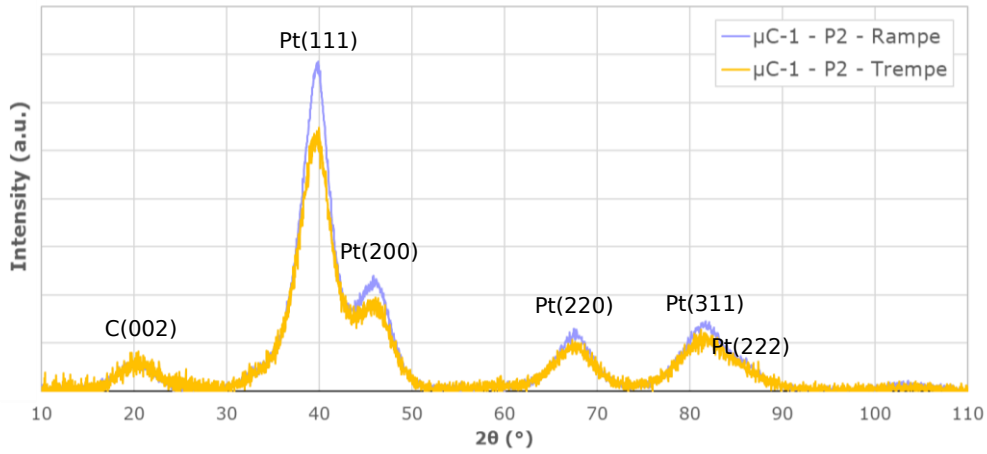


Figure 3.11. Diffractogrammes des catalyseurs synthétisés µC-1 – P2 – Rampe et µC-1 – P2 – Trempe pour observer l'impact d'une chauffe lente ou rapide sur la morphologie des cristallites de platine

On peut remarquer une différence dans l'intensité des pics du Pt entre les deux échantillons, ainsi que de la largeur à mi-hauteur. Le catalyseur EP19 possède des pics moins intenses et de mêmes largeurs qu'EP17. Cela impacte les tailles de cristallites modélisées par le logiciel EVA (cf. tableau 3.4).

Tableau 3.4. Tailles des cristallites de platine calculées pour différents pics de diffraction caractéristiques pour les synthèses réalisées µC-1 – P2 – Rampe et µC-1 – P2 – Trempe, données en nm.

Indices de Miller (hkl)	µC-1 – P2 – Rampe	µC-1 – P2 – Trempe
(111)	2,7	2,3
(200)	4,0	7,5
(220)	2,7	2,5
(311)	2,0	2,5

Les tailles de cristallites obtenues pour µC-1 – P2 –sont du même ordre de grandeur Rampe (voire légèrement supérieure) que µC-1 – P2 – Trempe. Une première conclusion peut être dressée en se concentrant sur les observations des catalyseurs µC-1 – P2 – Rampe et µC-1 – P2 – Trempe (impact de la méthode de chauffe). La trempe à 90°C semble permettre l'obtention de plus petites tailles de cristallites que par la méthode de montée en température jusqu'à 90°C.

Pour la suite des études, on conservera le protocole P2 avec le bullage N_2 et le mode de chauffe du milieu réactionnel à 90 °C par trempe, car l'on obtient une meilleure reproductibilité des tailles de cristallites (et nanoparticules de platine) pour ces paramètres.

3.1.4 Etude de l'impact du support carboné présent dans le milieu réactionnel par spectroscopie UV sur les mécanismes de formation des nanoparticules de Pt

Le but de cette section est d'évaluer dans quelle mesure le support carboné influence la réduction (mécanismes réactionnels associés) du précurseur de platine dans le mélange réactionnel (pour former des nanoparticules de platine). Cette partie se focalisera uniquement sur les mécanismes de formation des nanoparticules de platine. L'influence de la nature des supports carbonés utilisés ici sera présentée à la fin du chapitre. Pour cela, des suivis par spectroscopie UV ont été effectués pour deux synthèses à protocole polyol similaire (bullage N_2, trempe) et avec des supports carbonés différents. Les synthèses sont appelées « **µC-1 – P2** » et « **MC-1 – P2** » (MC-1 est un autre type de support carboné micro-mésoporeux). Le principe du suivi par spectroscopie UV est détaillé dans le Chapitre 2 : ce dernier permet de suivre l'évolution de la concentration des complexes de platine dans le milieu réactionnel au cours du temps. Les échantillons présentant des particules de carbone solide (même si le milieu réactionnel a été très dilué), les hypothèses de la loi de Beer-Lambert ne sont pas totalement respectées pour faire de la quantification de concentration.

Schröder et al. ont montré qu'il était possible de suivre la concentration de l'acide hexachloroplatinique H_2PtCl_6 dissous dans 0,25 M NaOH dans EG présente un pic d'absorption à environ 265 nm (Figure C2 ci-dessous) correspondant au complexe jaune $[PtCl_6]^{2-}$.

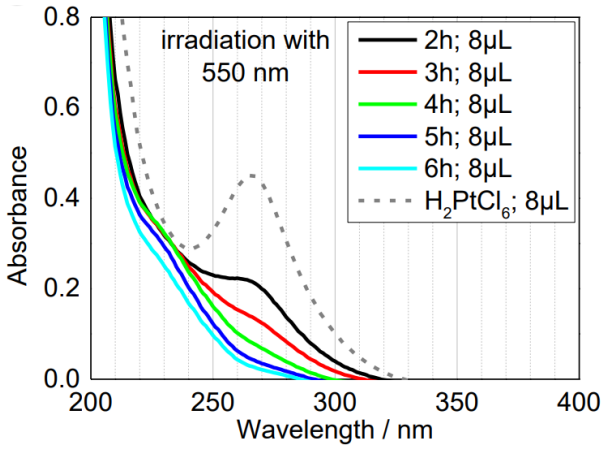


Figure C2. Spectres UV/vis en fonction du temps des dispersions de NP après 2, 3, 4, 5, 6 et 24 h d'irradiation pour une longueur d'onde à 550 nm

De plus, Chen et al. ont validé la présence et identifié les pics caractéristiques en UV/vis $[PtCl_4]^{2-}$ et $[PtCl_6]^{2-}$ (10.1016/S0927-7757(00)00422-2) en mélange eau/éthanol à 215 nm et 260 nm.

Nos observations UV/vis du mélange réactionnel lors de la synthèse polyol sont similaires à Schräder et al., en milieu aqueux ou EG, basique ou acide (*** ajout figure UV). Il semblerait donc bien que $[PtCl_6]^{2-}$ soit présent en solution initialement dans le mélange réactionnel (EG+NaOH), si l'on se réfère aux nombreux suivis UV conduit lors des travaux de thèse sur les différentes synthèses. Toutefois, il est probable que des intermédiaires réactionnels soient également produits lors de la réaction de réduction de l'acide hexachloroplatinique dans l'EG, tel que $[Pt(OH)_5Cl]^{2-}$. Cependant, ces intermédiaires réactionnels ne semblent pas avoir de signature dans le domaine UV/vis (figure C3), comme l'ont montré Śmiałek et al. (*10.1140/epjd/e2015-60036-5*). Le suivi UV mis en place permettrait donc de suivre les complexes de platine présent dans le mélange de type $[PtCl_x]^{2-}$, mais pas d'évaluer l'évolution d'autres types de complexes potentiellement présents dans le mélange également.

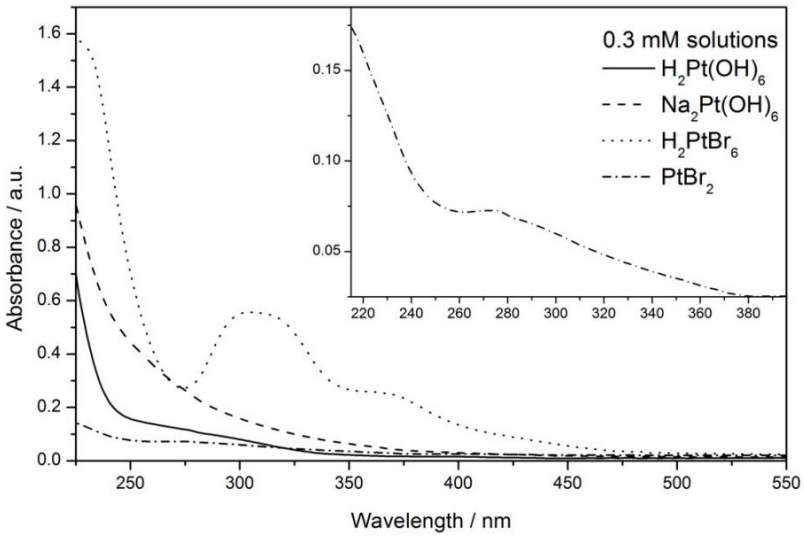


Figure C3. Spectres d'absorption UV de solutions à 0,3 mM de $H_2Pt(OH)_6$, $Na_2Pt(OH)_6$, H_2PtBr_6 et $PtBr_2$

On aurait donc besoin d'équipement et de moyens de caractérisation plus résolus afin d'effectuer une étude mécanistique solide (ce qui n'était pas l'objectif initialement) et de compléter les premières observations réalisées avec l'analyse UV/vis. On pourrait alors envisager du XAS (proposition

d'expérience operando à SOLEIL en s'appuyant sur les travaux de Britto et al. (10.1021/acs.jpcc.2c08749) mais non aboutie), RMN, …

Les spectres d'absorption UV réalisés sont présentés dans la figure 3.12 ci-dessous.

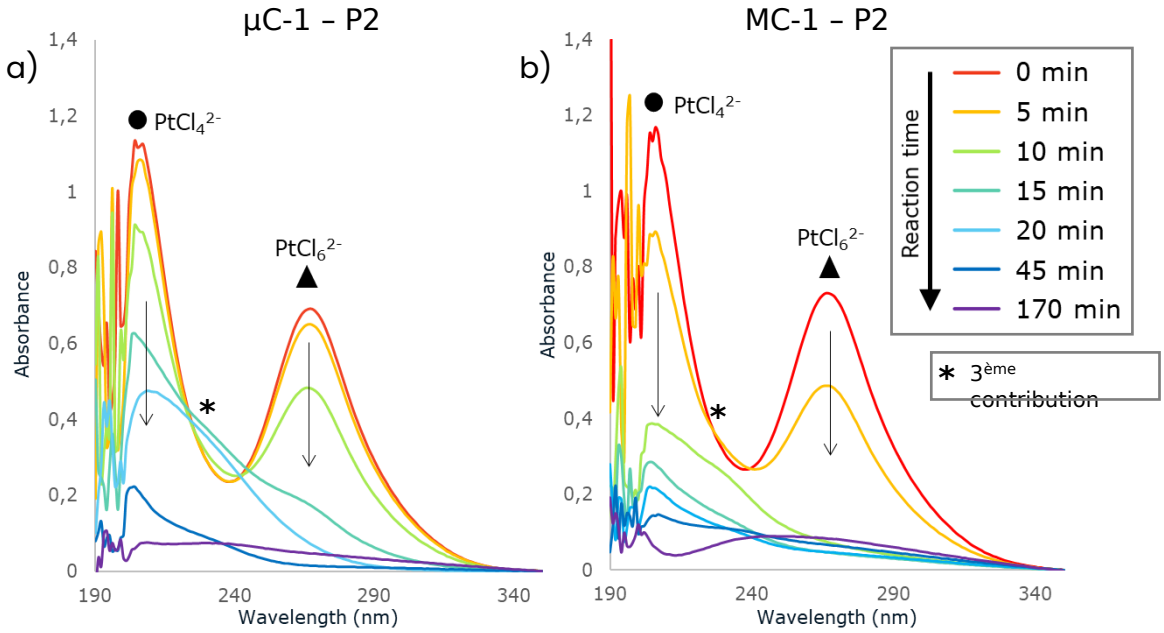


Figure 3.12. Comparaison des spectres d'absorption UV des synthèses a) µC-1 – P2 (à gauche) et b) MC-1 – P2 (à droite), relevés pour différents temps de réaction au cours de la trempe à 90 °C sous bullage N_2. Les pics d'absorptions caractéristiques des complexes $PtCl_6^{2-}$ et $PtCl_4^{2-}$ sont représentés respectivement par des symboles triangles et ronds.

De manière globale, les deux catalyseurs présentent des schémas de réduction des complexes de platine similaires : les intensités des pics caractéristiques diminuent au cours de la trempe. Le pic caractéristique attribué au complexe $PtCl_6^{2-}$ semble décroître plus rapidement que le pic attribué à $PtCl_4^{2-}$. Cependant, il est possible de noter quelques différences en termes de cinétique de réaction. La figure 3.13 permet de mettre en évidence ces différences en relevant l'intensité des pics d'absorptions normalisés à 206 nm attribués au complexe $PtCl_4^{2-}$ et 267 nm attribués au complexe $PtCl_6^{2-}$ au cours du temps :

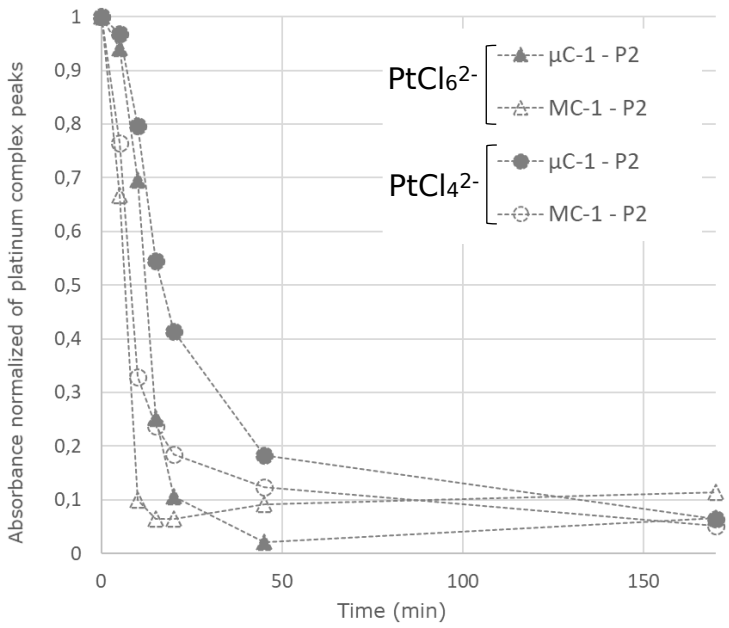


Figure 3.13. Relevé de l'intensité des pics d'absorption des complexes platinés obtenus par spectroscopie UV à différentes étapes des synthèses µC-1 – P2 et MC-1 – P2. Les pics d'absorptions caractéristiques des complexes $PtCl_6^{2-}$ et $PtCl_4^{2-}$ sont représentés respectivement par des symboles triangles et ronds.

Les cinétiques de réduction du complexe $PtCl_6^{2-}$ sont assez semblables pour µC-1 – P2 et MC-1 – P2, cependant la réduction semble plus rapide pour MC-1 – P2 que pour µC-1 – P2 (l'absorbance est mesurée à 0,1 à partir de 10 min pour MC-1 – P2 contre 20 min pour µC-1 – P2). On note une différence également dans la cinétique de réduction de $PtCl_4^{2-}$: la réduction pour la synthèse µC-1 – P2 reste moins rapide que pour MC-1 – P2. Néanmoins, les pics d'absorption à 206 nm doivent être relativisés car limitrophes du domaine de mesure et présentent des valeurs d'absorbances au-delà du domaine de linéarité (absorbance supérieure à 1).

On peut noter sur la figure 3.12 (notamment figure 3.12-b où le phénomène est plus marqué), que l'intensité à 267 nm semblent croître à nouveau, à partir de 20 min. L'hypothèse faite sur cette inversion de tendance est que des complexes $PtCl_6^{2-}$ (ou autre espèce potentielle absorbant à des longueurs d'onde similaires) sont reformés à partir de $PtCl_4^{2-}$ et/ou en solubilisant du Pt^0 déjà formé. Cela rajouterait alors une étape additionnelle de réduction dans les divers mécanismes de réaction globale déjà proposés auparavant dans la littérature.

De plus, on peut remarquer pour le cas de MC-1 – P2 sur la figure 3.13 que les intensités des pics caractéristiques à 206 nm et 267 nm se croisent autour de 90 min (interpolation entre les points de relevé à 45 et 170 min), ce qui pourrait donner une indication du temps optimal de réaction (en fonction des paramètres utilisés), il se pourrait alors que le maximum de rendement en réduction du platine soit obtenu pour ces deux temps. Cette hypothèse doit être validée par une méthode de dosage du platine (chargement wt%Pt sur catalyseur précis et platine en solution).

En observant la figure 3.12, les suivis par spectroscopie UV de µC-1 – P2 et MC-1 – P2 présentent également un épaulement (contribution à l'absorbance) à partir de 10 min de chauffe sous 90 °C, plus ou moins marqué, aux alentours de 230 nm (symbolisée par un *). Il pourrait s'agir d'une espèce ou complexe intermédiaire dans le processus de réduction du complexe de $PtCl_6^{2-}$. On ne trouve pas de courbes similaires dans la littérature (comprenant un pic caractéristique à 230 nm) et aucune étude rapporte un suivi par spectroscopie UV dans le cas de synthèse en présence d'un support carboné en suspension dans de l'éthylène glycol.

Dans le but de vérifier la reproductibilité de cette 3ème contribution apparaissant sur les spectres d'absorptions durant la chauffe, un troisième support carboné, appelé « MC-2 » (support carboné mésoporeux) a été utilisé également pour fabriquer un catalyseur Pt/C avec le protocole de synthèse polyol P2, identique à µC-1 – P2 et MC-1 – P2. Une synthèse sans support carboné a également été réalisée. Les synthèses supplémentaires sont respectivement appelées « **MC-2 – P2** » et « **ØC – P2** ». Les spectres d'absorptions UV effectués durant l'étape de chauffe à 90°C de ces deux synthèses sont présentés sur la figure 3.14 ci-dessous.

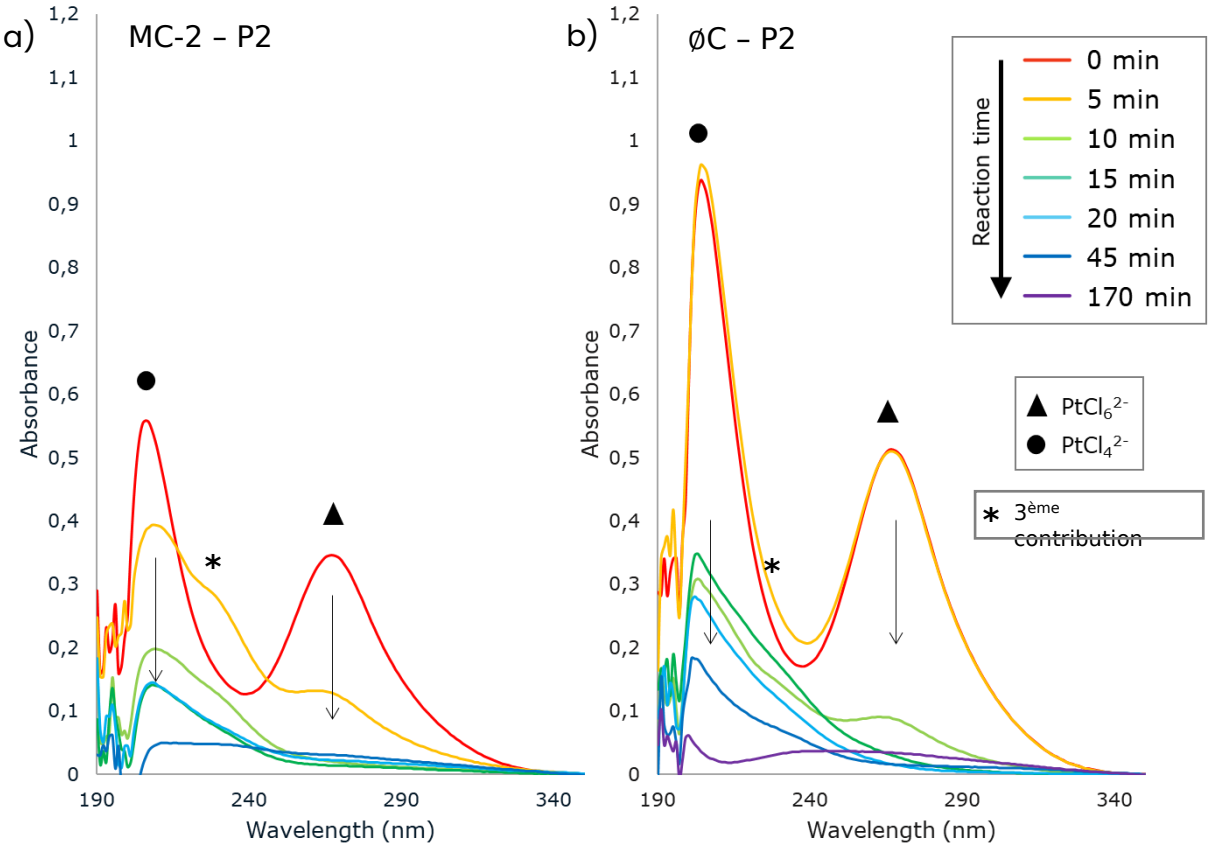


Figure 3.14. Spectres d'absorption UV relevés à différents temps de réaction pendant l'étape de chauffe à 90 °C de a) la synthèse MC-2 – P2 (support carboné MC-2 utilisé) et b) de la synthèse polyol sans support carboné ØC – P2.

Comme pour les synthèses précédentes, MC-2 – P2 (figure 3.14-a) et ØC – P2 (figure 3.14-b) présentent une rapide diminution de l'intensité des pics caractéristiques des complexes de platine présents dans le milieu réactionnel. Néanmoins, la cinétique de réduction semble modifiée avec la présence d'un support carboné : une diminution de l'absorbance est constatée dès 5 min de réaction pour la synthèse MC-2 – P2 tandis que la diminution est marquée pour 10 min pour la synthèse sans support carboné ØC – P2.

On note l'apparition assez marquée d'un épaulement qui semble centré sur 230 nm également. D'après les allures des spectres d'absorption de µC-1 – P2, MC-1 – P2 et MC-2 – P2, cette contribution et sa cinétique de réduction semblent être fortement liées à la nature du support carboné utilisé et présent dans le milieu réactionnel au moment de l'étape de chauffe pour synthétiser les catalyseurs Pt/C. Il se pourrait que des espèces intermédiaires interviennent dans les mécanismes de réduction des complexes de platine, ce qui expliquerait l'apparition des contributions supplémentaires, puis leur disparition aux temps de réaction plus avancés. Il n'y a pas de travaux mentionnant des pics caractéristiques intermédiaires en spectroscopie UV, en revanche d'autres techniques de caractérisations avancées ont permis de mettre en évidence l'existence d'intermédiaires sans pour autant identifier formellement les espèces impliquées [30].

Dans le but de valider que ces pics intermédiaires soient dus à la formation des nanoparticules de platine, la synthèse polyol « ØC – P2 » **sans la présence** de support carboné a été réalisée (figure 3.14-b).

On observe la même tendance que sur les suivis par spectroscopie UV avec présence de carbone dans le mélange réactionnel : il semblerait qu'un pic d'absorption émerge vers 230 nm au cours de la réaction des complexes de platine pendant l'étape de chauffe à 90°C. Cependant il est beaucoup moins marqué que pour les synthèses avec carbone. Ces pics ne seraient donc pas liés à de potentielles interactions avec le support carboné en suspension. Cependant, la cinétique de réduction et la formation des nanoparticules de platine pourraient être impactées par ce dernier. Des techniques d'identification plus poussées et plus résolues dans le temps seraient nécessaires afin de poursuivre les recherches pour valider ou non ces hypothèses.

3.1.5 Impact de la synthèse polyol sur la chimie de surface du support carboné

Il a été rapporté à plusieurs reprises dans la littérature que l'éthylène glycol (ou autre polyol utilisé) s'oxydait pour réduire les précurseurs métalliques (dans le cadre des travaux de thèse, sels de platine de type acide hexachloroplatinique, H_2PtCl_6). L'analyse des filtrats obtenus après filtration du mélange réactionnel (des catalyseurs) peuvent donner des indices sur les types de dégradations mises en jeu au cours du processus polyol.

Pendant les étapes de filtration sous vide (filtration Büchner), le premier filtrat est systématiquement prélevé. Ces derniers sont stockés de manière hermétique (atmosphère protégée) à l'abri de la lumière (car l'éthylène glycol est photosensible). La figure 3.15 montre les échantillons des premiers filtrats relevés pour chaque synthèse, avec la mention de leur durée de stockage en jour.

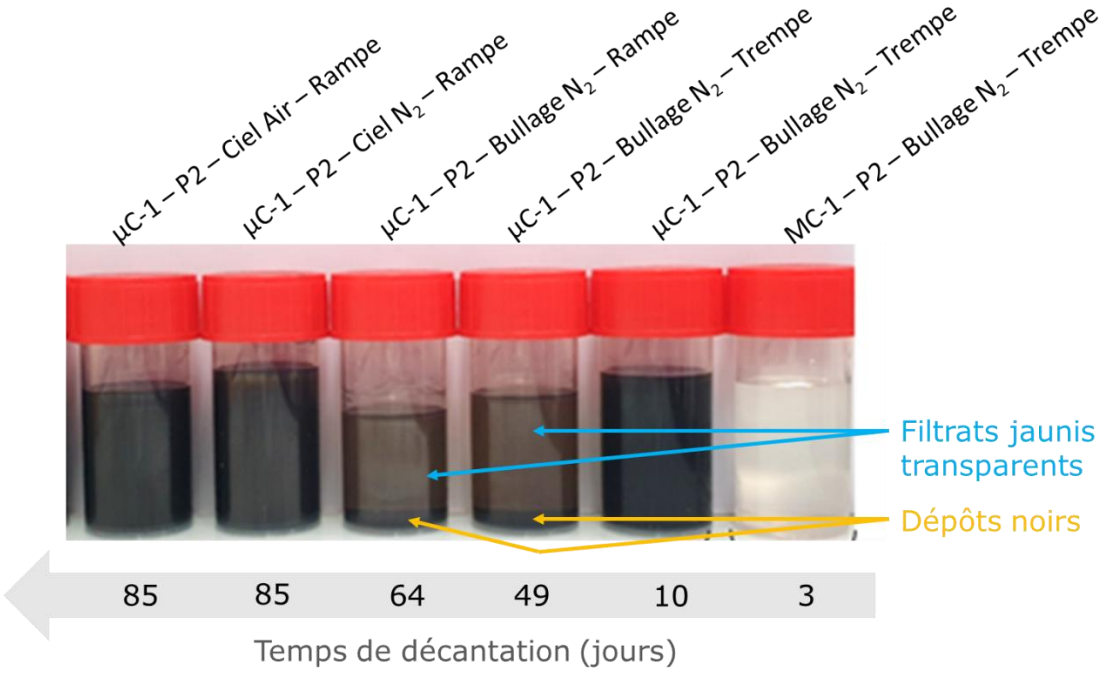


Figure 3.15. Photographie des solutions de filtrats à l'issue des synthèses polyol lors de la première filtration Büchner.

Il est possible de remarquer que les catalyseurs µC-1 – P2 – Bullage N_2 – Rampe et µC-1 – P2 – Bullage N_2 – Trempe présentent 2 phases : une phase supérieure translucide/marron ainsi qu'un fin dépôt noir (s'apparentant à des restes de poudres de catalyseur) au niveau inférieur. Il est probable que la deuxième synthèse (reproductibilité) du catalyseur µC-1 – P2 – Bullage N_2 – Trempe n'ait pas encore eu le temps de décanter (10 jours contre 49 et 64 jours), mais nous pouvons faire l'hypothèse que ce dernier ressemblera aux synthèses effectuées sous bullage d'azote. La synthèse MC-2 – P2 – Bullage N_2 – Trempe présente un filtrat translucide, semblable à de l'éthylène glycol neuf. Aucune trace de poudre/carbone/nanoparticules/catalyseurs est visible à l'œil nu. Un filtrat similaire translucide a été

également obtenu avec les supports carbonés MC-2, MC-3 (détaillé plus tard) et MC-4, avec un protocole de synthèse identique.

La récupération des filtrats permet d'envisager les hypothèses suivantes :

- La teinte noire et opaque de certains filtrats récupérés peut laisser penser que des nanoparticules de Pt se sont bien formées, et que du catalyseur (particules de support carboné avec un diamètre inférieur à 0,1 µm (caractéristique du papier filtre utilisé) avec platine) reste en suspension dans l'EG à l'issu de la synthèse.
- L'atmosphère de synthèse semble jouer un rôle sur la teinte des filtrats : pour le support carboné µC-1, le bullage sous azote permet d'obtenir le filtrat le plus « transparent » possible après décantation des particules de catalyseur (plus de suspension en équilibre dans l'EG), bien qu'il conserve une teinte jaune sombre. Il est possible que le bullage permette de dégazer le milieu réactionnel, notamment en éliminant l'oxygène dissous, ce qui pourrait limiter certains mécanismes se déroulant au moment de la réduction des précurseurs de platine. La chimie de surface des particules de catalyseur restantes est probablement modifiée.

Des analyses FTIR (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier) ont été menées ponctuellement sur de l'éthylène glycol neuf et sur un filtrat issu de la synthèse µC-1 – P2 – Ciel Air – Rampe (filtrat noir opaque). Les spectres sont présentés dans la figure 3.16.

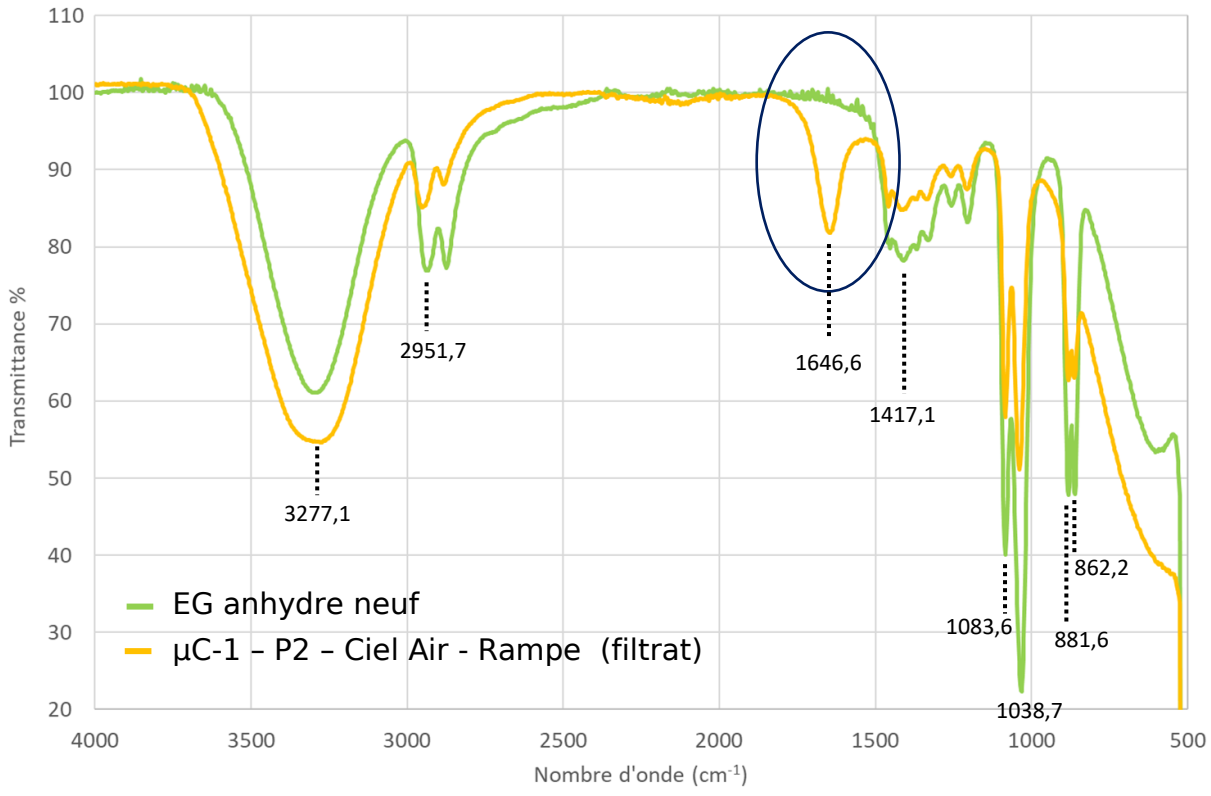


Figure 3.16. Spectres FTIR de l'éthylène glycol anhydre neuf et après synthèse polyol, issu du filtrat de la synthèse µC-1 – P2 – Ciel Air - Rampe.

Les deux spectres présentent des allures similaires : on retrouve beaucoup de pics caractéristiques communs entre les deux échantillons (sans compter la variation de transmittance). Toutefois, un pic apparaît sur le spectre du filtrat de la synthèse µC-1 – P2 – Ciel Air - Rampe à 1646,6 cm^{-1}. Cette bande

pourrait être associée à un étirement de la liaison C=C (attribution à un composé type alcène) mais peu probable au vu de notre système réactionnel, ou à une liaison C=O (cependant les tabulations donnent cette contribution plutôt autour de 1630 cm^{-1}, mais peut être décalée si couplage). On peut remarquer également l'augmentation de l'intensité de la bande à 3277,1 cm^{-1} qui est attribuée aux liaisons O-H. La nature du mélange réactionnel est donc modifiée à l'issu de la synthèse polyol.

Une autre hypothèse envisagée est que le support carboné est dégradé à l'issu de la synthèse polyol pour fabriquer les catalyseurs Pt/C. Le carbone étant un élément naturellement réducteur, ce dernier pourrait être impliqué dans des réactions parasites et s'oxyder avec l'EG pour permettre la réduction des complexes de platine. Des analyses XPS ont été réalisées sur les supports carbonés pour observer d'éventuels changements de chimie de surface avant et après synthèse polyol. La quantification du carbone, de l'oxygène (et pour les catalyseurs, le platine en plus) est disponible dans le tableau 3.5.

Les catalyseurs présentés dans le tableau 3.5 ci-dessous sont issus des synthèses « **µC-1 – P2 – Bullage N_2 – Trempe** », « **MC-1 – P2 – Bullage N_2 – Trempe** » et enfin « **MC-2 – P2 – Bullage N_2 – Trempe** ». Pour simplification, ils seront appelés respectivement Pt/µC-1, Pt/MC-1 et Pt/MC-2.

Tableau 3.5. Quantification XPS par élément en pourcentage atomique de l'extrême surface des différents échantillons de carbone et catalyseurs Pt/C synthétisés

	Carbone (%at)	**Oxygène (%at)**	**Platine (%at)**
µC-1	94,04	5,96	-
Pt/µC-1	81,48	11,44	7,08
MC-1	99,10	0,90	-
Pt/MC-1	87,54	9,82	2,64
MC-2	99,06	0,94	-
Pt/MC-2	94,28	3,44	2,28

Le carbone µC-1 est le support utilisé le plus oxydé initialement, avec près de 6 %at en oxygène présent en surface de l'échantillon. Après synthèse, ce taux monte jusqu'à plus de 11 %at pour le catalyseur Pt/µC-1. Toutefois, la présence d'oxyde de platine peut venir s'additionner à la contribution potentielle du carbone et fausser l'interprétation globale. Le plus haut taux de platine présent sur Pt/µC-1 peut aussi être expliqué par le fait que MC-1 et MC-2 possède un plus grand volume mésoporeux et des diamètres de porosités plus larges que µC-1 : les particules de platine potentiellement ancrées dans les porosités de MC-1 et MC-2 seraient donc moins visibles (profondeur de sonde de l'XPS : 5 à 10 nm) que les particules de platine sur µC-1 présentent majoritairement en surface du support carboné.

Les spectres avec les déconvolutions du pic C1s de l'élément carbone pour les supports carbonés ainsi que pour leurs catalyseurs associés sont présentés dans la figure 3.17.

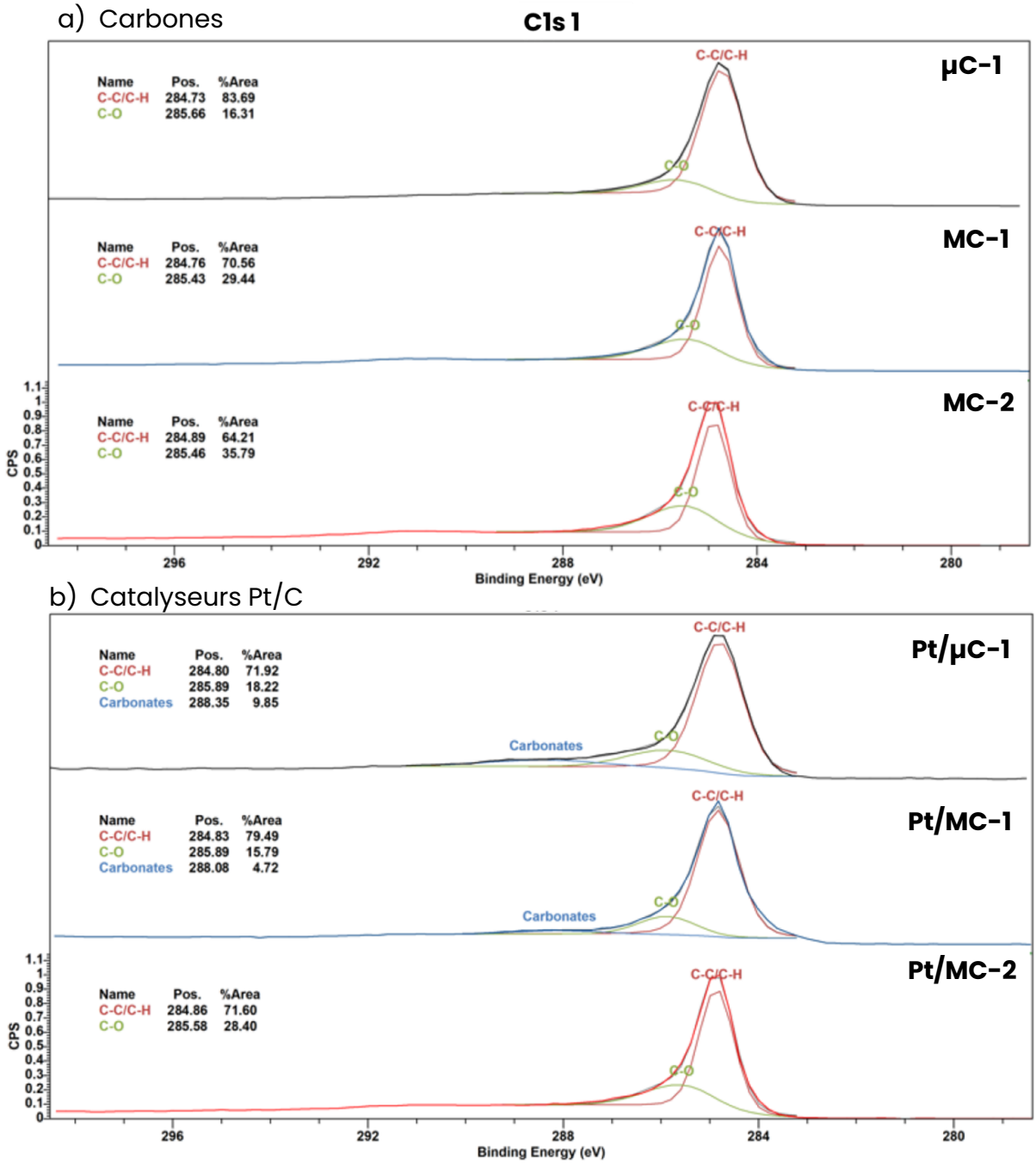


Figure 3.17. Spectres XPS et déconvolution du pic C1s de l'élément carbone pour a) les supports carbonés et b) les catalyseurs synthétisés pour un procédé polyol identique

On constate que les spectres des échantillons Pt/µC-1 et Pt/MC-1 présentent l'apparition de signal de groupes carbonates en surface. Cela montre que le support carboné réagit également lors de la synthèse polyol et vient jouer un rôle réducteur tout comme l'EG. L'action réductrice du carbone sur les complexes de platine lors de la synthèse polyol a été étudiée par Adora et al. (*S. Adora et al., The Journal of Physical Chemistry, 2001*). Les déconvolutions du pic O1s de l'élément oxygène entre les supports carbonés et les catalyseurs synthétisés révèlent qu'à l'issu de la synthèse polyol, le ratio de liaison O-H est considérablement augmenté (peut être lié à la présence potentielle d'oxyde de platine également, dont la présence est confirmée).

Dans l'hypothèse où le processus de synthèse polyol participe à l'oxydation du support carboné, de plus amples recherches sont à effectuer car ce paramètre est directement relié à la résistance à la corrosion des couches actives de PEMFC dans la littérature.

Les mécanismes de synthèse des nanoparticules métalliques de catalyseurs restent complexes à étudier : le milieu réactionnel, les paramètres de synthèse (température, atmosphère, pH, etc.) et la présence de carbone peut jouer sur la cinétique de réduction des complexes de platine dans l'EG. Des techniques plus résolues sont nécessaires afin de comprendre les mécanismes entrant en jeu lors de la synthèse polyol.

3.2 Paramétrisation de la synthèse polyol sur les propriétés du catalyseur Pt/C

Cette partie vise à étudier l'impact des composants (concentrations, volumes, etc.) du mélange réactionnel sur la morphologie des catalyseurs Pt/C synthétisés. Il a été montré dans la littérature que le suivi de certains ratios de composants pouvait être relié à la dispersion et tailles des nanoparticules déposées sur le support carboné. Ainsi, la présence d'eau et la concentration d'ion hydroxyle OH^- par rapport à celle du précurseur de platine utilisé seront analysés successivement dans cette section.

3.2.1 Influence de la présence de H_2O dans le milieu réactionnel sur la morphologie et la dispersion des nanoparticules de platine

Le but de cette étude est d'étudier l'impact de la présence d'eau dans le milieu réactionnel sur la morphologie et la dispersion des nanoparticules de platine des catalyseurs synthétisés Pt/C. Pour cela, différentes synthèses polyol avec plusieurs ratios volumiques de H_2O/EG ont été réalisées. Le support carboné choisi pour l'ensemble de cette étude est le « MC-2 » (cf. section suivante pour propriétés détaillées) et le chargement massique cible à l'issu de chaque synthèse est de 40 wt%Pt. Ainsi, le seul paramètre modifié lors de la synthèse est le ratio H_2O/EG (EG, éthylène glycol), sachant que le volume du mélange réactionnel reste constant d'une synthèse à l'autre.

3.2.1.1 Influence des différents ratios H_2O/EG

Des analyses DRX ont été réalisées sur les différents catalyseurs synthétisés par voie polyol. Les diffractogrammes sont présentés dans la figure 3.18 ci-dessous.

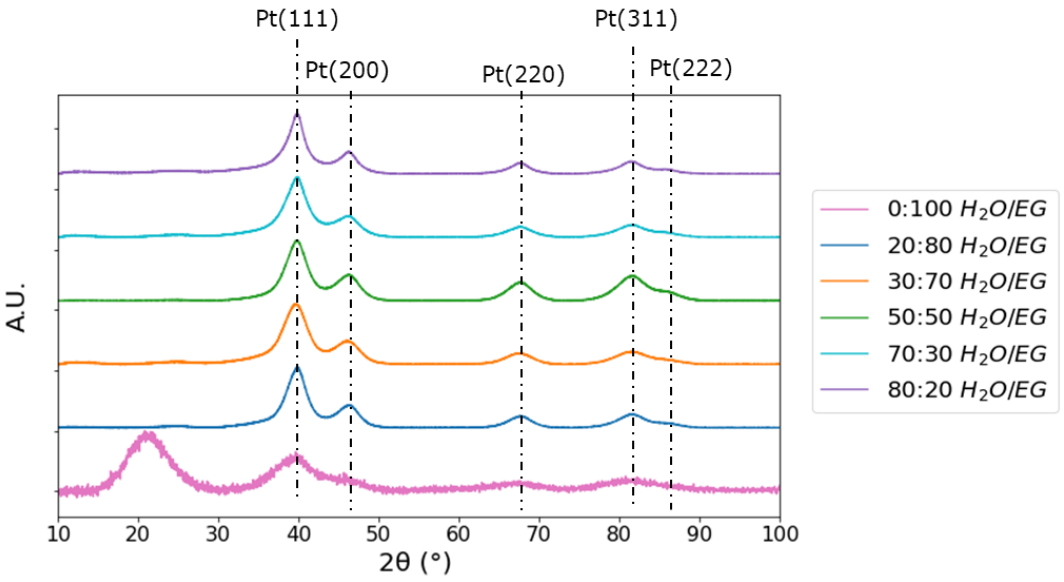


Figure 3.18. Diffractogrammes des catalyseurs synthétisés Pt/C pour différents ratio H_2O/EG du mélange réactionnel. NB : le diffractogramme du catalyseur 0 :100, c'est-à-dire la référence, n'a pas pu être analysé avec le même équipement DRX que les autres échantillons.

La première remarque est que l'ensemble des diffractogrammes des catalyseurs Pt/C synthétisés présente les pics de diffraction caractéristiques du platine. La synthèse de platine métallique a donc bien eu lieu, peu importe le ratio H_2O/EG utilisé. Il est possible de noter que la largeur des pics à mi-hauteur du platine semble varier en fonction du ratio choisi.

Le tableau 3.6 récapitule les chargements massiques mesurés par analyse thermogravimétrique (ATG) pour chaque catalyseur Pt/C, ainsi que les tailles de cristallites pour certains pics de diffraction du platine calculées à partir de la largeur à mi-hauteur des diffractogrammes présents sur la figure 3.18.

Tableau 3.6. Chargement massique des catalyseurs Pt/C synthétisés par voie polyol pour différents ratios H_2O/EG, ainsi que la taille des cristallites calculée à l'aide de DIFFRAC.EVA à partir des diffractogrammes figure 3.18 pour les pics de diffraction du platine associés au plan (100) et (220)

Ratio volumique H_2O:EG	Chargement en Pt	Tailles des cristallites	
	Wt%Pt	(100) / nm	(220) / nm
0:100	36	1,9	3,2
20:80	39	2,9	2,7
30:70	37	2,4	2,3
50:50	38	2,7	2,5
70:30	39	2,8	2,5
80:20	39	3,6	3,2

Les chargements massiques des différents catalyseurs sont de l'ordre de 38 wt%Pt pour une cible théorique de 40 wt%Pt, ce qui représente un très bon rendement de dépôt de platine (de l'ordre de 95 %, bien qu'on observe une légère diminution pour le catalyseur réalisé avec un ratio H_2O/EG de 30 :70).

Les tailles de cristallites semblent présenter un « optimum » : il est possible d'observer les plus petites tailles de cristallites pour le catalyseur Pt/C avec un ratio H_2O/EG de 30 :70 (qui sont de l'ordre de 2,4 nm pour le plan (100)) tandis que le catalyseur réalisé avec le ratio 80 :20 possède des tailles de cristallites de 3,5 nm pour le plan (100), soit une augmentation de 45 %. Ces tendances semblent cohérentes avec la littérature, notamment les travaux de Sharma et al. [34]. Il ne semble pas y avoir de corrélation directe entre tailles de cristallites et chargement massique wt%Pt.

Des images réalisées au STEM ont permis d'observer la dispersion des tailles de nanoparticules de platine sur le support carboné « MC-2 ». Les images ont également permis de réaliser un comptage de particules afin d'accéder à la distribution des tailles de particules de platine. La figure 3.19 présente les extrema obtenus, à savoir les catalyseurs synthétisés pour des ratios H_2O/EG de 30 :70 et de 80 :20.

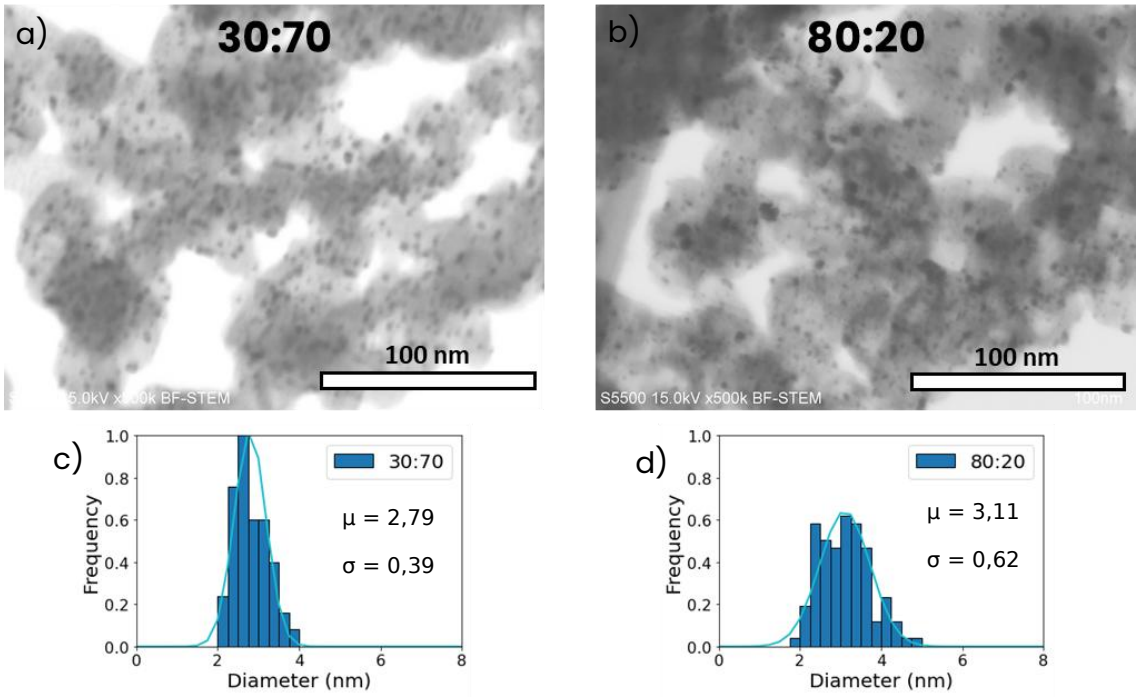


Figure 3.19. Images STEM réalisées avec le Hitachi S5500 avec le signal BF-STEM et un grandissement de x500k pour les catalyseurs Pt/C synthétisés avec les ratios H_2O/EG de a) 30 :70 et b) 80 :20. Les distributions des tailles de nanoparticules de platine associées sont présentées en c) pour 30 :70 et en d) pour le 80 :20.

Les figures 3.19-a et 3.19-b montrent les deux catalyseurs fabriqués avec les ratios H_2O/EG 30 :70 et 80 :20. On observe de plus petites particules de platine, mieux dispersées pour le catalyseur Pt/C 30 :70. Le catalyseur Pt/C 80 :20 montre des nanoparticules de platine moins bien dispersées, et plus agrégées entre elles.

Ce constat est confirmé par les distributions des tailles de particules de platine présentées sur les figures 3.19-c et 3.19-d. On suppose que la distribution suit une loi normale pour modéliser les histogrammes. La distribution des particules de platine du Pt/C 30 :70 est plus étroite que celle de Pt/C 80 :20, ajouté au fait que Pt/C 30 :70 a des légèrement plus petites particules de platine (2,8 nm de diamètre en moyenne) que Pt/C 80 :20 (3,1 nm de diamètre en moyenne). Si la dispersion des nanoparticules de platine est impactée par le ratio H_2O/EG, ce dernier semble avoir peu d'effet sur la taille des particules de platine obtenues à l'issue de la synthèse.

3.2.1.2 Cas particulier de la synthèse avec un ratio H_2O/EG de 100:0

Pour compléter l'étude, une synthèse « pseudo polyol » en milieu 100 % aqueux a été réalisée également. Le ratio H_2O/EG utilisé est donc 100:0. Le but était d'observer les caractéristiques du matériaux « Pt/C » final à l'issue de la synthèse : l'EG servant d'agent réducteur, son absence devrait logiquement conduire à la suppression des mécanismes de réduction du précurseur de platine (ici, acide hexachloroplatinique), et donc à une absence de platine métallique sur le support carboné « MC-2 ».

La figure 3.20 présente les diffractogrammes de « l'optimum » obtenu avec le ratio H_2O/EG de 30 :70 et la synthèse réalisée avec le ratio 100:0.

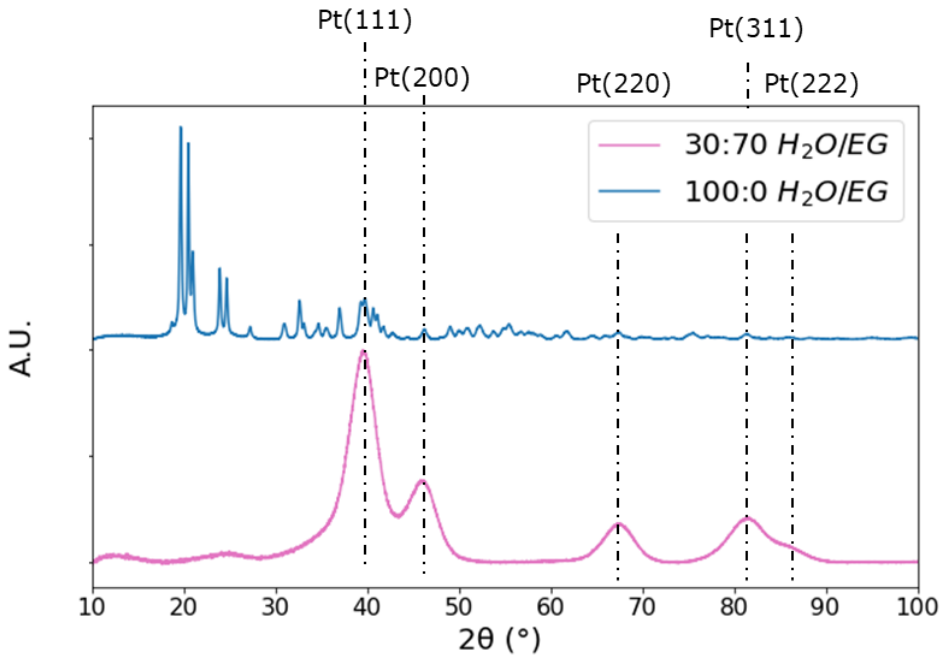


Figure 3.20. Diffractogrammes des synthèses de Pt/C réalisées avec les ratios H_2O/EG de 30:70 et de 100:0 (absence d'EG)

Le diffractogramme de la synthèse 100:0 présente de nombreux pics de diffraction : cependant, il est possible de retrouver les pics caractéristiques des plans appartenant au platine métallique. Cela signifie donc que le précurseur de platine (sous formes complexes $PtCl_6^{2-}$ et $PtCl_4^{2-}$ dans le mélange réactionnel) a été réduit partiellement, même sans la présence d'EG. Les autres nombreux pics n'ont pas tous été formellement identifiés, toutefois les tables d'identifications proposées par EVA.DIFFRAC semblent converger vers le composant $H_2Pt(OH)_6$. Une hypothèse pourrait être que ce composant soit une espèce intermédiaire intervenant lors des mécanismes de formation des nanoparticules de platine métallique. Des analyses thermogravimétrique (ATG, pour mesurer le chargement massique en platine des catalyseurs et observer la dégradation thermique) associé à de l'ICP (« Inductively Coupled Plasma » spectroscopy) pourraient être envisagées pour aider à l'identification du composant et compléter les observations en DRX. Cette observation irait donc dans le sens des travaux de Britto et al. [30] qui détectent des intermédiaires réactionnels. De plus, on pourrait alors supposer que l'absence d'agent réducteur en large quantité (comme l'EG, qui sert à la fois de milieu réactionnel) n'a pas permis d'aboutir à la réduction totale du précurseur de platine.

Si la réduction partielle des complexes de platine a été réalisée, cela signifie qu'un autre agent a servi de réducteur lors de la synthèse en milieu aqueux (c'est-à-dire avec le ratio H_2O/EG de 100:0). Par élimination, il pourrait donc s'agir du support carboné « MC-2 », ce qui pourrait être cohérent car le carbone est un composant naturellement réducteur. Des analyses XPS ont été réalisées sur un même équipement de mesure pour les synthèses avec les ratios 30 :70 et 100 :0. Les données à titre indicatif sont disponibles dans le tableau 3.7. Bien que cette analyse soit intéressante, son interprétation reste délicate et il reste compliqué de tirer des tendances claires, en particulier pour les échantillons de type Pt/C.

Tableau 3.7. Ratios atomiques des espèces détectées et sondées en surface d'échantillons pour les catalyseurs Pt/C synthétisés avec les ratios H_2O/EG de 30 :70 et de 100 :0.

Ratio volumique H_2O/EG	Carbone (%at)	Oxygène (%at)	Platine (%at)	Chlore (%at)
30:70	96,5	2,2	1,2	-
100:0	95,9	3,1	0,6	0,4

Il est intéressant de remarquer que du platine est détecté en surface (5 à 10 nm maximum) pour les deux échantillons, mais dans des proportions différentes : on détecte deux fois plus de platine sur le Pt/C 30 :70 que sur la synthèse avec le ratio 100 : 0. On observe également un plus grand taux d'oxygène présent à la surface, pouvant être relié à l'oxydation du platine. En déconvoluant le pic C1s pour différencier les contributions, on note de plus grandes concentrations atomiques ayant probablement pour origine des liaisons de type O-C=O sur le catalyseur 80 :20 que 30 :70. De même, la déconvolution du pic O1s suggère la présence en proportion équivalente de d'oxydes de platine (PtO) et de liaisons C-O sur les deux échantillons. Le pic de Pt 4f7/2 semble montrer que le catalyseur Pt/C 30 :70 possède plus de liaisons Pt-Pt (Pt(0), Pt métallique) que le catalyseur Pt/C 100 :0. Toutefois, une composante provenant probablement des liaisons Pt-Cl est détectée sur le catalyseur 100 :0 : cela peut confirmer la réduction partielle du précurseur de platine et/ou un autre intermédiaire réactionnel contenant du chlore. Néanmoins, aucun pic du diffractogramme de la synthèse avec le ratio H_2O/EG 100 : 0 semble correspondre à un composant contenant du chlore.

Pour résumer, le ratio H_2O/EG semble influencer la taille des cristallites, des nanoparticules et la dispersion de platine sur le support carboné de catalyseur. La meilleure dispersion et les plus petites tailles de nanoparticules de platine sont obtenues pour un ratio 30 :70. De plus, il semblerait que le carbone joue également le rôle de réducteur durant la synthèse polyol pour fabriquer les catalyseurs Pt/C. Il faudrait avoir recours à des techniques beaucoup plus résolues et avancées pour confirmer les hypothèses et observations faites (EXAFS, XANES, etc). Une proposition d'étude au synchrotron SOLEIL avait été faite mais n'a pas été sélectionnée. Comprendre dans quelle mesure le support carboné joue un rôle dans la synthèse polyol pourrait être primordial : si le carbone se fait partiellement oxyder durant le procédé polyol, alors il se pourrait que le catalyseur (et par extension des couches actives cathodiques) devienne moins résistant au phénomène de corrosion. Pour rappel, il a été montré dans la littérature que les carbones plus amorphes et oxydés étaient susceptibles de se dégrader plus rapidement par corrosion (cf. section 1.3.2 du Chapitre 1). Par prévention, les synthèses qui suivront se feront en milieu EG pur.

3.2.2 Impact du ratio molaire NaOH/Pt sur la morphologie et la dispersion des nanoparticules de platine du catalyseur Pt/C

Le ratio Anion/Pt a également été rapporté dans la littérature comme ayant un impact fort sur la dispersion et la morphologie des nanoparticules de platine sur les supports carbonés de catalyseurs [15]. Usuellement, l'hydroxyde de sodium (NaOH) est utilisé pour rendre le milieu réactionnel alcalin et activer la réduction du précurseur de platine choisi. Différentes synthèses avec des ratios molaires NaOH/Pt sont donc étudiés ici. Le ratio standard utilisé dans le protocole P2 est de 222. Les ratios molaires choisis sont 123, 370 et 444 pour encadrer la valeur standard du protocole P2. Le support carbone « MC-2 » est utilisé, le chargement massique cible des catalyseurs est fixé à 40 wt%Pt, les synthèses se déroulent toutes en milieu 100 % EG, la concentration molaire en platine initiale (avant étape de chauffe et réduction) est identique pour l'ensemble des synthèses. La figure 3.21 montre les diffractogrammes des catalyseurs obtenus pour ces différents ratios :

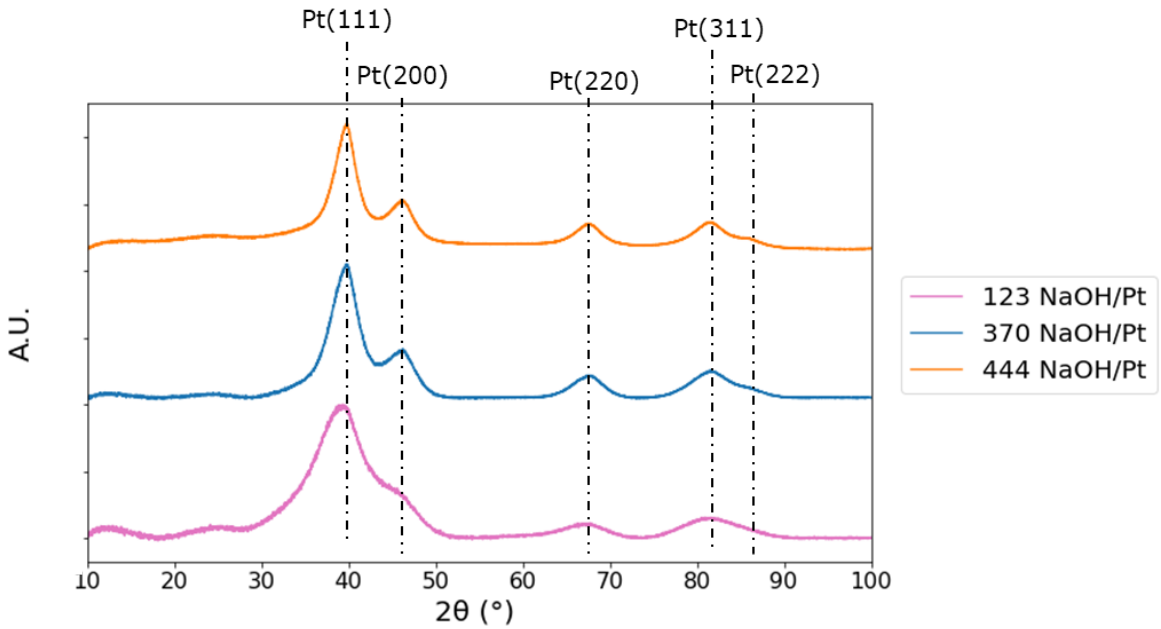


Figure 3.21. Diffractogrammes des catalyseurs Pt/C obtenus après synthèse polyol avec différents ratios molaires NaOH/Pt

Dans un premier temps, il est possible de remarquer la présence des pics caractéristiques de diffraction du platine métallique. La largeur à mi-hauteur de ces pics semble diminuer avec l'augmentation du ratio molaire NaOH/Pt. Les tailles des cristallites de platine pour les pics de diffractions associés aux plans (100) et (220) sont récapitulées dans le tableau 3.8 ci-dessous.

Tableau 3.8. Tailles des cristallites de platine calculées avec EVA.DIFFRAC à partir des diffractogrammes présentés dans la figure 3.21.

Ratio molaire NaOH/Pt	Tailles des cristallites	
	(100) / nm	(220) / nm
123	1,5	1,7
370	2,3	2,2
444	3,4	2,7

Les analyses thermogravimétriques n'ont pas encore pu être réalisées pour les trois échantillons de catalyseurs (panne de l'équipement de mesure). On note une évolution dans les tailles des cristallites avec les différents ratios molaires NaOH/Pt : plus on augmente ce ratio et plus on obtient de grandes tailles de cristallites (on double la taille des cristallites associées au plan (100) entre les ratios 123 et 444). Cette tendance est contraire aux observations rapportées dans l'état de l'art [15], [19] ; nous n'avons pas d'explication à ce jour pour tenter d'éclaircir ces résultats.

Des images au STEM sous signal BF-STEM et à fort grandissement ont été réalisées pour les deux ratios molaires NaOH/Pt « extremums » afin d'évaluer la dispersion des nanoparticules de platine sur le support carboné « MC-2 ». Des distributions de taille ont pu être réalisées à partir de ces images, elles sont présentées dans la figure 3.22.

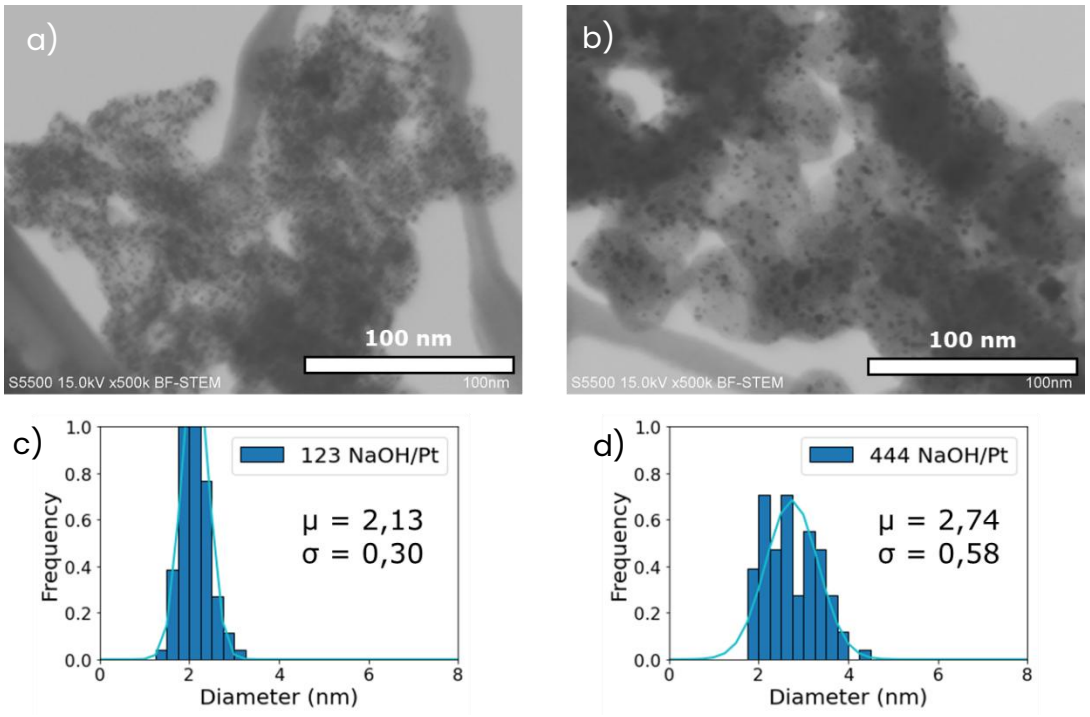


Figure 3.22. Images sous signal BF-STEM réalisées au Hitachi S5500 des catalyseurs synthétisés pour des ratios molaires NaOH/Pt a) de 123 et b) de 444, distributions de taille des nanoparticules de platine pour les ratios NaOH/Pt molaires c) de 123 et d) de 444.

Les figures 3.22-a et 3.22-b montrent des images en transmission des catalyseurs Pt/C synthétisés. Le catalyseur synthétisé avec le ratio NaOH/Pt 123 semblent présenter de plus petites tailles de particules de platine, mieux dispersées, en comparaison avec le catalyseur synthétisé avec le ratio 444 (observation d'agglomérats locaux de platine). Cette tendance est confirmée par les distributions des tailles de particules de platine visibles sur les figures 3.22-c et 3.22-d. Le catalyseur Pt/C avec le ratio 123 présentent une moyenne des tailles de particules de 2,1 nm avec un écart-type de 0,3 nm tandis que le catalyseur Pt/C avec le ratio 444 présente des nanoparticules de platine avec un diamètre moyen de 2,7 nm et un écart-type de 0,6 nm. La tendance observée dans ces essais est cohérente avec les tailles des cristallites de platine observées. Cependant, ces observations restent contraires aux tendances détaillées dans l'état de l'art [15], [24], [33].

Pour résumer, le ratio NaOH/Pt impacte également la dispersion et la taille des nanoparticules de platine sur le support carboné. Plusieurs études dans la littérature suggèrent qu'augmenter ce ratio permet de diminuer le diamètre des nanoparticules de platine. Toutefois, nous observons l'exact inverse pour notre étude : augmenter le ratio NaOH/Pt conduit ici à une augmentation des tailles de cristallites de platine et des tailles de particules de platine.

Il est important de noter que la majorité des travaux présentés dans la bibliographie sont avec des ratios molaires très inférieurs à ceux retenus pour notre étude : ainsi, les systèmes discutés ci-dessus sont réalisés en milieu très concentré en NaOH. En comparaison, Quinson et al. (10.1021/acscatal.8b00694) travaille avec des ratios molaires NaOH jusqu'à 25, tandis que l'étude présentée dans ce chapitre commence à partir d'un ratio NaOH/Pt molaire de 123, soit près de 5 fois supérieur. Les mécanismes mis en jeu dans notre étude sont probablement différents de ceux proposés dans la littérature où les concentrations en base sont bien moins élevées. Des analyses supplémentaires devraient être conduites pour valider cette hypothèse (SAXS pour évaluer tailles des nanoparticules de platine par exemple, etc). Cette hypothèse des milieux « fortement concentrés » en NaOH est également abordée par Sharma et al. (10.1007/s12678-023-00856-5) : pour un ratio molaire

NaOH/Pt de 140, ils notent une baisse de de l'activité des catalyseurs Pt/C synthétisés, attribuant cela à des nanoparticules de platine formées plus grandes.

3.3 Influence des propriétés structurales et physicochimiques des supports carbonés sur la morphologie/dispersion des nanoparticules de platine

Cette section vise à mettre en évidence les principaux paramètres physicochimiques des carbones sélectionnés sur les propriétés des catalyseurs synthétisés à l'issu de la synthèse polyol.

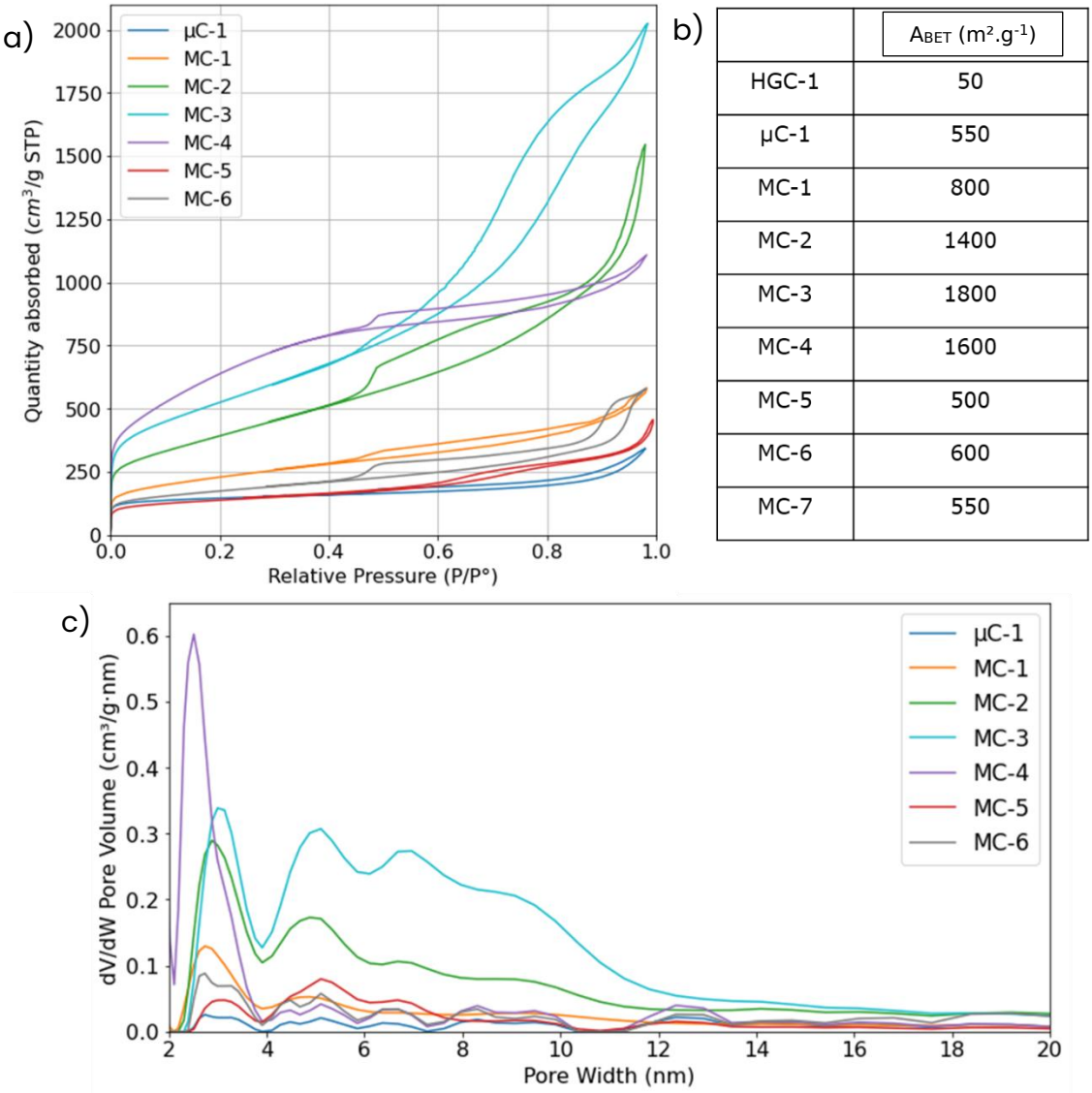
3.3.1 Caractéristiques et propriétés morphologiques des supports carbonés

Différents types de supports carbonés commerciaux et synthétisés à l'échelle laboratoire ont été sélectionnés en tant que support carboné de catalyseur Pt/C. L'ensemble de ces supports carbonés a été utilisé avec un protocole de synthèse polyol similaire (milieu avec 100 % d'éthylène glycol et un ratio molaire NaOH/Pt de 222). Les différentes propriétés des carbones sont décrites dans le tableau 3.9 ci-dessous :

Tableau 3.9. Aperçu des propriétés des différents carbones sélectionnés pour synthétiser des catalyseurs Pt/C pour application PEMFC

	Commentaires
HGC-1	Carbone hautement graphitique, faible surface spécifique et non poreux, hard-template
µC-1	Carbone amorphe/turbostratique, surface spécifique moyenne, majorité de microporosité, hard-template
MC-1	Carbone amorphe/turbostratique, surface spécifique moyenne, micro-mésoporeux, noir de carbone
MC-2	Carbone amorphe/turbostratique, haute surface spécifique, micro-mésoporeux, noir de carbone
MC-3	Carbone amorphe/turbostratique, haute surface spécifique, micro-mésoporeux, hard-template
MC-4	Carbone amorphe/turbostratique, haute surface spécifique, présence importante de microporosité et petite mésoporosité, procédé de fabrication n.r.
MC-5	Carbone amorphe/turbostratique, surface spécifique moyenne, micro-mésoporeux, soft-template
MC-6	Carbone amorphe/turbostratique, surface spécifique moyenne, micro-mésoporeux avec présence de large mésoporosité, hard-template (MgO)
MC-7	Carbone amorphe/turbostratique, surface spécifique moyenne, présence dominante de microporosité, cryogel (résorcinol, formaldéhyde)

Parmi les carbones sélectionnés, plusieurs types de voies de fabrication, de surfaces spécifiques BET, de degrés de graphitisation et de porosités sont représentés. Le but de cette partie dans un premier temps est de déterminer quels sont les carbones pouvant présenter des propriétés pertinentes pour les applications PEMFC. La figure 3.23 ci-dessous présente les isothermes de sorption des carbone listés dans le tableau 3.9, avec leur surface BET associées et distributions de tailles de porosité également.



	A_{BET} ($m^2.g^{-1}$)
HGC-1	50
µC-1	550
MC-1	800
MC-2	1400
MC-3	1800
MC-4	1600
MC-5	500
MC-6	600
MC-7	550

Figure 3.23. Propriétés morphologiques des différents supports carbonés sélectionnés. a) Isothermes de sorption d'azote à 77 K, b) Surface développée des carbones obtenue après application du modèle BET, c) Distribution des tailles de porosités des carbones de 2 nm à 20 nm (région mésoporeuse basse) à l'aide d'un modèle NLDFT. NB : Les pics visibles sur les distributions des tailles de porosité des carbones résultent probablement d'artefacts du modèle utilisé et n'ont pas de signification physique particulière.

La figure 3.23-a présentent l'ensemble des isothermes des carbones sélectionnés. On peut distinguer MC-2, MC-3 et MC-4, qui semblent absorber un plus grand volume d'azote que les autres carbones. Les isothermes présentées pour MC-1, MC-2, MC-3, MC-5 et MC-6 peuvent se rapprocher pour la plupart d'entre elles d'une isotherme de type IV selon l'IUPAC [41], caractéristique des solides mésoporeux et permet de mettre en évidence la condensation capillaire au pression partielle moyenne. La boucle d'hystérésis reflète les différences de mécanisme entre remplissage et vidange des pores : ici, le type H3 semble le plus proche : elle apparaît quand le solide contient des pores en forme de « fentes ». Le carbone MC-4 présente une allure mixte entre un type II et IV, associée à une hystérèse de type H4 qui est typique de l'adsorption multicouche sur solides non poreux ou macroporeux. Il s'agit souvent d'adsorbant solide avec un fort domaine microporeux. Le carbone µC-1 présente également une isotherme se rapprochant d'un type II (microporeux), avec une très faible hystérèse.

A partir de ces isothermes, il est possible d'utiliser le modèle BET (théorie « Brunauer, Emmett et Teller ») pour évaluer la surface développée des différents échantillons. Les différentes surfaces calculées à l'aide de cette méthode sont résumées figure 3.23-b. Ainsi, on peut classer les échantillons en trois catégories distinctes :

- Surface spécifique BET inférieure à 500 $m^2.g^{-1}$: Le carbone hautement graphitique HGC-1 rentre dans cette catégorie. Il ne présente pas de porosité, ce qui peut expliquer sa faible surface développée. A titre de comparaison avec la littérature, le Vulcan® rentre également dans cette catégorie.
- Surface spécifique BET comprise entre 500 $m^2.g^{-1}$ et 1000 $m^2.g^{-1}$: les carbones µC-1, MC-1, MC-5, MC-6 et MC-7 rentrent dans cette catégorie. Il s'agit pour la plupart de carbones micro-mésoporeux.
- Surface spécifique BET supérieure à 1000 $m^2.g^{-1}$: MC-2, MC-3 et MC-4 rentrent dans cette dernière catégorie. Cela peut s'expliquer par une présence importante des mésoporosités pour MC-2 et MC-3, alors que MC-4 est hautement microporeux.

Les distributions des tailles de porosités, présentées figure 3.23-c et calculées à partir d'un modèle NLDFT, peuvent donner des informations sur le type de tailles de porosités qui contribue au volume absorbé par les différents échantillons de carbone. On peut également trier les échantillons en trois grandes catégories :

- MC-2 et MC-3 absorbent un important volume dans une large gamme de basse porosités (principalement entre 2 et 15 nm de diamètre)
- MC-4 possède des porosités majoritairement inférieures à 4 nm de diamètre, et semble être hautement microporeux.
- Les autres échantillons possèdent un domaine micro-mésoporeux présent, mais beaucoup moins marqué que les précédents carbones.

Les contributions respectives des volumes microporeux, mésoporeux et macroporeux à la structure poreuse globale pour les échantillons de carbone sont présentées dans le chapitre 4 pour les matériaux µC-1, MC-1, MC-2 ainsi que MC-3.

Des analyses DRX (diffraction de rayons X) ont été menées sur l'ensemble des carbones sélectionnés. La figure 3.24 présentent quelques diffractogrammes pour différents supports carbonés. Cette analyse permet d'avoir un aperçu de la structure des différents échantillons utilisés :

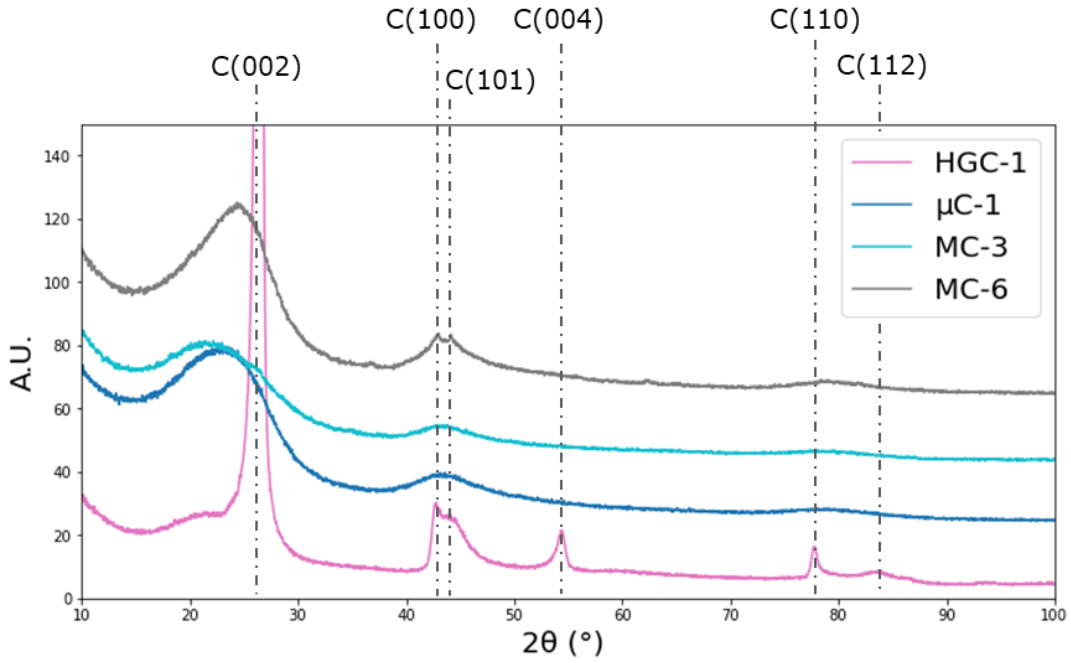


Figure 3.24. Exemple de diffractogrammes pour quelques supports carbonés sélectionnés.

Les carbones sélectionnés pour cette étude possèdent une structure majoritairement amorphe et/ou turbostratique, comme c'est le cas pour µC-1 et MC-3. Le carbone HGC-1 décrit comme hautement graphitique présente les pics caractéristiques d'un carbone graphitique, avec une structure ordonnée. Les pics sur les diffractogrammes de µC-1, MC-3 et MC-6 entre 20 ° et 30 ° sont associés au pic de diffraction caractéristique C(002), pour des structures amorphes et désordonnées (type carbone turbostratique). Le carbone MC-6 semble présenter un arrangement structurel intermédiaire entre le carbone turbostratique et le graphite. De plus, on remarque la présence de petits pics supplémentaires, identifiés comme du MgO, résidu de la matrice sacrificielle pour former les porosités de ce carbone fabriqué par « hard template » (à 36 ° pour (111), et 62 ° pour (202)).

Des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été menées sur les échantillons de carbone afin d'évaluer leur stabilité thermique. La figure 3.25 montre un exemple d'ATG pour les supports carbonés HGC-1 et µC-1 :

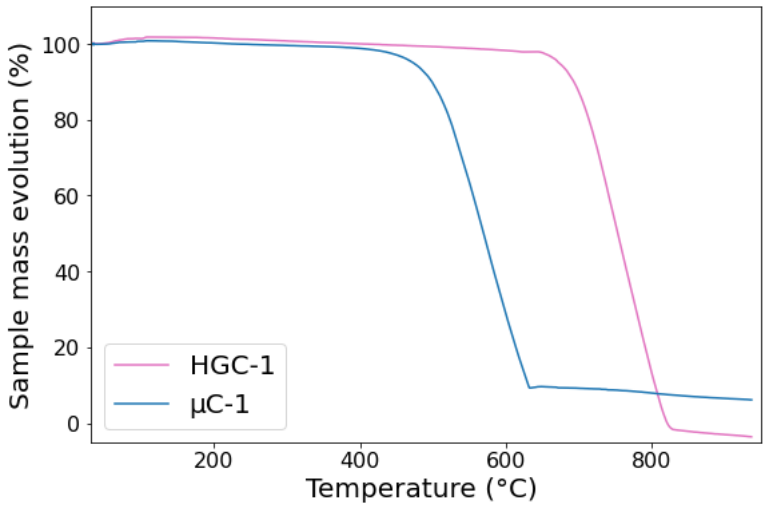


Figure 3.25. Analyse thermogravimétrique (ATG) sous air pour les supports carbonés HGC-1 et µC-1.

Le support HGC-1 qui est plus graphitique que µC-1, résiste mieux en température que le support carboné µC-1 (NB : L'équipement utilisé pour cette analyse présentait des déviations de mesure au niveau de la balance de précision : il ne devrait rien rester en masse pour µC-1 et ce n'est pas le cas d'après la courbe ; il ne restait aucun résidu la nacelle). Les températures d'oxydation sont de 750 °C pour HGC-1 et de 570 °C µC-1.

En résumé, des carbones avec des propriétés morphologiques variées ont été sélectionnés pour jouer le rôle de support de catalyseur Pt/C. Plusieurs analyses physico-chimiques ont permis de les classer en diverses catégories. La section suivante détaille les propriétés des catalyseurs Pt/C synthétisés à partir des carbones étudiés ci-dessus.

3.3.2 Caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs Pt/C synthétisés par voie polyol

Une synthèse par voie polyol a été appliquée pour chaque support carboné détaillé dans la partie précédente. Le protocole de synthèse appliqué pour chaque carbone est identique (protocole synthèse « P2 » décrit dans le Chapitre 2), ce dernier est détaillé dans la partie expérimentale. Le but de cette partie est de déterminer quels sont les supports carbonés susceptibles de produire les catalyseurs Pt/C avec les meilleurs paramètres physicochimiques adaptés à l'application PEMFC.

Des analyses par DRX ont à nouveau été menées sur les différents catalyseurs Pt/C synthétisés. L'ensemble des diffractogrammes est disponible dans la figure 3.26 ci-dessous :

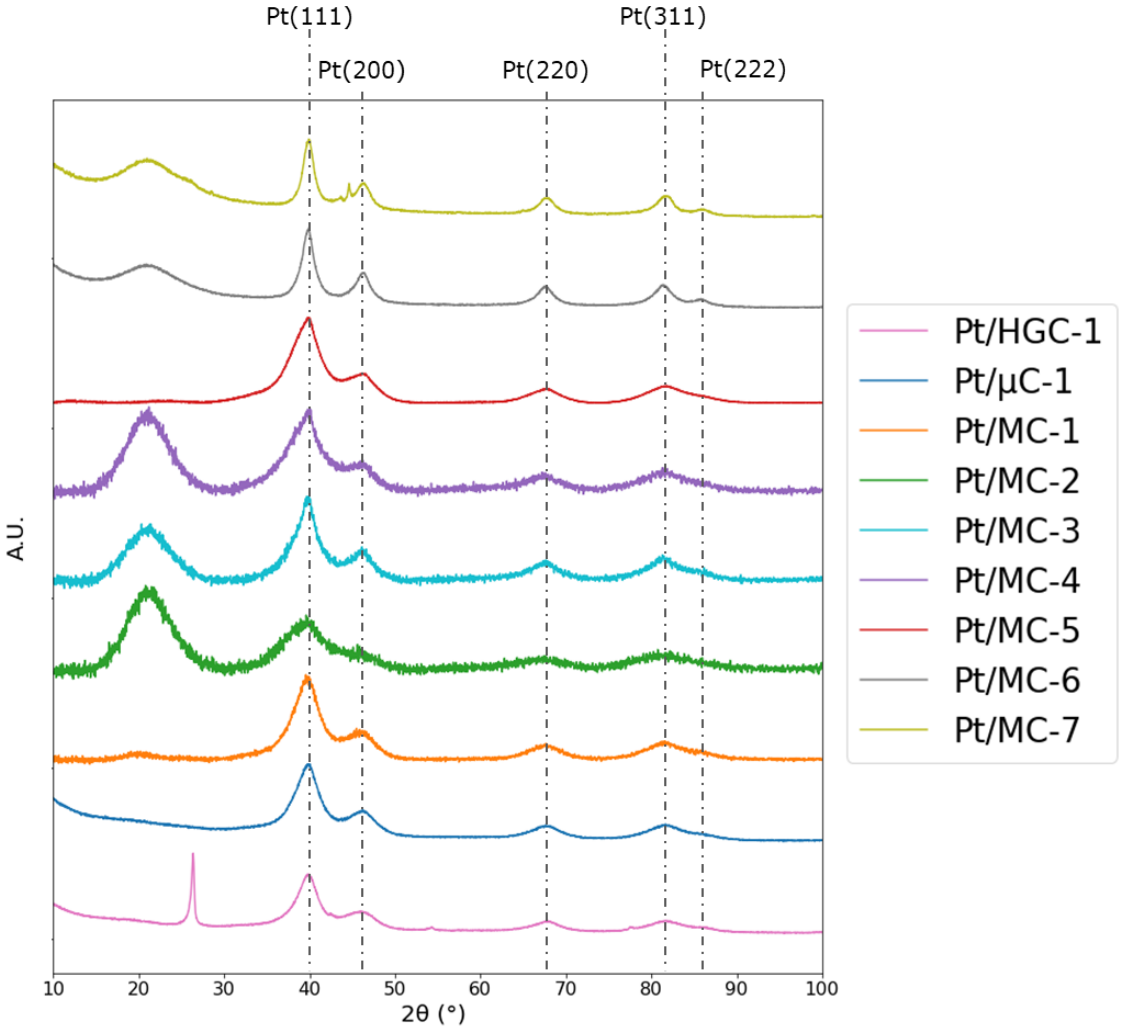


Figure 3.26. Diffractogrammes des différents catalyseurs Pt/C synthétisés obtenus pour un protocole polyol identique (protocole de synthèse standard « P2 »). NB : Les diffractogrammes de Pt/MC-2, Pt/MC-3 et Pt/MC-4 ont été réalisés avec un équipement différent des autres mesures.

En première observation, il est possible de noter la présence des pics caractéristiques du platine métallique pour chaque échantillon de catalyseur : cela signifie que le protocole de synthèse par voie polyol a été efficace peu importe la nature du carbone utilisé.

Les diffractogrammes présentent des allures très semblables dans l'ensemble, hormis pour Pt/HGC-1 qui présente les pics du carbone graphitique en plus. De même, le diffractogramme de Pt/MC-7 présentent des pics supplémentaires ne correspondant pas au platine ou carbone, mais pouvant être associés à des composés à base de fer (Fe, Fe_3O_4, Fe_3C) présents dans la structure carbonée du cryogel [42].

De manière générale, il est possible d'observer que les pics de diffraction caractéristiques du platine ne possèdent pas les mêmes largeurs à mi-hauteur en fonction des échantillons de catalyseurs. Le tableau 3.10 récapitule les chargements massiques de l'ensemble des catalyseurs Pt/C synthétisés par voie polyol, ainsi que la taille des cristallites calculées à partir des pics caractéristiques du platine pour les plans (100) et (220) depuis les diffractogrammes présents figure 3.26.

Tableau 3.10. Chargement massique en platine des différents catalyseurs Pt/C synthétisés par voie polyol mesuré par ATG sous air et tailles des cristallites de platine pour les pics associés aux plans (100) et (220).

	Chargement en platine	**Tailles cristallites**	
	wt%Pt	**(100) / nm**	**(220) /nm**
Pt/HGC-1	39,1	3,3	2,9
Pt/µC-1	36,1	2,3	2,5
Pt/MC-1	40,9	2,7	3,0
Pt/MC-2	35,7	2,1	3,3
Pt/MC-3	37,0	3,5	2,7
Pt/MC-4	35,4	2,6	3,2
Pt/MC-5	39,7	2,8	2,1
Pt/MC-6	n.m.	5,4	4,6
Pt/MC-7	22,9	6,0	4,8

Le chargement massique cible de platine pour chaque synthèse est de 40 wt%Pt. L'ensemble des catalyseurs est au-dessus d'un chargement de 35 wt%Pt, ce qui présente des rendements de dépôt de platine sur les carbones de l'ordre de 88 %. Le catalyseur Pt/MC-7 présente un chargement massique très faible en comparaison avec les autres matériaux synthétisés.

Globalement, les tailles de cristallites calculées pour les plans (100) et (220) sont comprises entre 2 nm et 4 nm (cohérent avec la littérature), hormis pour les catalyseurs Pt/MC-6 et Pt/MC-7 qui présentent de grandes tailles de cristallites (entre 4 et 6 nm). Il n'y a pas de lien direct entre chargement de catalyseur wt%Pt et tailles de cristallite. Les tailles de cristallites sont et à mettre en perspective avec les distributions de taille des nanoparticules de platine : les plus grandes tailles de cristallites sont obtenues pour les tailles de particule de platine plus grandes (ces dernières n'ont pas pu être effectuées à cause d'une trop mauvaise qualité d'images STEM). La nature du support carboné semble influencer sur les tailles des cristallites de platine formées.

La figure 3.27 présentent un exemple de d'analyse thermogravimétrique (ATG) pour les catalyseurs Pt/HGC-1 et Pt/µC-1. Cette analyse permet d'évaluer la stabilité thermique des échantillons de catalyseurs :

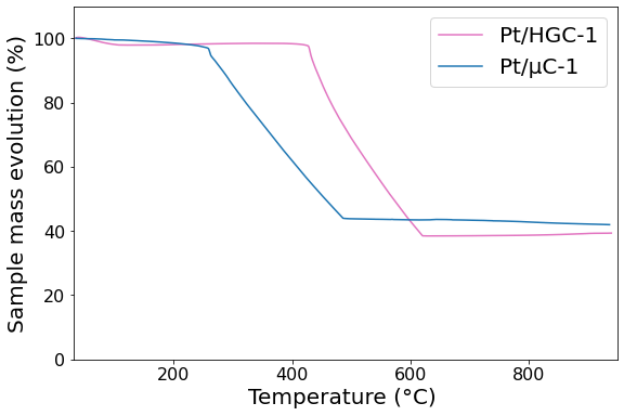


Figure 3.27. Analyses thermogravimétrique (ATG) sous air des catalyseurs Pt/HGC-1 et Pt/µC-1. Ces analyses réalisées avec le premier équipement ATG (dérives observées) n'ont pas été utilisé pour évaluer le chargement wt%Pt, mais permettent d'être comparée avec les caractérisations de la figure 3.25.

Il est possible d'observer une légère diminution et perte de masse autour de 100 °C, ce qui correspond à l'évaporation de l'eau contenue dans les matériaux. Les températures de dégradation observées sont plus basses que pour les carbones seuls : en effet, la présence du platine catalyse la dégradation thermique des Pt/C. L'échantillon Pt/HGC-1 avec un support carboné plus graphitique semble être plus stable à plus haute température que le catalyseur Pt/µC-1, qui possède une structure plus amorphe et poreuse.

La figure 3.28 présente les images réalisées en microscopie en électrons secondaires pour l'ensemble des catalyseurs synthétisés Pt/C à un grandissement de x180k (hormis pour le catalyseur Pt/MC-2 présent figure 3.28-d qui est en BF-STEM, l'image en électrons secondaires était de trop mauvaise qualité).

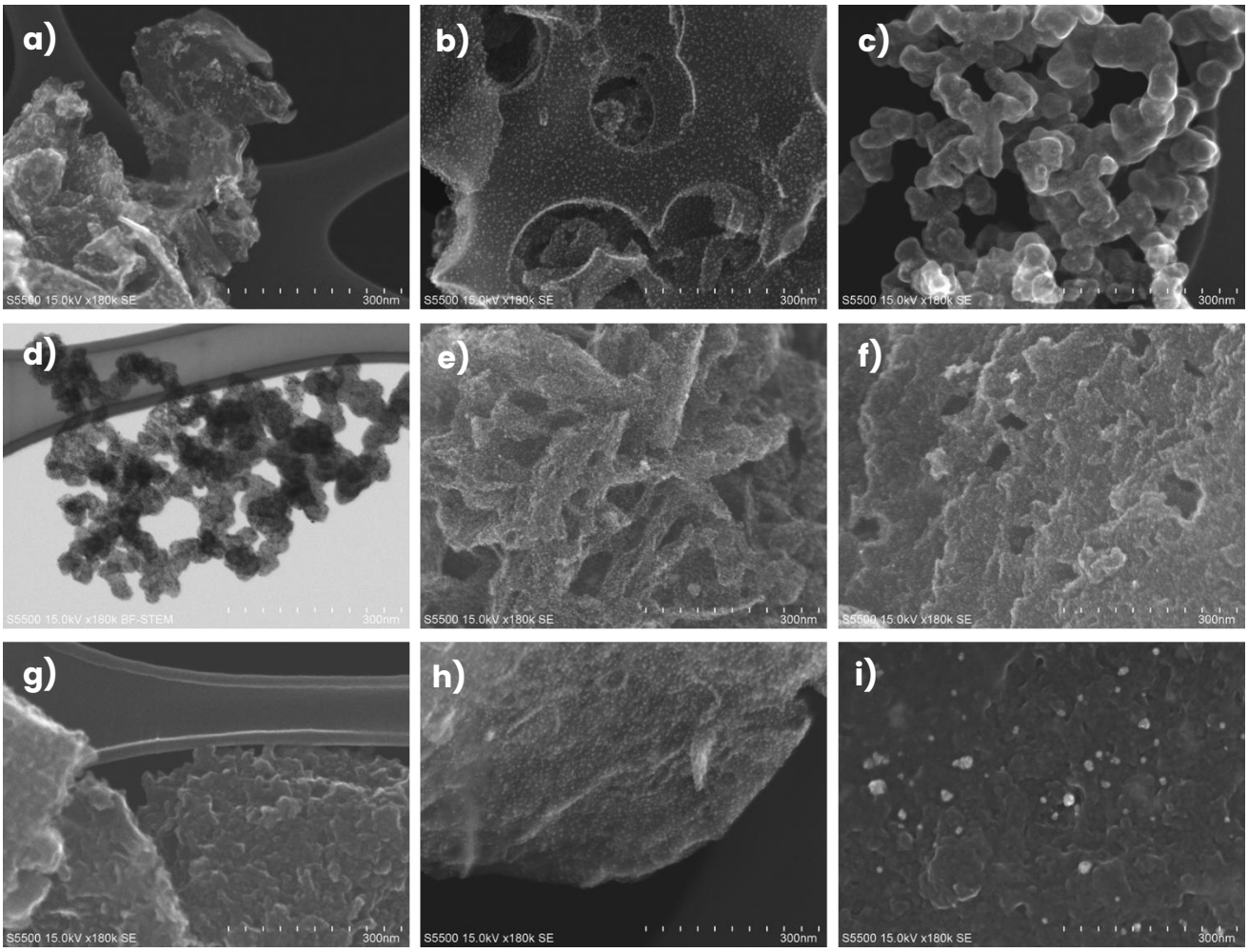


Figure 3.28. Images réalisées au MEB-STEM Hitachi S5500 en signal électrons secondaires avec un grandissement de x 180k (hormis pour Pt/MC-2 en d) qui est en BF-STEM). Les catalyseurs présentés sont en a) Pt/HGC-1, b) Pt/µC-1, c) Pt/MC-1, d) Pt/MC-2, e) Pt/MC-3, f) Pt/MC-4, g) Pt/MC-5, h) Pt/MC-6 et enfin en i) Pt/MC-7. Le platine apparaît dans un contraste plus clair que le carbone.

La dispersion des nanoparticules de platine à la surface du support carboné est différente en fonction des échantillons. On observe plutôt une bonne dispersion des particules de platine sur l'ensemble des échantillons de catalyseurs Pt/C synthétisés, excepté pour les échantillons Pt/HGC-1 et Pt/MC-7. Le catalyseur Pt/HGC-1 présentent des particules de platine sous forme d'agrégats : la nature du support carboné hautement graphitique influe probablement sur cette dispersion (moins de sites d'ancrage disponibles pour la nucléation des nanoparticules de platine). Le catalyseur Pt/MC-7 présente également des grosses tailles de nanoparticules de platine assez mal dispersées à la surface du support carboné.

Des images en transmission sous signal BF-STEM ont également été réalisées à plus fort grandissement (x500k) afin d'analyser plus finement les nanoparticules de platine synthétisées et ancrées sur les différents supports carbonés. Les images sont présentées figure 3.29 (les particules primaires de carbone utilisées comme support pour le catalyseur Pt/MC-5 étant trop épaisses, le mode d'observation en transmission n'a pas permis d'aboutir à des images exploitables).

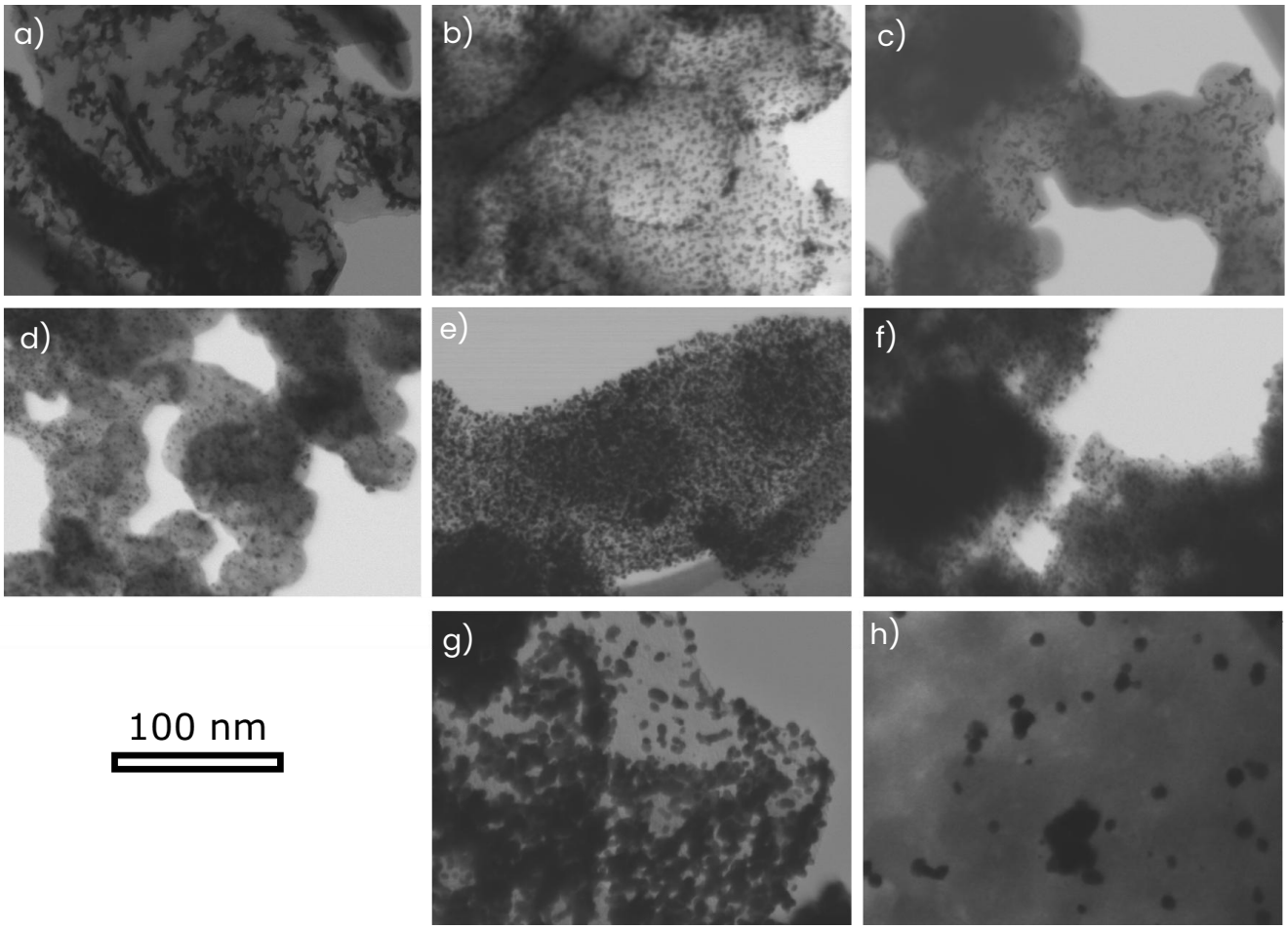


Figure 3.29. Images réalisées au MEB-STEM Hitachi S5500 en signal BF-STEM avec un grandissement de x 500k. Les catalyseurs présentés sont en a) Pt/HGC-1, b) Pt/µC-1, c) Pt/MC-1, d) Pt/MC-2, e) Pt/MC-3, f) Pt/MC-4, g) Pt/MC-6 et enfin en h) Pt/MC-7. Le platine apparaît dans un contraste plus foncé que le carbone.

L'ensemble des échantillons de Pt/C présente des nanoparticules de platine ancrées sur les différents supports carbonés, avec des différences notables au niveau de la dispersion et des tailles de ces dernières (à procédé de synthèse identique, « P2 ») :

- La figure 3.29-a montre le catalyseur Pt/HGC-1 à fort grandissement. Le platine est déposé sur le catalyseur sous forme d'agrégats et de « chapelets » à la surface de HGC-1. La structure des nanoparticules de platine unitaire est peu discernable. Un comptage correct et fiable des tailles de ces dernières est impossible.
- Les figures 3.29-b à 3.29-f montrent les catalyseurs Pt/µC-1, Pt/MC-1, Pt/MC-2, Pt/MC-3 et Pt/MC-4. Ces catalyseurs présentent une bonne dispersion des particules de platine (peu d'agglomérats et particules tendant vers une forme sphérique) sur les différents supports carbonés. Seuls les catalyseurs Pt/MC-3 et Pt/MC-4 présentent quelques hétérogénéités au niveau local (agglomérats de platine).

- Les figures 3.29-g et 3.29-h présentent les catalyseurs Pt/MC-6 et Pt/MC-7. Les nanoparticules de platine présentent des diamètres moyens beaucoup plus gros par rapport aux échantillons de Pt/C précédents et un nombre élevé d'agglomérats. Les images réalisées au STEM semblent corroborer les tailles de cristallites calculées précédemment.

La mauvaise qualité globale des images au STEM a rendu le comptage des particules peu fiable pour l'ensemble des catalyseurs synthétisés (des analyses SAXS pourront être envisagées pour obtenir une distribution des tailles de particules de platine pour chaque échantillon, en s'affranchissant du caractère local des analyses par microscopie).

Il semblerait que des nanoparticules soient présentes dans les porosités des carbones, toutefois il est difficile d'affirmer ou de quantifier la proportion de nanoparticules de platine présents ou non dans les porosités des supports juste en se basant sur les images en électrons secondaires ou en STEM. Des analyses par tomographie ou 3D-TEM pourraient être envisagées pour compléter les observations réalisées.

Il est important de souligner que le même protocole de synthèse polyol a été utilisé pour synthétiser l'ensemble des catalyseurs Pt/C ci-dessus. Il est probable qu'une optimisation du protocole soit nécessaire afin de parvenir à une meilleure dispersion des nanoparticules de platine, en particulier pour les supports carbonés HGC-1, MC-6 et MC-7.

3.4 Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de mettre en place une synthèse de catalyseur Pt/C (avec études de paramétrisation) par voie polyol simple et transposable sur différents supports carbonés. Le protocole polyol « P2 » permet de synthétiser des catalyseurs Pt/C avec des nanoparticules de platine d'environ 2 à 4 nm, de manière simple et reproductible. L'atmosphère (air ou azote) et les conditions de chauffe influencent la taille et la dispersion des particules, une trempe rapide favorise des cristallites plus petites. De même, certains ratios peuvent être réglés afin de moduler la taille des particules de platine comme le ratio H_2O/EG et NaOH/Pt.

Des suivis par spectroscopie UV ont été réalisés lors de la synthèse polyol de catalyseurs Pt/C avec différents supports carbonés. Les résultats montrent que la réduction des complexes de platine ($PtCl_6^{2-}$ et $PtCl_4^{2-}$) suit une cinétique similaire quel que soit le support, mais plus ou moins rapide en fonction du carbone utilisé. L'apparition de pics autour de 230 nm suggère la formation d'espèces intermédiaires au cours des mécanismes de réduction, leur intensité variant selon la nature du support. Des tests sans support carboné dans le mélange réactionnel confirment que ces signaux sont liés au processus de réduction des précurseurs de platine eux-mêmes, mais modulés par la présence du support carboné. Ces observations suggèrent que la nature du carbone influence la cinétique et peut révéler des mécanismes intermédiaires encore mal identifiés dans la littérature. De plus, lors de la synthèse polyol, l'éthylène glycol s'oxyde et la nature du support carboné influence fortement l'aspect des filtrats à l'issu de la synthèse. Les analyses FTIR et XPS montrent que le milieu réactionnel est modifié et que les supports carbonés semblent subir une oxydation partielle en surface, pouvant jouer un rôle réducteur en parallèle de l'EG. Si c'est avéré, cette oxydation du support pourrait avoir des conséquences sur la stabilité et la résistance à la corrosion des catalyseurs Pt/C en conditions PEMFC.

Différents carbones commerciaux et synthétisés en laboratoire ont été sélectionnés comme supports pour des catalyseurs Pt/C, puis caractérisés par sorption d'azote, DRX et ATG. Trois grandes familles ont été distinguées :

- Carbones à faible surface spécifique (< 500 $m^2.g^{-1}$)
- Carbones intermédiaires (500–1000 $m^2.g^{-1}$)
- Carbones à très forte surface spécifique (> 1000 $m^2.g^{-1}$)

Les analyses montrent des structures majoritairement amorphes ou turbostratiques, sauf HGC-1 qui est graphitique, et une stabilité thermique accrue pour les carbones plus graphitiques. Cette diversité morphologique servira à évaluer l'impact des supports sur les propriétés des catalyseurs Pt/C.

Un protocole de synthèse par voie polyol a été appliqué à différents supports carbonés pour obtenir des catalyseurs Pt/C destinés aux applications PEMFC. Les analyses DRX confirment la formation de platine métallique quel que soit le carbone utilisé, avec des différences de tailles de cristallites (2–4 nm en moyenne, mais plus grandes pour MC-6 et MC-7). Le rendement en platine est globalement élevé (environ 88 %), sauf pour Pt/MC-7. Les analyses thermogravimétriques montrent que la présence de platine abaisse la stabilité thermique des carbones, mais les supports plus graphitiques (HGC-1) restent plus stables que les carbones amorphes (µC-1). Les observations en microscopie révèlent une bonne dispersion du platine pour la plupart des échantillons, mais des agglomérats apparaissent sur HGC-1 et MC-7, confirmés par STEM. Globalement, la nature du support carboné influence fortement la taille et la dispersion des nanoparticules de platine, et une optimisation du protocole est encore nécessaire, notamment pour HGC-1, MC-6 et MC-7.

Dans la suite des chapitres, le choix est fait de conserver les supports carbonés µC-1, MC-1, MC-2 et MC-3, qui permettent d'obtenir des catalyseurs Pt/C avec des propriétés intéressantes (morphologies, dispersions des nanoparticules de platine) à protocole de synthèse polyol identique, cohérentes avec la littérature.

3.5 Références

[1] C. Bock, H. Halvorsen, et B. MacDougall, « Catalyst Synthesis Techniques », in *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*, J. Zhang, Éd., London: Springer London, 2008, p. 447-485. doi: 10.1007/978-1-84800-936-3_9.

[2] G. Ferro *et al.*, « Designer Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction with Controlled Platinum Nanoparticle Locality », *Advanced Energy Materials*, vol. 15, n° 25, p. 2403165, juill. 2025, doi: 10.1002/aenm.202403165.

[3] N. Job *et al.*, « Preparation of highly loaded Pt/carbon xerogel catalysts for Proton Exchange Membrane fuel cells by the Strong Electrostatic Adsorption method », *Catalysis Today*, vol. 150, n° 1-2, p. 119-127, févr. 2010, doi: 10.1016/j.cattod.2009.06.022.

[4] F. Fouda-Onana, N. Guillet, et A. M. AlMayouf, « Modified pulse electrodeposition of Pt nanocatalyst as high-performance electrode for PEMFC », *Journal of Power Sources*, vol. 271, p. 401-405, déc. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.08.031.

[5] C. Huang, C. Bunmi Odetola, et M. Rodgers, « Nanoparticle seeded pulse electrodeposition for preparing high performance Pt/C electrocatalysts », *Applied Catalysis A: General*, vol. 499, p. 55-65, juin 2015, doi: 10.1016/j.apcata.2015.03.043.

[6] A. Papaderakis, I. Mintsouli, J. Georgieva, et S. Sotiropoulos, « Electrocatalysts Prepared by Galvanic Replacement », *Catalysts*, vol. 7, n° 3, p. 80, mars 2017, doi: 10.3390/catal7030080.

[7] W. Cao *et al.*, « A Modified Galvanic Cell Synthesis of Pd@Pt Core–Shell Nanowire Catalysts: Structural Insights and Enhanced ORR Performance », *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 7, n° 19, p. 8515-8525, oct. 2024, doi: 10.1021/acsaem.4c01444.

[8] H. Zhang *et al.*, « Tailoring rapid thermal synthesis of Pt-based alloy nanoparticles on carbon support for hydrogen evolution reaction », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 152, p. 150172, juill. 2025, doi: 10.1016/j.ijhydene.2025.150172.

[9] A. Villamayor, A. Alba, L. V. Barrio, S. Rojas, et E. Gutierrez-Berasategui, « Magnetron Sputtered Low-Platinum Loading Electrode as HER Catalyst for PEM Electrolysis », *Coatings*, vol. 14, n° 7, p. 868, juill. 2024, doi: 10.3390/coatings14070868.

[10] W.-J. Lee *et al.*, « Synthesis of highly dispersed Pt nanoparticles into carbon supports by fluidized bed reactor atomic layer deposition to boost PEMFC performance », *NPG Asia Mater*, vol. 12, n° 1, p. 40, déc. 2020, doi: 10.1038/s41427-020-0223-x.

[11] M. Laurent-Brocq, N. Job, D. Eskenazi, et J.-J. Pireaux, « Pt/C catalyst for PEM fuel cells: Control of Pt nanoparticles characteristics through a novel plasma deposition method », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 147, p. 453-463, avr. 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.06.021.

[12] E. Lebègue, S. Baranton, et C. Coutanceau, « Polyol synthesis of nanosized Pt/C electrocatalysts assisted by pulse microwave activation », *Journal of Power Sources*, vol. 196, n° 3, p. 920-927, févr. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.08.107.

[13] K. Eid, H. Wang, et L. Wang, « Nanoarchitectonic Metals », in *Supra-Materials Nanoarchitectonics*, Elsevier, 2017, p. 135-171. doi: 10.1016/B978-0-323-37829-1.00006-7.

[14] F. Bensebaa, « Wet Production Methods », in *Interface Science and Technology*, vol. 19, Elsevier, 2013, p. 85-146. doi: 10.1016/B978-0-12-369550-5.00002-1.

[15] J. Schröder, S. Neumann, J. Quinson, M. Arenz, et S. Kunz, « Anion Dependent Particle Size Control of Platinum Nanoparticles Synthesized in Ethylene Glycol », *Nanomaterials*, vol. 11, n° 8, p. 2092, août 2021, doi: 10.3390/nano11082092.

[16] Z. Zhou *et al.*, « Novel synthesis of highly active Pt/C cathode electrocatalyst for direct methanol fuel cell », *Chem. Commun.*, n° 3, p. 394-395, janv. 2003, doi: 10.1039/B211075J.

[17] T. S. Rodrigues *et al.*, « Synthesis of Colloidal Metal Nanocrystals: A Comprehensive Review on the Reductants », *Chemistry A European J*, vol. 24, n° 64, p. 16944-16963, nov. 2018, doi: 10.1002/chem.201802194.

[18] F. Fiévet *et al.*, « The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, n° 14, p. 5187-5233, 2018, doi: 10.1039/C7CS00777A.

[19] N. Steinfeldt, « In Situ Monitoring of Pt Nanoparticle Formation in Ethylene Glycol Solution by SAXS—Influence of the NaOH to Pt Ratio », *Langmuir*, vol. 28, n° 36, p. 13072-13079, sept. 2012, doi: 10.1021/la3026232.
[20] T. Teranishi, M. Hosoe, T. Tanaka, et M. Miyake, « Size Control of Monodispersed Pt Nanoparticles and Their 2D Organization by Electrophoretic Deposition », *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, n° 19, p. 3818-3827, mai 1999, doi: 10.1021/jp983478m.
[21] J. Quinson *et al.*, « Controlled Synthesis of Surfactant-Free Water-Dispersible Colloidal Platinum Nanoparticles by the Co4Cat Process », *ChemSusChem*, vol. 12, n° 6, p. 1229-1239, mars 2019, doi: 10.1002/cssc.201802897.
[22] L. Kacenauskaite *et al.*, « UV-Induced Synthesis and Stabilization of Surfactant-Free Colloidal Pt Nanoparticles with Controlled Particle Size in Ethylene Glycol », *ChemNanoMat*, vol. 3, n° 2, p. 89-93, févr. 2017, doi: 10.1002/cnma.201600313.
[23] J. Quinson, S. Kunz, et M. Arenz, « Surfactant-Free Colloidal Syntheses of Precious Metal Nanoparticles for Improved Catalysts », *ACS Catal.*, vol. 13, n° 7, p. 4903-4937, avr. 2023, doi: 10.1021/acscatal.2c05998.
[24] I. Schrader *et al.*, « Surface Chemistry of “Unprotected” Nanoparticles: A Spectroscopic Investigation on Colloidal Particles », *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, n° 31, p. 17655-17661, août 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b03863.
[25] V. K. LaMer et R. H. Dinegar, « Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 72, n° 11, p. 4847-4854, nov. 1950, doi: 10.1021/ja01167a001.
[26] N. T. K. Thanh, N. Maclean, et S. Mahiddine, « Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution », *Chem. Rev.*, vol. 114, n° 15, p. 7610-7630, août 2014, doi: 10.1021/cr400544s.
[27] M. A. Watzky et R. G. Finke, « Nanocluster Size-Control and “Magic Number” Investigations. Experimental Tests of the “Living-Metal Polymer” Concept and of Mechanism-Based Size-Control Predictions Leading to the Syntheses of Iridium(0) Nanoclusters Centering about Four Sequential Magic Numbers », *Chem. Mater.*, vol. 9, n° 12, p. 3083-3095, déc. 1997, doi: 10.1021/cm9704387.
[28] J. D. Martin, « Particle Size Is a Primary Determinant for Sigmoidal Kinetics of Nanoparticle Formation: A “Disproof” of the Finke–Watzky (F-W) Nanoparticle Nucleation and Growth Mechanism », *Chem. Mater.*, vol. 32, n° 8, p. 3651-3656, avr. 2020, doi: 10.1021/acs.chemmater.9b02839.
[29] R. G. Finke, M. A. Watzky, et C. B. Whitehead, « Response to “Particle Size Is a Primary Determinant for Sigmoidal Kinetics of Nanoparticle Formation: A « Disproof » of the Finke–Watzky (F-W) Nanoparticle Nucleation and Growth Mechanism” », *Chem. Mater.*, vol. 32, n° 8, p. 3657-3672, avr. 2020, doi: 10.1021/acs.chemmater.0c00780.
[30] S. Britto, C. M. A. Parlett, S. Bartlett, J. D. Elliott, K. Ignatyev, et S. L. M. Schroeder, « Intermediates during the Nucleation of Platinum Nanoparticles by a Reaction with Ethylene Glycol: Operando X-ray Absorption Spectroscopy Studies with a Microfluidic Cell », *J. Phys. Chem. C*, vol. 127, n° 18, p. 8631-8639, mai 2023, doi: 10.1021/acs.jpcc.2c08749.
[31] S. Chen *et al.*, « Initial Reaction Mechanism of Platinum Nanoparticle in Methanol–Water System and the Anomalous Catalytic Effect of Water », *Nano Lett.*, vol. 15, n° 9, p. 5961-5968, sept. 2015, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b02098.
[32] T. Yao *et al.*, « Probing Nucleation Pathways for Morphological Manipulation of Platinum Nanocrystals », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, n° 22, p. 9410-9416, juin 2012, doi: 10.1021/ja302642x.
[33] N. Aoun, A. Schlange, A. R. Dos Santos, U. Kunz, et T. Turek, « Effect of the OH−/Pt Ratio During Polyol Synthesis on Metal Loading and Particle Size in DMFC Catalysts », *Electrocatalysis*, vol. 7, n° 1, p. 13-21, janv. 2016, doi: 10.1007/s12678-015-0275-9.

[34] R. Sharma, Y. Wang, F. Li, J. Chamier, et S. M. Andersen, « Particle Size-Controlled Growth of Carbon-Supported Platinum Nanoparticles (Pt/C) through Water-Assisted Polyol Synthesis », *ACS Omega*, vol. 4, nº 13, p. 15711-15720, sept. 2019, doi: 10.1021/acsomega.9b02351.
[35] D. Böhm *et al.*, « Effect of Solvent Ratio (Ethylene Glycol/Water) in the Synthesis of Pt/C Cathode Catalysts on PEM Fuel Cell Performance », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 171, nº 5, p. 054505, mai 2024, doi: 10.1149/1945-7111/ad417e.
[36] Y.-J. Wang, N. Zhao, B. Fang, H. Li, X. T. Bi, et H. Wang, « Effect of different solvent ratio (ethylene glycol/water) on the preparation of Pt/C catalyst and its activity toward oxygen reduction reaction », *RSC Adv.*, vol. 5, nº 70, p. 56570-56577, 2015, doi: 10.1039/C5RA08068A.
[37] C. Bock, C. Paquet, M. Couillard, G. A. Botton, et B. R. MacDougall, « Size-Selected Synthesis of PtRu Nano-Catalysts: Reaction and Size Control Mechanism », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, nº 25, p. 8028-8037, juin 2004, doi: 10.1021/ja0495819.
[38] G. Kim *et al.*, « Temperature Influence on the Synthesis of Pt/C Catalysts for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells », *Catalysts*, vol. 14, nº 9, p. 577, août 2024, doi: 10.3390/catal14090577.
[39] C. Luo, Y. Zhang, X. Zeng, Y. Zeng, et Y. Wang, « The role of poly(ethylene glycol) in the formation of silver nanoparticles », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 288, nº 2, p. 444-448, août 2005, doi: 10.1016/j.jcis.2005.03.005.
[40] J. Quinson *et al.*, « Investigating Particle Size Effects in Catalysis by Applying a Size-Controlled and Surfactant-Free Synthesis of Colloidal Nanoparticles in Alkaline Ethylene Glycol: Case Study of the Oxygen Reduction Reaction on Pt », *ACS Catal.*, vol. 8, nº 7, p. 6627-6635, juill. 2018, doi: 10.1021/acscatal.8b00694.
[41] M. Thommes *et al.*, « Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, nº 9-10, p. 1051-1069, oct. 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
[42] C. Roiron, « Catalyseurs sans platine à base de cryogels de carbone pour la réaction de réduction de l'oxygène dans les PEMFC », Université Grenoble Alpes, Grenoble, 2021. [En ligne]. Disponible sur: https://theses.hal.science/tel-03513064v1/document

Chapitre 4

Rôle de la structure du support carboné sur la durabilité des PEMFC : impact de la mésoporosité

Ce quatrième chapitre est consacré à l'étude du rôle de la structure poreuse des supports carbonés et des paramètres de fabrication des assemblages membrane-électrode (AME) sur la durabilité des couches actives face au phénomène de corrosion du carbone. Pour cela, quatre supports carbonés (et catalyseurs Pt/C associés) présentant des propriétés intéressantes issus du Chapitre 3 sont repris ici :

- Dans un premier temps, l'accent est mis sur l'impact des choix des composants des AME (nature du support carboné, type d'ionomère, formulation de l'encre catalytique ou encore GDL) sur les performances et leur stabilité lors de tests de vieillissement accélérés.
- La deuxième partie explore plus spécifiquement l'influence de la structure mésoporeuse des différents carbones sélectionnés (en lien avec les propriétés des catalyseurs Pt/C), et leur comportement au sein des AME soumis à des tests de dégradations accélérés (corrosion du carbone). Enfin, l'évaluation post-mortem des matériaux permet de mieux comprendre les mécanismes de dégradation et d'identifier des pistes d'optimisation.

Chapitre 4. Rôle de la structure du support carboné sur la durabilité des PEMFC : impact de la mésoporosité

Dans le but d'évaluer la durabilité des catalyseurs synthétisés dans le chapitre précédent, plusieurs études paramétriques autour du processus de fabrication des AME ont été réalisées afin de se placer dans des conditions optimales de comparaison pour chaque système. En effet, les paramètres de fabrication de l'encre catalytique, de fabrication des couches actives et les protocoles utilisés pour assembler les AME ont un impact direct sur les performances et sur la durabilité des cellules [1].

Cette section se compose de quatre études paramétriques en lien avec les enjeux ci-dessus, suivi d'une étude de durabilité en cellule différentielle de plusieurs catalyseurs synthétisés décrits dans le chapitre précédent. Les quatre études paramétriques portent sur divers enjeux :

- La première étude montre l'intérêt de la porosité intrinsèque des supports carbonés des catalyseurs PEMFC pour obtenir de meilleures performances et durabilité.
- La deuxième étude présente une étude du choix du ionomère pour les travaux de thèse.
- La troisième justifie du choix d'un ratio I/C optimal pour l'ensemble des catalyseurs retenus et d'un procédé de fabrication d'encre catalytique uniformisé.
- Finalement, la dernière montre le rôle des GDL sur les performances et la durabilité en AST d'un système pile.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude en durabilité de quatre catalyseurs avec des propriétés physicochimiques différentes, le but final étant d'établir quels sont les paramètres structuraux des supports carbonés poreux qui permettent d'obtenir une meilleure durabilité face aux AST (appelé ici « AST-C ») ciblant la corrosion du carbone en cellule différentielle. Le protocole d'AST-C est décrit en partie expérimentale.

4.1 Paramétrisation du procédé de fabrication des AME et impact sur la durabilité des couches actives

L'ensemble des études paramétriques a pour but de se placer dans des conditions de test optimales afin d'évaluer la durabilité des différentes couches actives fabriquées. Quelques caractérisations physico-chimiques, associées à des analyses électrochimiques (courbes de polarisation, voltampérométries cycliques, spectres d'impédances, etc) permettent pour chaque étude de cas de valider les protocoles expérimentaux mis en place.

4.1.1 Comparaison de la durabilité entre une CA composée avec un catalyseur à support carboné graphitique et une CA composée avec un catalyseur à support carboné poreux

Après dépôt de nanoparticules de platine sur les supports HGC-1 et µC-1 par synthèse polyol (cf. chapitre précédent, conditions de synthèse identiques), des images au STEM ont été réalisées. Plusieurs types de signaux (électrons secondaires, STEM bright field) ainsi que plusieurs grandissements ont été utilisés afin d'observer la dispersion du Pt sur ces supports carbonés. Pour rappel, le support carboné HGC-1 est hautement graphitique et très peu poreux (surface BET de 50 $m^2.g^{-1}$ et I_{D1}/I_G = 0,22) tandis que le support µC-1 est peu graphitique et possède des porosités (majoritairement microporosités, surface BET de 550 $m^2.g^{-1}$ et I_{D1}/I_G = 0,83). Les diffractogrammes et

analyses par ATG sont présentés dans le chapitre précédent. Les figures 4.1-a et 4.1-b montrent les images en électron secondaires des catalyseurs Pt/HGC-1 et Pt/µC-1 au grandissement x250k. Avec ce signal, le platine apparait en blanc (ou avec un contraste clair en comparaison du carbone).

La structure du catalyseur Pt/HGC-1 est similaire à celle de son support carboné associé HGC-1 (présence de plans graphitiques, peu de défaut en surface, surface spécifique faible). Il est intéressant de remarquer que les nanoparticules de platine se sont déposées sous formes d'agrégats et de chapelets sur le carbone. Il est possible que le platine soit venu s'arranger ainsi dans les défauts de surfaces : les points d'ancrages sont peu nombreux pour les nanoparticules de Pt sur une surface graphitique (plan cristallin, pas de défaut) [2]. Le catalyseur Pt/µC-1 conserve également la structure mésoporeuse de son support carboné associé µC-1. Différentes tailles de mésopores et pores sont observables (résidus d'une matrice sacrificielle utilisée pour créer les porosités). Les nanoparticules de platine sont présentes sous forme plutôt sphériques et sont mieux dispersées sur le Pt/µC-1 que sur le Pt/HGC-1.

Il est intéressant d'observer que l'intérieur des pores semble également recouvert de nanoparticules de platine (figure 4.1-b), signe que la synthèse s'est déroulée de manière homogène sur l'ensemble de la surface développée du µC-1, et que le précurseur de Pt a pu avoir accès aux porosités durant la synthèse polyol. En revanche, il n'est pas possible de quantifier le platine déposé à l'intérieur des porosités du support carboné µC-1 (recours à des techniques beaucoup plus avancées en microscopie comme du 3D-TEM, de la tomographie et beaucoup plus chronophage). Une technique utilisée par Kobayashi et al. consistait à faire un seuillage à l'aide de plusieurs types de signaux (électrons secondaires et en transmission)[3] : cette simple technique n'a pas pu être mise place car il manquait un angle de rotation sur la canne du porte échantillon utilisée au laboratoire.

Grâce aux images à plus fort grandissement, il est possible d'évaluer la distribution de taille des nanoparticules de platine sur les supports carbonés. Pour calculer cette distribution des tailles de nanoparticules de Pt, un comptage manuel des particules, qu'on suppose sphériques, a été effectué. Cette dernière hypothèse n'étant pas vérifiée pour le catalyseur Pt/HGC-1 (chapelets et agrégats qui rendent très difficile le discernement des particules), la distribution n'a pas pu être réalisée de manière satisfaisante. En revanche, pour le catalyseur synthétisé Pt/µC-1, la distribution de taille des particules a pu être réalisée à partir des images STEM. Le comptage s'est effectué pour un total de 117 particules discernables, ce qui est trop local comme mesure et n'est pas représentatif de l'échantillon. Pour Pt/µC-1, l'hypothèse sur la distribution des tailles des nanoparticules de platine est qu'elle suit une loi normale. La modélisation obtenue donne une gaussienne qui est centrée sur 3,0 nm avec un écart - type de 0,7 nm, ce qui reste tout de même cohérent avec les tailles de cristallites calculées en DRX dans le chapitre précédent et les images réalisées au STEM. Une autre méthode pour caractériser la distribution de taille des nanoparticules de Pt et qui sera utilisée dans la suite du chapitre est la modélisation des données mesurées au SAXS. Cette dernière méthode à l'avantage de s'affranchir de l'aspect « local » du comptage de particule manuel et de leur facteur de forme supposé sphérique.

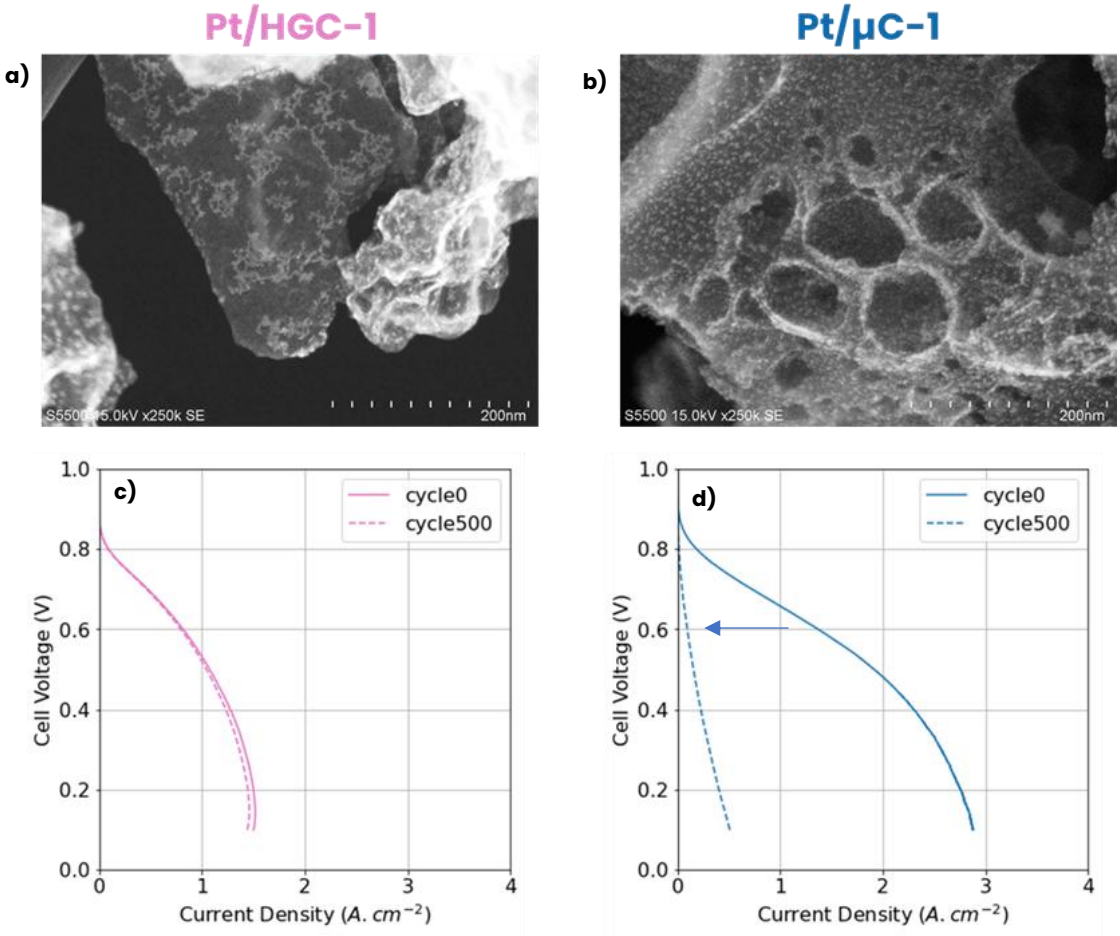


Figure 4.1. Image en électrons secondaires du catalyseur a) Pt/HGC-1 et b) Pt/µC-1, Courbes de polarisation pour c) l'AME fabriquée avec Pt/HGC-1 avant AST (trait plein) et après 500 cycles de dégradation AST-C (trait pointillé) à 80 °C et 100 %HR sous H_2/Air avec une vitesse de balayage de 10 mV.s^{-1} et d) pour l'AME fabriquée avec Pt/µC-1

La section suivante vise à détailler les résultats expérimentaux obtenus pour les caractérisations électrochimiques réalisées en cellule différentielle pour deux AME similaires fabriquées avec les catalyseurs Pt/HGC-1 et Pt/µC-1. Le I/C pour les deux AME a été fixé à 1.1. Les GDL utilisées sont de type Sigracet® 22BB. Le chargement des couches actives cathodiques cible est de 0.15 $mg_{Pt}.cm^{-2}$. Les membranes PEM et les anodes sont identiques entre les échantillons. Le but de cette partie est d'évaluer dans quelle mesure le type de support carboné permet d'apporter des bénéfices aux performances et à la durabilité d'une couche active cathodique face au phénomène de corrosion du carbone.

Pour rappel, la stabilité électrochimique des couches actives fabriquées à partir des catalyseurs Pt/C synthétisés a été évaluée dans une cellule différentielle de 1,8 cm², en utilisant un protocole d'AST (AST-C) conçu pour simuler la dégradation du support carboné (développé par le DOE), en particulier la corrosion survenant lors des cycles de démarrage et d'arrêt. Un cycle AST-C correspond à un balayage aller-retour entre 1,0 V et 1,5 V à une vitesse de balayage de 500 mV.s^{-1} (cf. Chapitre 2).

Les courbes de polarisation avant et après 500 cycles de dégradation pour l'AME fabriquée avec le catalyseur Pt/HGC-1 sont détaillées dans la figure 4.1-c (on justifiera dans la section 1.1.2 l'arrêt des cycles AST-C au cycle 500). Avant test de dégradation (cycle 0), l'AME faite avec le catalyseur Pt/HGC-1 présente une tension de 0,87 V à l'OCV (« open circuit voltage ») sous H_2/Air à 80 °C et 100 %HR. Après 500 cycles de dégradation via AST, cette tension reste stable et on relève une tenson à vide de

0,86 V sous H_2/Air à 80 °C et 100 %HR. Au point de fonctionnement de 0,6 V, la densité de courant délivrée par la cellule est de 736 mA.cm^{-2} avant test de dégradation. Après 500 cycles de dégradation par AST, la cellule délivre une densité de courant de 727 mA.cm^{-2}, ce qui représente une diminution par rapport à la valeur initiale de seulement 1,2 %. A plus haute densité de courant avant dégradation, on constate un effondrement des performances. Cette observation se retrouve également après 500 cycles de dégradation, tout en conservant des performances très similaires au stade initial de l'AME. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette perte de performance : l'ionomère est peut-être en quantité trop importante pour ce type de support carboné à faible surface spécifique (qui plus est, est fortement hydrophobe). Au final, l'AME formulée avec Pt/HGC-1 présente des performances assez médiocres sur l'ensemble des régions de la courbe de polarisation mais une excellente stabilité face aux AST.

La figure 4.1-d présente les courbes de polarisation obtenues pour l'AME fabriquée avec le catalyseur Pt/µC-1, avant et après 500 cycles de dégradation. La tension en circuit ouvert avant dégradation est mesurée à 0,94 V et à 0,92 V après 500 cycles de dégradation AST. Cette AME présente donc de meilleures caractéristiques cinétiques que l'AME fabriquée avec Pt/HGC-1. Une piste d'explication est sans doute apportée par le fait d'avoir des nanoparticules de Pt plus petites et mieux dispersées pour le catalyseur Pt/µC-1 que le catalyseur Pt/HGC-1. Au point de fonctionnement de 0,6 V, on relève une densité de courant délivrée de 1368 mA.cm^{-2}, ce qui représente une valeur près de 1,9 fois supérieure à la densité de courant donnée par l'AME avec le catalyseur Pt/HGC-1. Toutefois, on constate une chute drastique de la densité de courant au même point de fonctionnement au cycle 500 : on ne mesure plus que 95,3 mA.cm^{-2} à 0,6 V ce qui représente une diminution de 93 % par rapport à la valeur initiale. L'AME élaboré à partir du catalyseur Pt/µC-1 subit de plus les phénomènes de dégradation induits par les cycles AST sur l'ensemble des régions des courbes de polarisation. Bien que l'OCV soit conservé au cours des cycles et que les performances soient plus élevées au départ que pour l'AME Pt/HGC-1, les performances après 500 cycles de dégradation sont très mauvaises. En fin de cyclage, plus aucun courant n'est tiré de la couche active avec Pt/µC-1 : les sites actifs ne sont plus accessibles ou bien détruits.

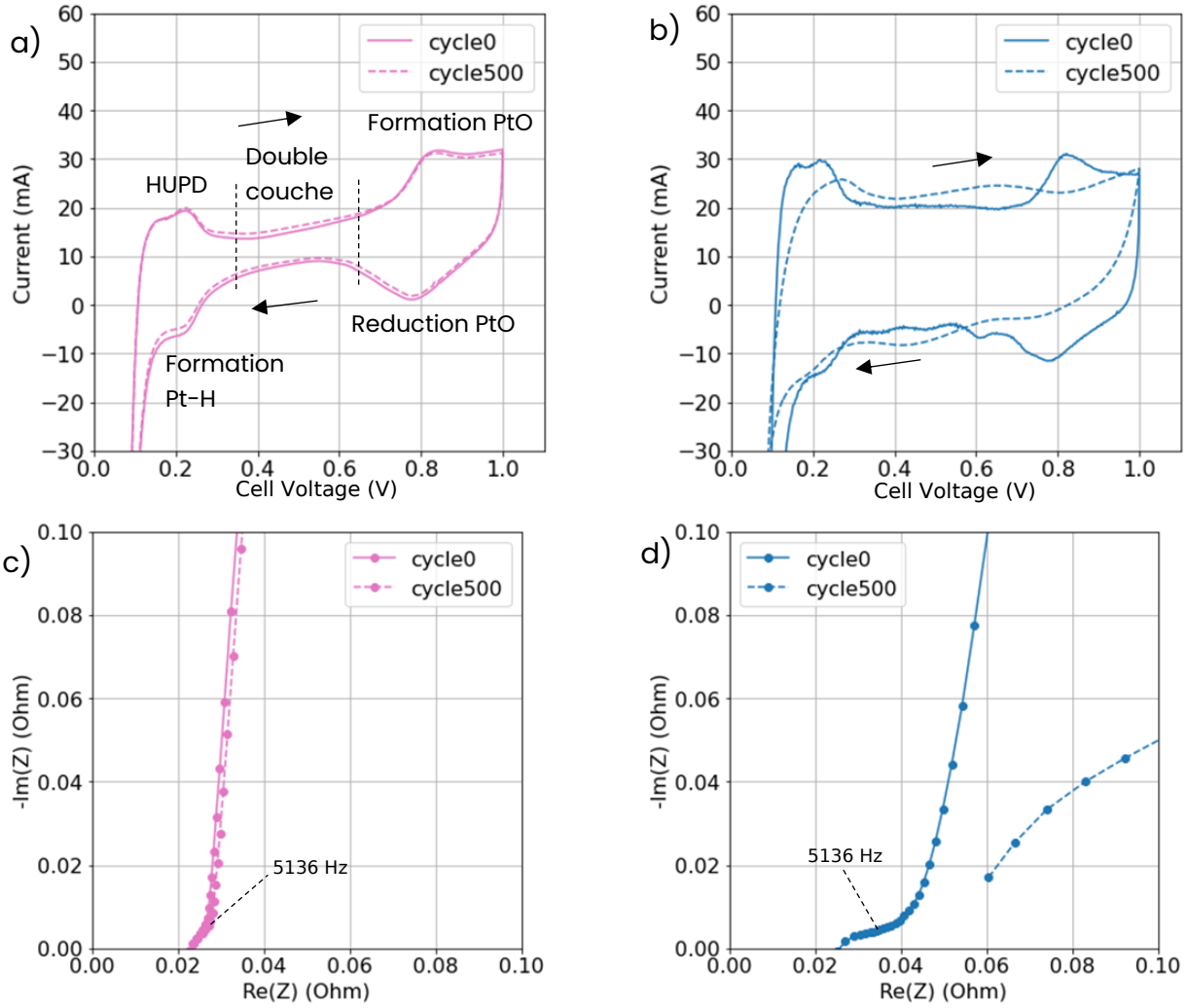


Figure 4.2. a) Voltampérométries cycliques avant dégradation (trait plein) et après 500 cycles de dégradation AST-C (trait pointillé) à 80 °C et 100 %HR sous H_2/N_2 à 100 mV.s^{-1} de l'AME composée avec a) Pt/HGC-1 et b) Pt/µC-1, Spectres d'impédance électrochimiques potentiostatiques à 0,4 V de 100 kHz à 500 mHz à 80 °C et 100 %HR sous H_2/N_2 avec une amplitude de 10 mV, avant et après 500 cycles de dégradation AST-C pour l'AME composée avec c) Pt/HGC-1 et d) Pt/µC-1. NB : Les données présentées sont des données brutes, sans correction réalisée au préalable.

Les voltamogrammes obtenus pour les AME avec les couches actives cathodiques contenant Pt/HGC-1 et Pt/µC-1 sont présentés figure 4.2-a et figure 4.2-b. Des voltampérométries cycliques avec une vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} sous H_2/N_2 à 80 °C et 100 %HR ont été réalisées avant et après cycles de dégradation pour chaque AME afin d'évaluer les caractéristiques structurales initiales des couches actives cathodiques.

Initialement, les voltampérométries présentent toutes la même allure de courbe :

- Aux potentiels compris entre 0,1 V < E < 0,4 V : le pic de désorption des protons est présent, plus ou moins marqué selon l'échantillon. Il s'agit du pic HUPD (« hydrogen underpotential deposition »), à partir duquel il est possible d'extraire les ECSA.
- Aux potentiels compris entre 0,4 V < E < 0,6 V : Il s'agit de la double couche capacitive interfaciale du carbone . Il est possible de remarquer que la couche capacitive du Pt/HGC-1 est plus faible avant dégradation, celle du Pt/µC-1 est la plus importante. L'épaisseur de cette double couche interfaciale est liée à l'architecture de surface et à la chimie de surface des

supports carbonés : pour de plus grandes surfaces spécifiques tel que le µC-1, les courants capacitifs mesurés sont donc plus élevés (et inversement pour le HGC-1 qui possède une surface spécifique faible).

- Aux potentiels compris entre 0,6 V < E < 1 V : Dans la zone des courants positifs, on observe pour les 3 échantillons le pic correspondant à l'oxydation du platine. De même pour les courants négatifs, le pic est lié à la réduction des oxydes de platine formés. Ce pic est intéressant car il permet d'apporter une information relative sur la taille des nanoparticules de Pt : plus le pic est décalé vers des hauts potentiels, plus la taille des nanoparticules de Pt est grande.

Par la suite, des voltampérométries cycliques ont été réalisées également après 500 cycles de dégradation pour chaque échantillon. Les résultats sont présentés dans la figure 4.2-a pour l'AME avec Pt/HGC-1 et dans la figure 4.2-b Pt/µC-1ci-dessus. Après dégradation induite par les AST, on remarque une évolution de l'allure des voltamogrammes, en particulier pour l'AME comprenant la couche active cathodique composée avec le catalyseur Pt/µC-1 :

- Une forte diminution de l'intensité du pic de désorption des protons (HUPD) est observable au cours des cyclages AST sur le voltampérogramme de l'AME avec Pt/µC-1. Cela suggère une baisse de l'ECSA, la surface électrochimique de la couche active cathodique « accessible » aux protons. Ce pic semble même décalé vers les plus hauts potentiels. Contrairement à l'AME Pt/µC-1, le voltampérogramme de l'AME pour Pt/HGC-1 démontre peu d'évolution après 500 cycles de dégradation AST. Le pic de désorption des protons ne varie presque pas au cours de la dégradation (très légère diminution de l'intensité observée pour le cycle 500). L'ECSA (et donc les sites actifs « visibles » aux protons) semble donc conservée.

- La double couche capacitive interfaciale du carbone semble relativement stable après les cycles de dégradation pour l'AME avec la couche active cathodique intégrant Pt/HGC-1, cela semble indiquer une bonne résistance du support carboné hautement graphitique face à la corrosion. A l'inverse, on note une augmentation de l'intensité de cette couche pour l'AME Pt/µC-1, avec l'apparition d'un épaulement marqué aux alentours de 0,65 V. Une légère hausse de la double couche capacitive interfaciale pourrait suggérer une augmentation de la surface du support carboné (et sans doute une amorce de dégradation de la structure du carbone). De même, l'épaulement pourrait traduire la présence de groupes oxygénés à la surface du carbone (par exemple quinone/hydroquinone, cf. chapitre 1).

- Pour l'AME Pt/HGC-1, aucun déplacement du pic de réduction des oxydes de platine n'est observable avant le cycle 500, ce qui montrerait une stabilisation de la taille des nanoparticules de platine. Il faut néanmoins rappeler que le Pt/HGC-1 comporte de gros agrégats et des chapelets de platine d'après les images STEM, ce qui pourrait expliquer leur longévité au cours des AST. L'AME Pt/µC-1 ne comporte plus de pics de réduction et d'oxydation du Pt/oxydes de Pt après 500 cycles de dégradation d'AST. Il semblerait que les réactions soient cinétiquement très ralenties ou que le Pt ne soit plus accessible aux protons. La structure de cette électrode semble avoir été drastiquement modifiée après dégradation.

La figure 4.3 ci-dessous récapitule l'évolution des ECSA pour les deux AME, extraites à partir des voltamogrammes de la figure 4.2 avant et après 500 cycles AST-C :

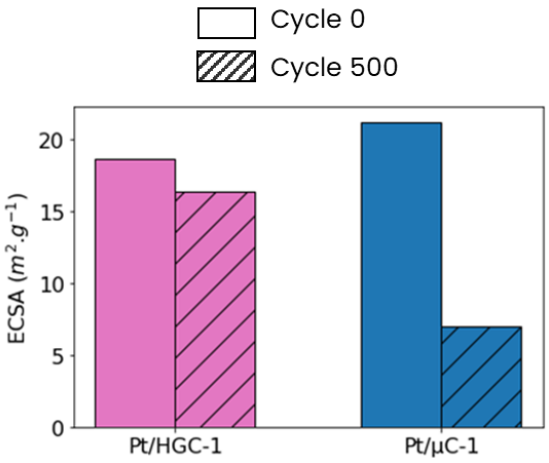


Figure 4.3. Extraction des ECSA avant test de dégradation AST et après 500 cycles de dégradation AST des AME fabriquées avec les catalyseurs Pt/HGC-1 et Pt/µC-1obtenues à partir des voltampérométries cycliques présentées à 80 °C et 100 %HR. NB : Les ECSA présentées ici n'ont pas été normalisées par le chargement en platine des électrodes, ce qui peut expliquer en parti une valeur plus faible que ce qui est attendu.

Initialement, l'AME avec la couche active cathodique comportant le catalyseur Pt/µC-1 possède l'ECSA la plus élevée : sa valeur modélisée est de 21,2 $m_{Pt}^2.g^{-1}$ (cohérent avec les voltampérométries cycliques de la figure 4.2). L'AME avec Pt/HGC-1 donne une ECSA plus faible, mesurée à 18,6 $m_{Pt}^2.g^{-1}$. Cette différence peut être expliquée par les propriétés structurelles des catalyseurs et la dispersion des nanoparticules de Pt sur les supports carbonés (cf. figure 4.1-a et figure 4.1-b). Après 500 cycles de dégradation AST-C, on observe une diminution de l'ECSA pour les deux échantillons, en particulier pour l'AME Pt/µC-1 où cette surface électrochimique s'effondre de plus de 67 %. A l'inverse, l'ECSA de l'AME avec Pt/HGC-1 n'enregistre une diminution que de 12 % et est assez bien conservée après 500 cycles de dégradation AST-C.

Des spectres d'impédances (PEIS) ont été réalisés avant et après test de dégradation AST à 0,4 V sous H_2/N_2 à 80 °C et 100 %HR pour évaluer les caractéristiques initiales des couches actives cathodiques, notamment les résistances aux interfaces et internes aux couches actives cathodiques. Les spectres obtenus sont présentés dans la figure 4.2-c pour l'AME Pt/HGC-1 et figure 4.2-d pour l'AME Pt/µC-1.

Avant test de dégradation, les échantillons présentent des spectres caractéristiques du mode « électrode bloquante ». En l'absence de réaction électrochimique ORR dans la couche active cathodique, on obtient des spectres avec une pente à 45 ° aux hautes fréquences, suivi d'une asymptote tendant vers l'infini aux basses fréquences. Les spectres d'impédance obtenus présentent des évolutions différentes :

- Pour la couche active à base de Pt/HGC-1, on note une quasi-absence d'évolution entre le cycle 0 et le cycle 500 de dégradation par AST sur les spectres d'impédance. Cela suggère que les AST ont peu impacté la structure (résistances internes et aux interfaces) de cette couche active.

- En revanche, l'effet de la dégradation par AST est très marqué pour la couche active conçue avec le catalyseur Pt/µC-1. Une augmentation des impédances (à basse fréquence) d'un facteur 100 est observable en comparaison avec les deux échantillons précédents. L'apparition d'une « boucle » aux hautes fréquences témoigne de l'apparition de phénomènes capacitifs : les interfaces au sein de la couche active ont subi de fortes dégradations. Cela indique

également l'apparition d'hétérogénéité dans la structure de l'électrode. La couche active ne suit plus le modèle de l'électrode bloquante ou à diffusion restreinte.

Il est possible d'évaluer et de modéliser les résistances hautes fréquences (HFR, « high frequency resistance ») des AME ainsi que les résistances protoniques (R_P) de chaque couche active cathodique en utilisant un modèle de ligne de transmission classique pour modéliser les spectres figure 4.2-c et figure 4.2-d. La résistance haute fréquence apporte une information sur les interfaces : transfert de charge rapide et contact électrique du système de mesure entier, y compris l'échantillon d'AME (fils, collecteur de courant, cellule différentielle, AME, etc). L'approximation faite est que la contribution majeure à cette HFR provient de la membrane PEM (isolant des électrons) si la conductivité électrique du système est négligeable. La résistance protonique permet de caractériser la résistance au cheminement des protons au sein de la couche active jusqu'au sites actifs et la résistance aux interfaces (ionomère, interface membrane et site actif), elle n'apporte donc pas les mêmes informations que l'ECSA. Cependant les deux informations sont complémentaires. Les résistances modélisées sont récapitulées dans le tableau 4.1 ci-dessous.

Tableau 4.1. Extraction des résistances haute fréquence HFR et protoniques R_P au cycle 0 et au cycle 500 des AST-C simulant la corrosion du carbone et les phases de « start-up/shut-down » pour les AME fabriqués avec les catalyseurs Pt/HGC-1 et Pt/µC-1 à partir des spectres potentiostatiques à 0,4 V présentés figure 4.1 à 80 °C et 100 %HR

	HFR (mΩ.cm²)		**R_P (mΩ.cm²)**	
	Cycle 0	***Cycle 500***	***Cycle 0***	***Cycle 500***
Pt/HGC-1	40,2	41,2	24,9	25,7
Pt/µC-1	47,6	N.A.	62,8	N.A.

Les HFR pour l'AME fabriqué avec le Pt/HGC-1 sont quasiment identiques au cours des dégradations imposées par les AST, bien qu'en légère hausse. En revanche, pour la résistance haute fréquence du Pt/µC-1, une forte augmentation est observée dès les mesures initiales au cycle 0, ainsi qu'après 500 cycles de dégradation AST. Les HFR et R_P de cet AME n'ont pas pu être modélisées car le spectre après 500 cycles de dégradation (figure 4.2-d) ne correspond plus aux hypothèses du modèle classique en ligne de transmission utilisé pour extraire ces valeurs. On peut néanmoins affirmer qu'elles divergent fortement par rapport aux HFR et R_P de l'AME Pt/HGC-1. Cela pourrait être dû à des hétérogénéités présentes à l'interface entre la membrane et la couche active cathodique, ainsi qu'à une forte augmentation de la résistance électrique de la couche active cathodique. La résistance protonique a pu être modélisée en revanche pour l'AME avec le catalyseur Pt/HGC-1. On obtient une légère augmentation de la résistance protonique entre le cycle 0 et le cycle 500 des AST, ce qui montre une petite détérioration de la circulation des protons au sein de la couche active, mais les valeurs restent très similaires. Si l'on compare les valeurs au cycle 0, l'AME fabriqué avec le catalyseur Pt/µC-1 présente une R_P plus de 2,5 fois plus élevée que l'AME Pt/HGC-1.

Pour résumer, deux AME avec différentes couches cathodiques ont été testés en cellule différentielle. Les deux couches cathodiques étudiées possèdent chacune un catalyseur de type Pt/C (chargé à 40 wt%Pt) mais avec un support carboné différent. Le support HGC-1 est très hautement graphitique et peu poreux, tandis que le support µC-1 est principalement amorphe et micro/mésoporeux. Les résultats électrochimiques ont révélé plusieurs caractéristiques de ces systèmes :

Une bonne durabilité de l'AME avec le Pt/HGC-1 est observée (bonne résistance et stabilité au cours des AST ciblant la corrosion du carbone), mais les performances sont assez faibles par rapport au

standard de la littérature. Une piste d'amélioration envisagée pour ce type de catalyseur est l'optimisation notamment de la formulation de l'encre catalytique : il faudrait utiliser par exemple un ratio I/C plus adapté à un carbone LSA (low surface area). De plus, le processus de synthèse pourrait être amélioré afin d'obtenir des nanoparticules de Pt sphériques pour tenter d'augmenter la surface active pour l'ORR. Cela permet également de confirmer que les surfaces graphitiques semblent plus résistantes face aux phénomènes de dégradation intervenant au cours des tests en cellule différentielle.

Les résultats expérimentaux obtenus pour l'AME avec le catalyseur Pt/µC-1 ont montré que les supports carbonés poreux permettaient d'obtenir une meilleure dispersion des nanoparticules à la surface (et dans les porosités) de ce type de carbone, à l'inverse d'un support graphitique. Ce type de catalyseur est par ailleurs plus facile à mettre en œuvre en encre catalytique et permet de facilement utiliser le procédé d'enduction pour fabriquer les couches actives. On obtient ainsi les meilleures performances initiales (avant dégradation par AST) que pour un AME similaire fabriqué avec un catalyseur avec support carboné graphitique. Bien que l'ECSA soit plus élevée pour l'AME Pt/µC-1, sa résistance protonique est supérieure à celle de l'AME avec Pt/HGC-1 : une hypothèse est que les sites actifs situés dans les porosités du carbone sont moins accessibles, ou de manière indirecte en comparaison avec l'AME Pt/HGC-1 où les sites actifs de Pt sont tous en surface du support carboné. En revanche, après dégradation, les performances de l'AME Pt/µC-1 sont fortement impactée par les AST ciblant la corrosion du carbone. Le support µC-1 étant un carbone hautement amorphe, sa structure est plus soumise à la corrosion qu'une structure graphitique.

Les supports carbonés poreux présentent donc un avantage certain pour les performances des catalyseurs et des couches actives cathodiques de PEMFC, de par les propriétés physico-chimiques et électrochimiques qu'ils présentent. Toutefois, des travaux de compréhension et d'optimisation/limitation des phénomènes de dégradation, notamment celui de la corrosion du carbone, sont nécessaires afin d'envisager une utilisation des supports carbonés poreux à une plus grande échelle.

4.1.2 Choix du ionomère pour la fabrication des couches actives cathodiques

L'ionomère est le deuxième principal composant d'électrode ou couche active de PEMFC. Sa nature et sa quantité participent à la détermination des propriétés physicochimique et électrochimique d'une électrode. Afin de déterminer le choix du ionomère pour la composition de nos encres et avoir un AME le plus durable possible, une courte étude sur l'impact de la structure du ionomère vis-à-vis de la durabilité par AST a été réalisée. Nous avons à notre disposition du Nafion® ou de l'Aquivion® qui sont deux ionomères commerciaux couramment utilisés dans la littérature : la longueur des chaînes pendantes est plus ou moins longues (et par conséquent leurs masses équivalentes sont différentes)[5]. Leurs structures respectives sont schématisées figure 4.4. Le Nafion® est plus souvent utilisé pour les conditions humides de fonctionnement tandis que l'Aquivion® est plus adapté pour application en condition sèche d'un système [5]. Deux AME sont étudiés ici, l'une des couches actives cathodiques est composée avec du Nafion®, l'autre avec de l'Aquivion®.

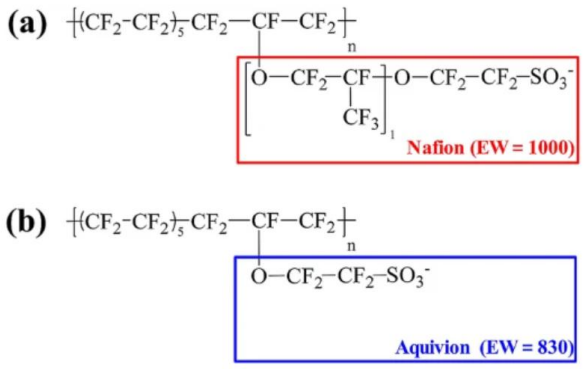


Figure 4.4. Schéma des structures chimiques du a) Nafion® (Chemours) et de b) l'Aquivion® (Solvay)

Dans le but de comparer dans les meilleures conditions ces deux AME, le choix a été fait de se baser sur les formulations d'encres optimales adaptées respectivement pour le Nafion® et l'Aquivion® [1], [6]. Ainsi, l'AME composée avec le Nafion® est formulée avec un ratio I/C de 1.1, tandis que l'AME fabriquée avec de l'Aquivion® s'est basée sur un I/C de 0.8 (issus des travaux de thèse de P. Toudret [6]). Les couches actives cathodiques intègrent le même catalyseur (utilisation du catalyseur Pt/C avec 50 wt%Pt TEC10E50E de chez TANAKA, donc avec des ionomères et des I/C différents). Les membranes PEM et les anodes sont identiques pour les deux AME, afin de rester dans des systèmes électrochimiques comparables. Le tableau 4.2 ci-dessous rappelle les caractéristiques des deux AME fabriqués :

Tableau 4.2. Résumé des valeurs des chargements des électrodes pour les AME fabriqués avec du Nafion® à I/C=1.1 et de l'Aquivion® à I/C=0.8

	Chargement cathode ($mg_{Pt}.cm^{-2}$)	**Chargement anode ($mg_{Pt}.cm^{-2}$)**
Aquivion I/C=0,8	0,172	0,155
Nafion I/C=1,1	0,176	0,155

La figure 4.5-a et la figure 4.5-b ci-dessous présentent les courbes de polarisation pour différents cycles d'AST-C pour les deux AME décrits ci-dessus :

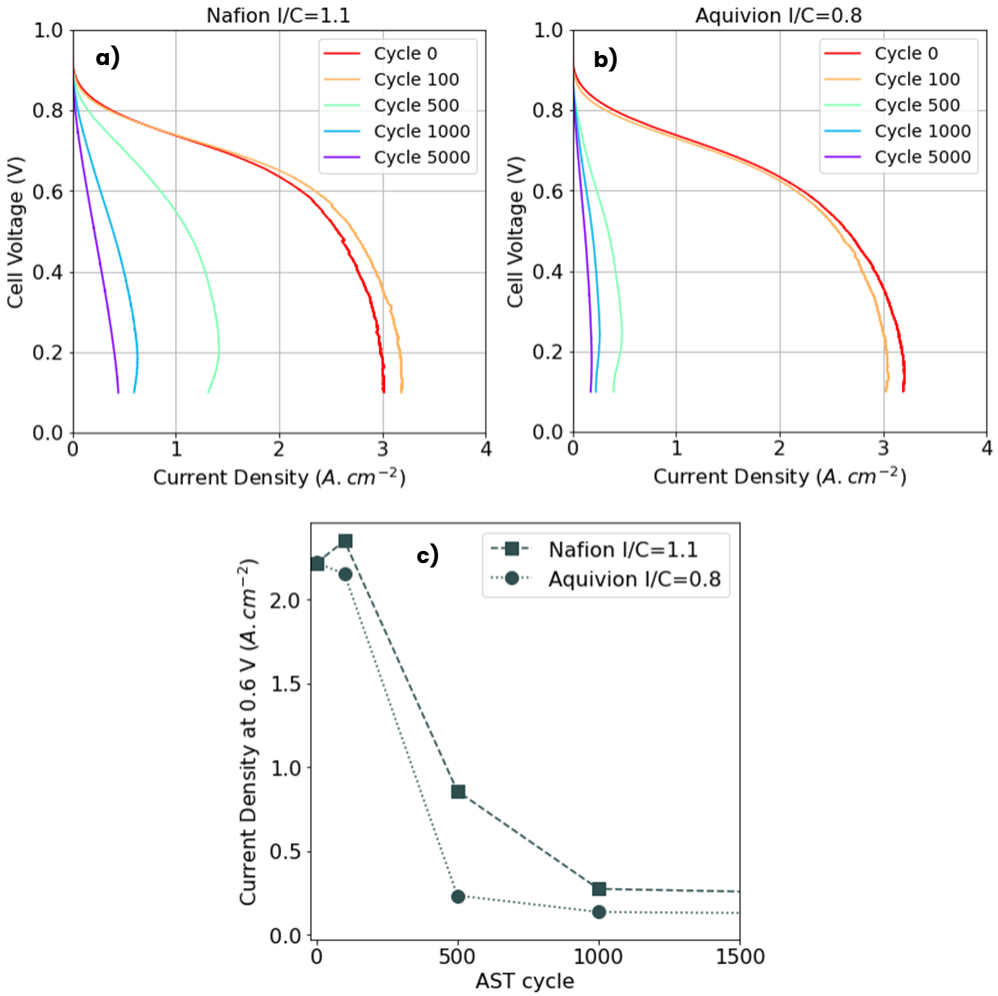


Figure 4.5. Evolution des courbes de polarisation du cycle 0 au cycle 5000 des AST-C simulant la corrosion du carbone et les phases « start-up/shut-down » à 80 °C et 100 %HR sous H_2/Air avec une vitesse de balayage de 10 mV.s^{-1}pour l'AME formulée a) avec du Nafion® à I/C=1,1, b) avec de l'Aquivion® à I/C=0,8, c) Evolution des densités de courant relevées au point de fonctionnement de 0.6 V pour les AME fabriquée avec du Nafion et de l'Aquivion durant les AST à 80 °C et 100 %HR sous H_2/Air avec une vitesse de balayage de 10 mV.s^{-1}

Les deux AME présentent des performances très similaires avant dégradations induites par les AST. Au cycle 100, on observe une légère diminution des performances de l'AME Aquivion® par rapport à ses performances initiales sur l'ensemble des régions de la courbe de polarisation, et une légère augmentation des performances pour l'AME Nafion®. Cela se traduit sur la figure 4.5-c, où les densités de courant au point de fonctionnement de 0,6 V à différents stades du cycle de dégradation AST sont relevées. Au-delà du cycle 500 des AST-C ciblant la corrosion du carbone, l'AME Nafion présente de meilleures performances que l'AME Aquivion, dont les performances diminuent de manière plus marquée sur toutes les gammes de densités de courant.

L'optimum de performance observé pour l'AME Nafion® au cycle 100 des AST ciblant la corrosion du support carboné de catalyseur peut être expliqué par plusieurs hypothèses. La corrosion du support carboné peut créer un matériau plus hydrophile et donc diminuer la résistance protonique : cela se traduirait alors par une augmentation de la densité de courant délivrée à 0,6 V, zone de chute ohmique où la résistance protonique a une influence. La chute de performance observée par la suite serait dûe à une corrosion du carbone exacerbée (traduit par une divergence sur les spectres potentiostatiques). Une autre option est que la corrosion du carbone libère l'accès à une plus grande surface de sites actifs

comme suggèrent les travaux de Lazaridis et al., mais les observations réalisées ne vont pas toutes dans ce sens [9].

Les figure 4.6-a et figure 4.6-b ci-dessous présentent les voltampérométries cycliques des deux AME relevées pour une vitesse de balayage de 100 $mV.s^{-1}$, ainsi que l'ECSA calculée à partir des aires des pics HUPD au cours des AST-C dans la figure 4.6-c.

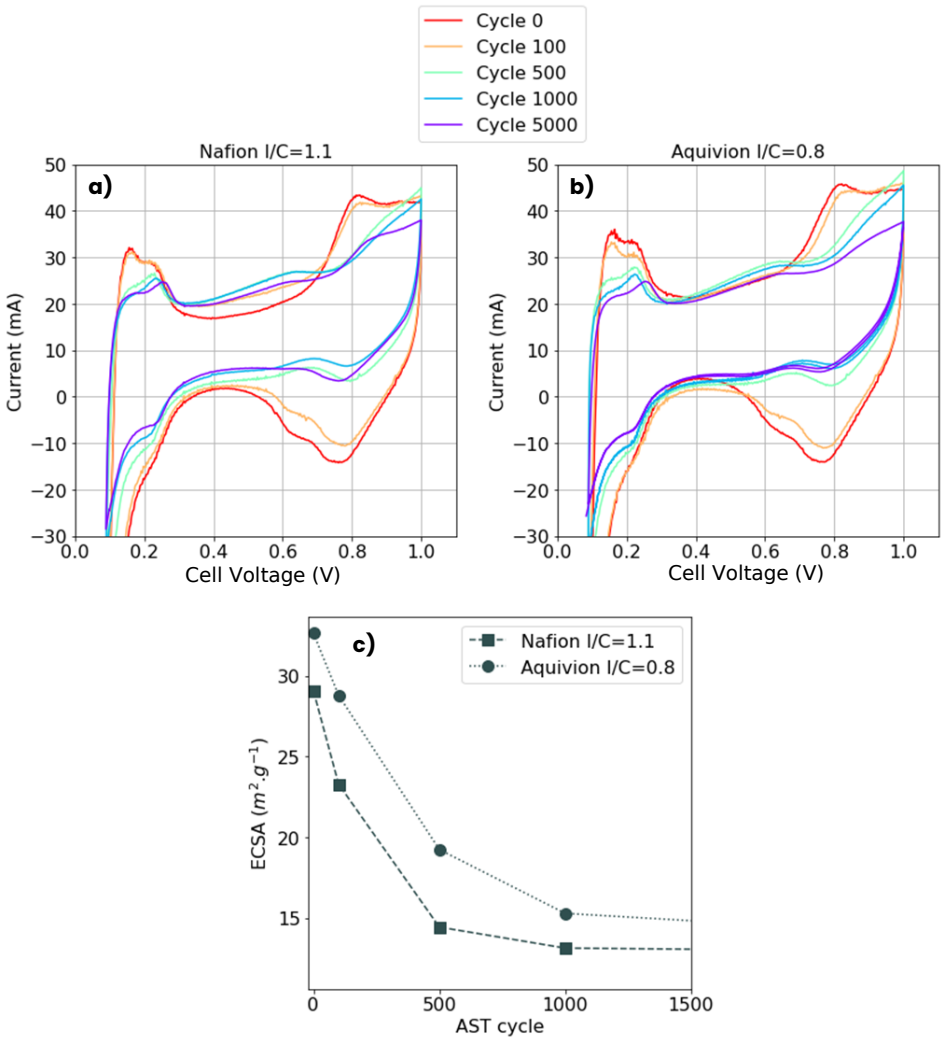


Figure 4.6. Evolution des voltampérométries cycliques du cycle 0 au cycle 5000 des AST simulant la corrosion du carbone et les phases « start-up/shut-down » à 80 °C et 100 %HR sous H_2/N_2 avec une vitesse de balayage de 100 $mV.s^{-1}$ pour l'AME formulé a) avec du Nafion à I/C=1,1, b) avec de l'Aquivion à I/C=0,8, c) Evolution des ECSA extraites des voltampérométries cycliques des AME fabriqués avec du Nafion et de l'Aquivion durant les AST à 80 °C et 100 %HR sous H_2/N_2 pour une vitesse de balayage de 100 $mV.s^{-1}$

Contrairement aux courbes de polarisation et densités de courant mesurées à 0,6 V, l'ECSA se dégrade rapidement dès les premiers cycles d'AST ciblant la corrosion du carbone. L'observation faite sur l'AME Nafion qui semblait présenter un optimum de performance au cycle 100 n'est pas retranscrite dans l'évolution de l'ECSA.

L'AME Aquivion® présente une ECSA supérieure par rapport à celle de l'AME Nafion®, du cycle 0 au cycle 5000 de dégradation. On observe des évolutions de dégradation similaires entre les AME Nafion® et Aquivion® selon la figure 4.6-c, cependant les phénomènes semblent plus exacerbés pour l'AME

Aquivion puisqu'on note une diminution de 64 % entre les cycles 0 et 5000 contre une diminution de 57 % pour l'AME Nafion®.

Au cours des cycles de dégradation, on note l'apparition autour de 0,65 V d'un épaulement pouvant être attribué aux groupes quinone/hydroquinone pour les deux AME figure 4.6-a et figure 4.6-b, témoin indirect de la corrosion du support carboné de catalyseur, ainsi que l'épaississement de la double couche capacitive interfaciale du carbone (l'AME Nafion® présente une augmentation du crossover d'hydrogène plus importante au cours des AST-C que l'AME Aquivion®, ce qui explique un décalage de l'ensemble des voltampérométries cycliques). On observe également un décalage des pics de réduction et d'oxydation des oxydes de platine pour les deux AME (l'hypothèse probable est qu'un mécanisme de grandissement des tailles des nanoparticules de Pt intervienne, ce qui implique un changement morphologique des sites actifs).

Les spectres d'impédance hors fonctionnement sous H_2/N_2 à 80 °C et 100 %HR à 0,4 V des AME Nafion® et Aquivion® sont présentés dans la figure 4.7 ci-dessous. Cela permet d'apporter des informations sur la structure des couches actives cathodiques ainsi que sur les résistances internes et aux interfaces qui entrent en jeu.

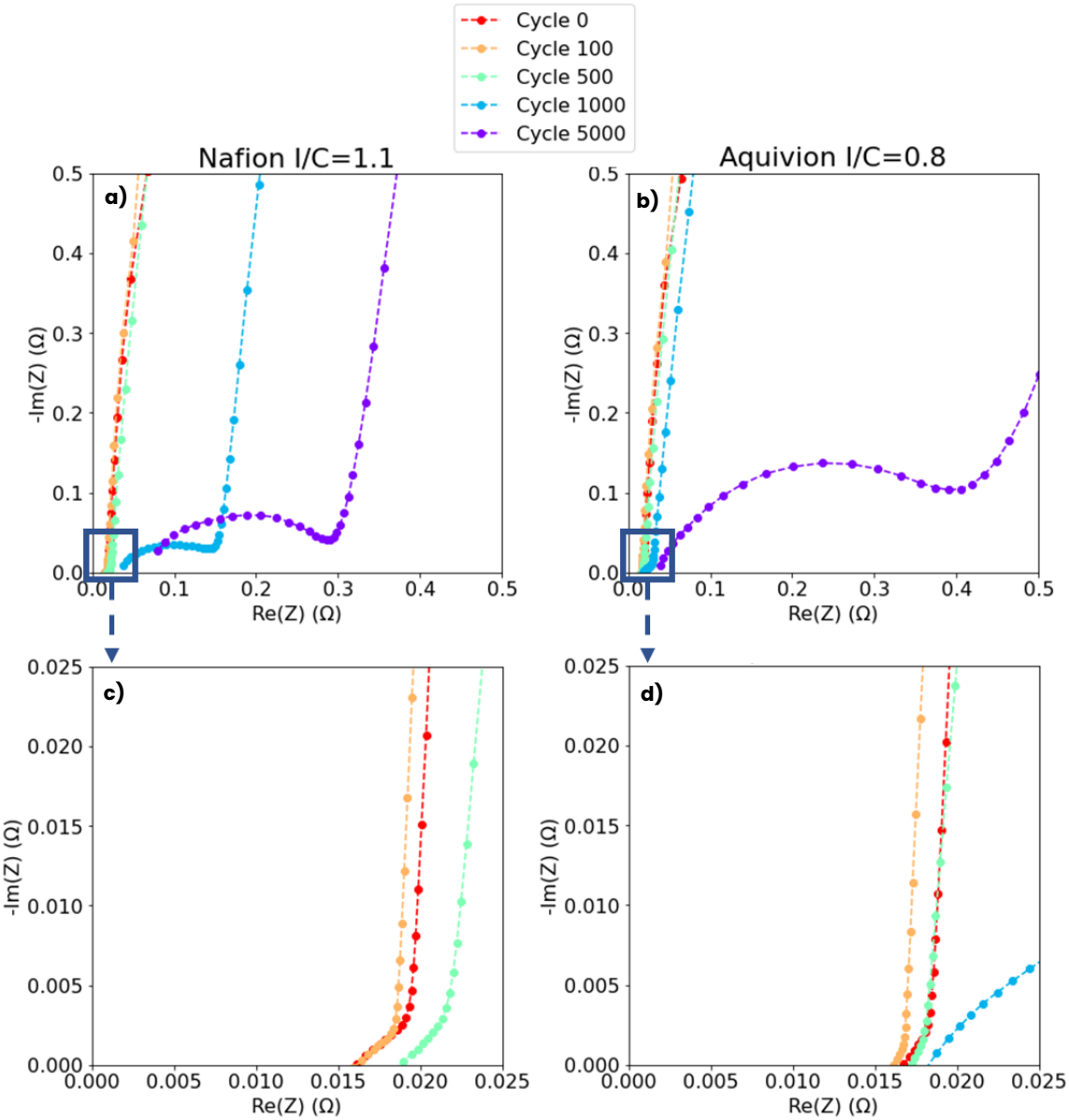


Figure 4.7. Evolution des spectres d'impédance potentiostatiques du cycle 0 au cycle 5000 des AST simulant la corrosion du carbone et les phases « start-up/shut-down » à 80 °C et 100 %HR sous H_2/N_2 de 100 kHz à 500 mHz pour une amplitude de 10 mV à 0,4 V pour l'AME formulée a) avec du Nafion à I/C=1.1, b) avec de l'Aquivion à I/C=0.8, c) Agrandissement de la figure 7-a, d) Agrandissement de la figure 4.7-b

La figure 4.7 présente des spectres classiques réalisés en mode électrode bloquante, avec une pente à 45 ° aux hautes fréquences, suivi d'une asymptote tendant vers l'infini aux basses fréquences. Il est donc possible de modéliser les HFR (résistance haute fréquence) et R_P (résistance protonique) pour chaque AME et cycles de dégradation AST-C, avec un modèle en ligne de transmission classique. L'ensemble de ces valeurs est récapitulé dans le tableau 4.3 ci -dessous.

Aux premiers cycles AST-C sur les figures 4.7-b et en particulier figure 4.7-d, on remarque que L'AME Aquivion® possède de plus courtes pentes à 45 ° (associées principalement à la diffusion des protons dans notre cas) que l'AME Nafion®, visible sur les figures 4.7-a et figure 4.7-c. Ces observations se retrouvent dans les valeurs du tableau 4.3, où la résistance protonique de l'aquivion est près de deux fois inférieure à celle de l'AME Nafion® au cycle 0. On améliore sensiblement la résistance HFR et protonique pour l'AME Aquivion® jusqu'au cycle 100 avant d'observer une augmentation plus forte de

ces dernières. Pour l'AME Nafion®, la résistance HFR ne varie pas durant les premiers cycles de dégradation, et on améliore sensiblement la résistance protonique jusqu'au cycle 100 également. Cette « optimum » apparent de résistance protonique peut faire écho à l'optimum de performance observé sur les courbes de polarisation pour l'AME Nafion®.

A partir du cycle 1000, les spectres d'impédance perdent leurs allures caractéristiques pour les deux AME : une « boucle » assimilée à un phénomène capacitif semble devenir prédominant aux hautes fréquences à partir de là. L'hypothèse selon laquelle la résistance électrique du système électrochimique n'est peut-être plus négligeable : le modèle en ligne de transmission classique n'est donc plus adéquat pour modéliser les résistances hautes fréquences et protoniques. En revanche, en regardant les figure 4.7-a et figure 4.7-b, il convient de dire que la structure de la couche active de l'AME Aquivion® semblent diverger plus fortement que celle de l'AME Nafion® au cycle 5000.

Tableau 4.3. Extraction des résistances haute fréquence HFR et protoniques R_P du cycle 0 au cycle 5000 des AST simulant la corrosion du carbone et les phases de « start-up/shut-down » pour les AME fabriqués avec du Nafion I/C=1.1 et de l'Aquivion I/C=0.8 à partir des spectres potentiostatiques à 0,4 V présentés à 80 °C et 100 %HR

	HFR (mΩ.cm²)		**R_P (mΩ.cm²)**	
	Nafion I/C=1.1	***Aquivion I/C=0.8***	***Nafion I/C=1.1***	***Aquivion I/C=0.8***
Cycle 0	29,2	30,3	17,2	8,9
Cycle 100	29,2	29,4	12,5	7,9
Cycle 500	34,0	31,2	15,8	21,2
Cycle 1000	-	-	-	-
Cycle 5000	-	-	-	-

Pour résumer, deux AME similaires ont été testés en durabilité par AST visant la corrosion du carbone, avec pour seul paramètre différenciant le type de ionomère et le ratio I/C. Le Nafion® est le ionomère de référence dans la littérature pour les applications PEMFC. L'aquivion® est un ionomère de plus en plus étudié et utilisé dans la littérature avec des chaînes latérales plus courtes que le Nafion®. L'Aquivion® est notamment utilisé pour des applications à faible humidité relative car ayant des propriétés de conduction des protons et de rétention de l'eau assez importantes.

Pour les deux AME, il est important de constater que les AST ont eu un fort impact sur les performances et durabilité finales des systèmes. Au cycle 5000, les performances sont quasiment similaires, cependant la vitesse de dégradation semble avoir été plus faible pour l'AME Nafion®. Dans la suite des études, le Nafion® sera retenu pour étudier la durabilité par AST visant la corrosion du carbone, pour trois raisons principales : il s'agit du matériau le mieux maitrisé au laboratoire, il semble moins retenir l'eau dans la couche active que l'Aquivion® (donc limite l'eau comme facteur de corrosion éventuel, rétention des hautes humidité relative[7]) et par la même occasion, limite les phénomènes de noyage lors des AST à 100 %HR qui ont été observés pour certains échantillons testés en cellule différentielle.

Afin d'avoir des résultats différenciants entre AME et comme le protocole d'AST semble endommager très fortement les couches actives, les cycles d'AST seront arrêtés au cycle 500 et non plus 5000. De plus, c'est au cycle 500 qu'on observe une nette évolution sur l'ensemble des indicateurs électrochimiques mesurés ou modélisés. Dans la suite du manuscrit, le cycle 0 sera référencé comme BoT (« begin of test ») et le cycle 500 sera appelé EoT (« end of test »).

Il peut être intéressant de remarquer que pour d'autres catalyseurs, l'Aquivion® pourrait être plus adapté pour limiter les dégradations induites par ce protocole d'AST. Carraba et al. ont montré que pour un support carboné de type Vulcan, l'Aquivion® permettait de conserver de meilleures performances, bien que les indicateurs électrochimiques montraient une corrosion plus avancée [8]. Cela met également en avant qu'il n'existe pas un paramètre électrochimique unique à suivre pendant la dégradation, cela suggère aussi qu'il existe des éléments de compréhension manquants.

4.1.3 Impact de la formulation de l'encre catalytique : choix d'un I/C optimal

Une première étude paramétrique a portée sur l'optimisation de l'un des paramètres majeurs de la formulation d'une encre catalytique : le ratio I/C. C'est un ratio déterminant pour les performances d'un AME. En trop faible quantité, l'ionomère n'assure pas une bonne conduction protonique dans les couches actives et cela peut également entraîner une mauvaise cohésion au sein de l'électrode (trous, craquelures, etc.). A l'inverse, une trop grande quantité d'ionomère peut mener à une mauvaise percolation des particules de carbone du catalyseur (et donc à une réduction de la conductivité électrique), à un blocage des gaz et un endiguement du transport de matière (produits et réactifs) dans la couche active. L'objectif est de trouver un I/C « idéal » pour pouvoir comparer l'ensemble de nos systèmes et ainsi, avoir une formulation d'encre équivalente pour chaque couche active cathodique (en modifiant uniquement le type de catalyseur). L'optimum « idéal » de I/C que nous cherchons à définir sera pour une plage de conditions de fonctionnement à 100 %HR et une température de cellule à 80 °C (cet optimum peut être dépendant des conditions de fonctionnement du système).

Dans notre cas, nous nous sommes basées sur les recherches menées durant les années précédentes au laboratoire. Ces travaux se sont principalement concentrés sur les catalyseurs à base de carbones Vulcan®, TANAKA-E (abrégé TKK-E) et TKK-EA. Ce sont des noirs de carbone assez répandus dans la littérature qui possèdent des porosités intrinsèques et des degrés de graphitisation variables, bien que les particules de carbone primaires (et chapelets de particules de carbone) soient similaires. Pour le procédé de fabrication des AME par enduction et pressage à chaud que nous utilisons communément au laboratoire, il a été montré que l'optimum du ratio I/C pour le 50 wt%Pt/Vulcan est autour de 0,7 tandis que le 50 wt%Pt/TKK-E et 50 wt%Pt/TKK-EA présentent des I/C optimums entre 1 et 1,2 [1], [6]. Ces variations d'optimum à conditions de fonctionnement similaires sont expliquées par les différentes surfaces spécifiques des supports carbonés de catalyseurs ainsi que les différentes propriétés physico-chimiques de surface des catalyseurs.

Les travaux de thèse se sont donc basés sur les formulations d'encres utilisées et optimisées au laboratoire, ce qui a permis un gain de temps et une économie de matériaux conséquente. Pour des noirs de carbone de type Ketjen Black (semblable au MC-1 et TKK-E), le I/C optimal déterminé est de 1,1. Toutefois, certains carbones présentés dans le chapitre précédent possèdent des propriétés structurales et physico-chimiques très différentes par rapport au TKK-E utilisé en routine au laboratoire. Cette courte étude paramétrique a pour visée de :

- Vérifier/déterminer quel est l'optimum de I/C pour un support carboné de catalyseur présentant des caractéristiques originales et différenciantes par rapport aux supports carbonés couramment utilisé au laboratoire.
- Fixer un I/C et un processus de fabrication de l'encre catalytique jusqu'à l'AME pour avoir des systèmes électrochimiques les plus comparables possibles pour les tests de durabilité, avec les limitations associées si besoin.

Dans cet objectif-là, nous avons choisi d'effectuer cette étude paramétrique avec le support carboné « MC-3 » car ce dernier dispose des propriétés les plus atypiques par rapport aux supports rencontrés habituellement au laboratoire et dans la littérature (cf. chapitre précédent). L'ensemble de ces caractéristiques intrinsèques est récapitulé dans le chapitre 2. Pour résumer, les principales différences du MC-3 avec le TKK-E se situent au niveau de la porosité interne du carbone, de sa surface développée, de sa granulométrie ainsi que de sa chimie de surface. Le MC-3 possède une surface BET de 1833 ± 7 $m^2.g^{-1}$ ce qui est 2,3 fois plus élevée que pour le TKK-E. Le volume adsorbé provenant des mésoporosités du MC-3 est également 4,6 fois plus important que celui présent pour le carbone TKK-E, ajouté au fait que le diamètre des porosités moyen est de 8 nm contre 4 nm pour le TKK-E.

En amont de l'étude, une synthèse polyol à partir du MC-3 a été réalisée afin de produire un catalyseur de type Pt/C avec une cible en chargement à 40 wt%Pt. Il sera appelé dans l'étude Pt/MC-3.

Afin de déterminer l'optimum I/C pour le Pt/MC-3, trois encres avec différents taux d'ionomère ont été formulées à partir de ce dernier. Afin d'avoir des systèmes comparables, le ratio H_2O/Alcool cible de l'ensemble des encres est fixé à 3. De même, l'extrait sec cible de chaque encre est fixé à 10 %. L'ensemble des encres est ensuite dispersé dans des flacons contenant des billes de ZrO_2 à l'aide d'un agitateur à rouleaux pendant 7 jours. La fabrication des AME s'est faite par méthode d'enduction sur substrat de PTFE aplani sur une plaque chauffée à 60 °C et séchée à cette même température pendant 2 min. La fin du séchage s'est déroulée à température ambiante pendant 1 h. Le chargement des électrodes fabriquées cible est de 0,16 $mg_{Pt}.cm^{-2}$. Pour obtenir les AME finaux, les électrodes cathodiques avec les différents I/C sont pressées à chaud sur une membrane type PEM et une électrode anodique de référence (ces deux derniers composants sont similaires entre échantillons, de façon à évaluer l'influence du I/C sur la durabilité et les performances uniquement). La figure 4.8 schématise les procédés de fabrication de l'encre catalytique et de la fabrication de l'AME.

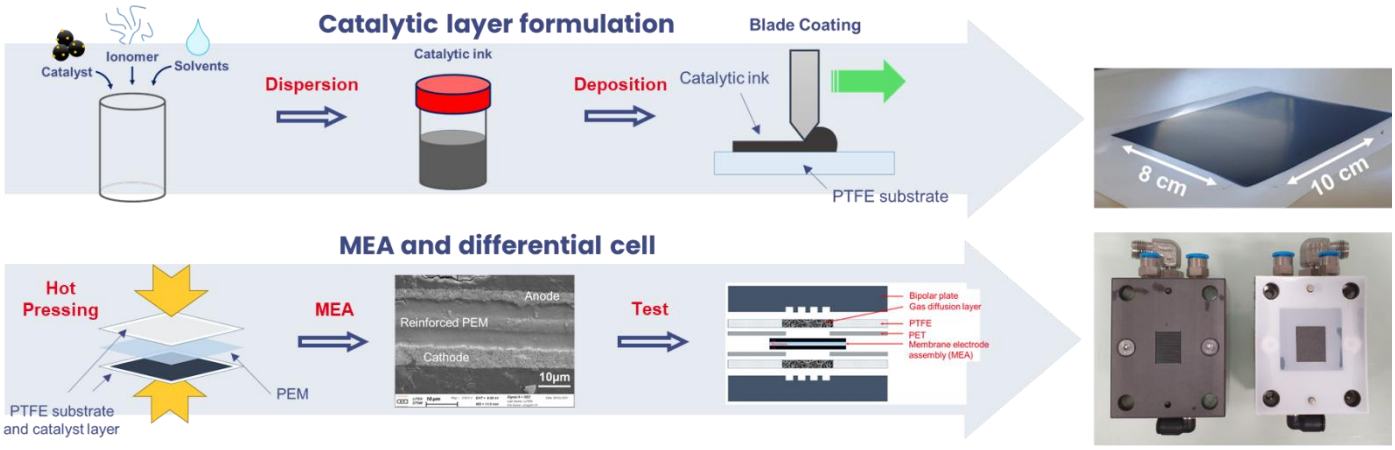


Figure 4.8. Rappel du procédé de formulation d'une encre catalytique et du procédé de fabrication d'un AME pour test électrochimique en cellule différentielle

Les 3 AME fabriqués sont testés dans une cellule différentielle de 1,8 cm^2 avec des GDL 22BB et un jeu de cale pour assurer une compression à 80 % (qui permet également d'assurer l'étanchéité des gaz). Chaque AME passe ensuite par un protocole de conditionnement identique afin d'activer les performances électrochimiques de chaque cellule. Des mesures électrochimiques sont réalisées avant les tests accélérés de dégradation simulant la corrosion du carbone (stade appelé BoT pour « Begin of test ») et au bout de 500 cycles de balayage en potentiel entre 1,0 V et 1,5 V (stade de dégradation

avancé appelé EoT pour « End of test » correspondant au cycle 500 des AST-C). La cellule différentielle opère à 80 °C, 1.5 bars^{abs} et 100 %HR (fonctionnement en sur-stœchiométrie) côté cathode et anode pendant les AST. En fonction du type de mesure réalisée, la cathode est alimentée sous air ou azote, l'anode est en permanence alimentée sous hydrogène.

La figure 4.9 présentent les résultats des courbes de polarisation, des voltampérométries cycliques et des spectres d'impédances potentiostatiques pour chaque AME.

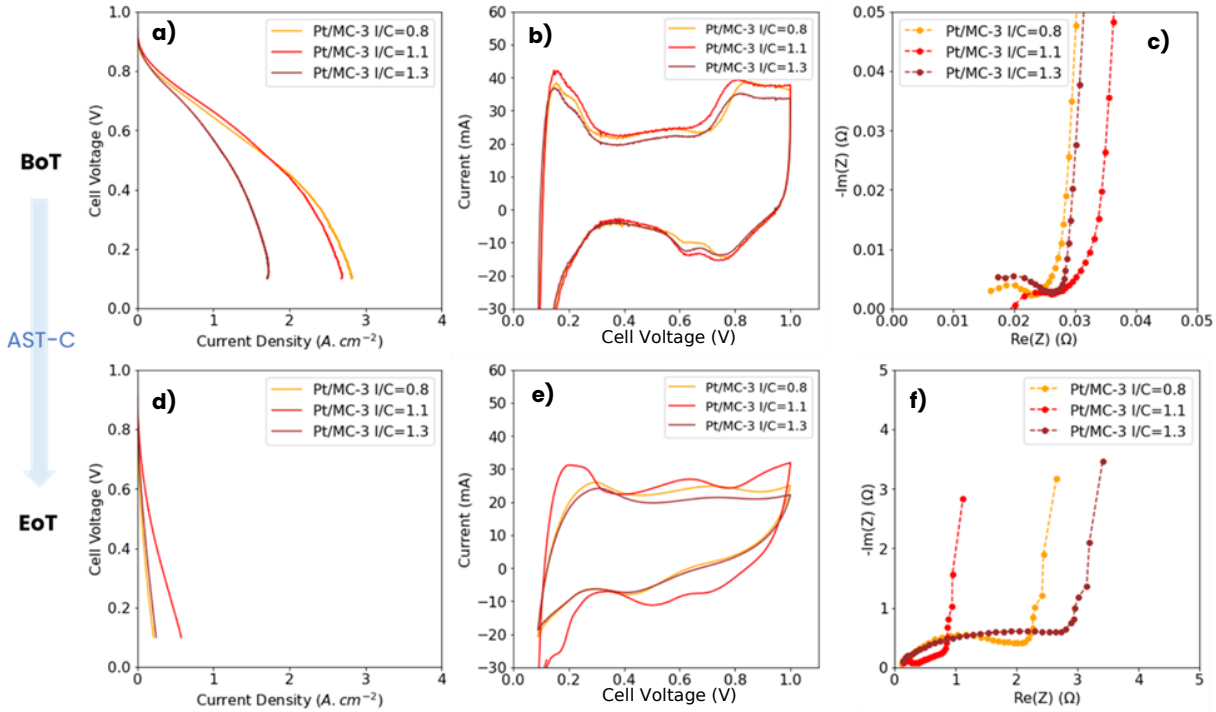


Figure 4.9. Courbes de polarisation à 80 °C et 100 %HR sous H_2/Air avec une vitesse de balayage de 10 mV.s^{-1} a) avant dégradation (BoT, « begin of test » b) et d) après dégradation (EoT, « end of test »), Voltampérométries cycliques à 80 °C et 100 %HR sous H_2/N_2 à 100 mV.s^{-1} b) en BoT et e) EoT, Spectres d'impédance électrochimique potentiostatiques à 0,4 V de 100 kHz à 500 mHz BoT à 80 °C et 100 %HR sous H_2/N_2 avec une amplitude de 10 mV en c) BoT et f) EoT, pour le catalyseur Pt/MC-3

Les courbes de polarisation décrivent les performances du système dans les conditions de fonctionnement sous H_2/Air à 80 °C, 100 %HR et à 1,5 bars^{abs}. La figure 4.9-a présente ces courbes pour les 3 AME en stade BoT (avant test de dégradation). On remarque que les 3 échantillons présentent des allures caractéristiques de courbe de polarisation (3 domaines de limitation distincts à faible, moyenne et haute densité de courant). Les AME avec un I/C de 0,8 et de 1,1 se démarquent particulièrement et présentent des allures similaires, à l'inverse de l'AME composé avec le I/C de 1,3 qui montre des performances plus faibles sur l'ensemble de la plage de potentiel balayée (en particulier à moyenne et haute densité de courant). La figure 4.10-a récapitule les densités de courant au point de fonctionnement à 0,6 V : l'AME composée avec le I/C de 1,1 produit une densité de courant de 1,3 A.cm^{-2}, ce qui est légèrement supérieur à l'AME avec un I/C de 0,8. En revanche, on peut remarquer que cette tendance s'inverse pour de plus hautes densités de courant, où l'AME avec le I/C de 0.8 démontre une meilleure densité de courant que l'AME avec un I/C de 1,1.

La figure 4.9-d affiche les courbes de polarisation après AST ciblant la corrosion du carbone. On observe en stade EoT une baisse drastique des performances pour les mêmes conditions de fonctionnement qu'au stade BoT. Bien que la dégradation ait eu un sévère impact sur les densités de courant produites,

l'AME composé avec le I/C de 1,1 donne une densité de courant de 0,1 A.cm^{-2} en EoT au point de fonctionnement de 0.6 V, ce qui correspond à une perte de 92 % par rapport au stade BoT. Quant aux AME avec un I/C de 0,8 et de 1,3, ils présentent des pertes de densité de courant entre les stades BoT et EoT de 97 % et 94 % respectivement à 0,6 V.

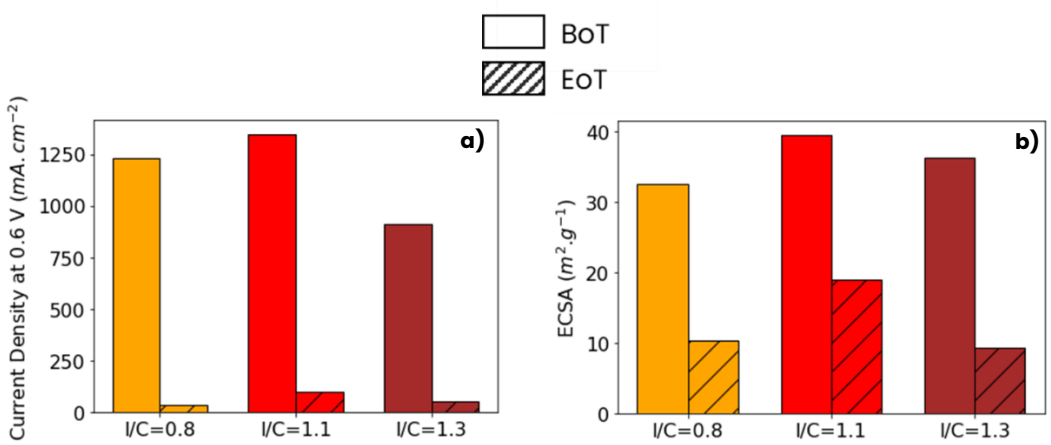


Figure 4.10. a) Extraction des densités de courant relevées au point de fonctionnement à 0.6 V en BoT (avant test de dégradation) et EoT (après test de dégradation) des AME fabriqués avec Pt/MC-3 pour différents I/C à partir des courbes de polarisation à 80 °C et 100 %HR, b) Extraction des ECSA en BoT (avant test de dégradation) et EoT (après test de dégradation) des AME fabriqués avec Pt/MC-3 pour différents I/C obtenues à partir des voltampérométries cycliques à 80 °C et 100 %HR

Les voltampérométries cycliques ont été réalisées sous H_2/N_2 à 80 °C dans les mêmes conditions de fonctionnement que les courbes de polarisation. Ce mode de mesure permet de caractériser la structure de la couche active cathodique et de déterminer l'ECSA (à partir du pic HUPD, normalement ces mesures sont réalisées à 30 °C). La figure 4.9-b rend compte de ces mesures au stade BoT. Pour les potentiels inférieurs à 0,4V, on observe la présence d'un pic HUPD plus ou moins intense pour les différents AME. De même, on observe les pics d'oxydation (I>0) et réduction (I<0) des oxydes surfaciques formés de Pt pour les potentiels supérieurs à 0,7 V. On peut remarquer d'ailleurs un léger décalage vers les hauts potentiels dans le pic d'oxydation du Pt pour l'AME composée avec le I/C à 0,8, phénomène qui n'est pas observé pour les deux autres AME. A partir du pic « HUPD », il est possible d'extraire l'ECSA (cf. formule en partie expérimentale). Les valeurs de ces surfaces électrochimiques sont répertoriées dans la figure 4.10-b. Il est possible de constater un optimum de surface électrochimique accessible aux protons pour l'AME formulé à I/C de 1,1, qui présente une ECSA de 39,6 $m^2_{Pt}.g^{-1}$.

La figure 4.9-e montre les voltampérométries cycliques pour le stade EoT. Il est possible de noter une évolution importante dans l'allure globale des voltamogrammes après dégradation. L'AME composé avec le I/C de 1.1 présente encore un pic HUPD mais d'intensité plus faible comparé au stade BoT. Au contraire, les deux autres AME ne présentent quasiment plus ce pic caractéristique de désorption des protons (il est d'intensité très faible et est décalé vers les plus hauts potentiels), ce qui signifie que les AST-C ont impacté la surface de Pt électrochimiquement « visibles » par les protons. Ces observations se reflètent au travers de la figure 4.10-b également, où l'ECSA calculée est en nette diminution pour l'ensemble des AME, en particulier pour les AME avec le I/C à 0,8 et 1,3. Cela conduit à une baisse globale de l'ECSA de 52 % pour le I/C de 1,1, suivi d'une baisse de 68 % pour le I/C à 0,8 et enfin de 74 % pour le I/C à 1,3 entre les stades BoT et EoT. Si l'on revient sur la figure 4.9-e, on peut noter une nette augmentation de l'intensité de la double couche capacitive du carbone aux potentiels intermédiaires (entre 0,4 V et 0,7 V, pas de contribution du Pt dans cet intervalle). De plus, l'AME avec

le I/C de 1,1 présente un épaulement important dans cette zone de potentiel, ce qui est souvent attribué dans la littérature aux groupes quinone/hydroquinone et groupes oxydes présents à la surface du carbone [9]. Cela peut témoigner d'une oxydation plus importante en comparaison avec les deux autres AME qui présentent également cet épaulement mais en intensité moins élevée. Les pics d'oxydation et réduction du Pt ou des oxydes de Pt sont fortement annihilés pour l'ensemble des AME.

La figure 4.9-c présente les spectres d'impédance potentiostatique relevés en mode « électrode bloquante » à 0,4 V entre 100 kHz et 500 mHz sur un potentiel où il n'y a pas de contribution majeure due au Pt présent sur le catalyseur Pt/MC-3. En l'absence de réaction électrochimique, ce mode de mesure permet de caractériser les résistances aux interfaces et au sein de la couche active cathodique. L'ensemble des spectres présente une allure caractéristique d'électrode bloquante, à savoir une pente à 45 ° coupant l'axe des abscisses (traduisant les phénomènes rapides, de transfert de charge et de diffusion) aux hautes fréquences suivies d'une asymptote tendant vers l'infini aux basses fréquences traduisant le blocage des réactions électrochimiques. Toutefois, on peut noter la présence non-caractéristique d'une « boucle » aux très hautes fréquences. Ce phénomène semble aléatoire et non reproductible d'une AME à une autre sans raison valable. Comme le contour limite du potentiostat utilisé est fixé à 3 kHz, nous supposons que ces phénomènes sont en parti liés à nos équipements et ne reflètent pas un phénomène physique réel. Outre l'allure de ces spectres qui peut donner quelques informations comparatives entre échantillons, il est nécessaire de modéliser ces données afin de pouvoir statuer sur les résistances hautes fréquences (HFR) et protoniques (R_P) de ces différentes couches actives. L'ensemble de ces résistances extraites (méthodes détaillées en partie expérimentale) est résumé dans le tableau 4.4.

Tableau 4.4. Extraction des résistances haute fréquence HFR et protoniques R_P en BoT (avant test de dégradation) et EoT (après test de dégradation) des AME fabriqués avec Pt/MC-3 pour différents I/C à partir des spectres potentiostatiques à 0,4 V à 80 °C et 100 %HR

	HFR (mΩ.cm²)		**R_P (mΩ.cm²)**	
	BoT	***EoT***	***BoT***	***EoT***
I/C = 0,8	38,6	-	23,9	-
I/C = 1,1	43,6	-	44,0	-
I/C = 1,3	42,8	-	25,2	-

Les résistances HFR pour l'ensemble des AME sont du même ordre de grandeur avant test de dégradation (au stade BoT), soit environ 40 mΩ.cm². La modélisation en EoT (après dégradation, au stade « end of test ») des AME n'a pas pu être réalisée, car les spectres d'impédance ne suivent plus le modèle en transmission classique (utilisé en BoT). Pour les résistances protoniques, on peut remarquer que les AME avec un I/C de 0,8 et de 1,3 affichent des R_P inférieures à celle de l'AME avec un I/C de 1,1 (près de 1,8 fois inférieur). De la même manière que pour les HFR au stade EoT, les R_P n'ont pas pu être modélisées avec le modèle classique utilisé en BoT. Cependant, il est possible de noter sur la figure 4.9-f que l'AME avec le I/C de 1,1 semble présenter des phénomènes moins résistifs après dégradation que les AME avec un I/C de 0,8 et 1,3. Les analyses pour évaluer la résistance au transport de masse, notamment la résistance à la diffusion de l'oxygène dans l'électrode n'ont pas pu être réalisées à cause d'une panne du débitmètre de l'oxygène sur le banc d'essai.

De manière globale, les AST-C ciblant la corrosion du carbone semblent provoquer des dégradations majeures au sein de l'ensemble des couches actives cathodiques fabriquées lors de leur

fonctionnement à 80 °C et 100 %HR, comme cela est visible sur la figure 4.9-f. L'AME qui subit le moins cette corrosion du carbone est l'AME formulé avec le I/C de 1,1. Les dégradations ont plus fortement impacté les AME avec un I/C de 0,8 et 1,3, ce qui peut suggérer qu'un mauvais paramétrage du I/C peut entraîner une chute prématurée des performances de l'AME. Ce phénomène semble plus exacerbé lorsque le I/C est trop élevé en particulier.

L'ensemble de ces résultats semble montrer que l'AME avec le I/C de 1,1 est l'optimum de formulation pour le catalyseur Pt/MC-3 pour le processus de fabrication choisit (encre, enduction et pressage à chaud) et les conditions d'analyses fixées (conditions de fonctionnement et AST). Cet optimum rejoint donc les valeurs de I/C déterminées au laboratoire pour les autres catalyseurs avec supports carbonés de type TKK-E. Cet optimum sera donc retenu pour l'ensemble des études qui suivront sur les différents supports carbonés mésoporeux, afin d'avoir des formulations d'encres équivalentes et des paramètres de processus de fabrication d'AME équivalents également. De plus, cela nous permet de conserver un processus de fabrication qui est maîtrisé.

Il est important de souligner que cet optimum de I/C pris à 1,1 est un compromis pour l'ensemble des catalyseurs à supports carbonés mésoporeux et n'est pas une valeur « absolue ». Le processus de fabrication, notamment de l'encre catalytique, semble jouer un rôle majeur sur cet optimum et donc à fortiori, la durabilité et les performances du système final. On peut par exemple citer les travaux de Daimon et al. [10], qui travaillent avec un ratio de I/C plus bas pour un support carboné de catalyseur équivalent au support carboné MC-3 avec un procédé de fabrication des AME différents et qui obtiennent des performances initiales plus élevées par rapport à nos essais.

4.1.4 Impact du type de GDL sur la durabilité

L'objectif de cette étude est d'étudier l'impact du choix de GDL sur les performances des couches actives face aux AST-C. Les couches de diffusion gazeuse (GDL, souvent composées de matériaux carbonés) sont soumises à divers mécanismes de dégradation pendant le fonctionnement d'une pile. Les principaux sont l'oxydation chimique, la corrosion électrochimique, la dégradation mécanique, l'érosion et les cycles gel/dégel de la pile [11].

L'oxydation chimique, en particulier, est favorisée par la formation de peroxyde d'hydrogène à l'anode et/ou à la cathode. Ce composé réactif accélère la corrosion du carbone de la GDL, qui peut s'oxyder en CO_2. Cette réaction s'accompagne également d'une perte de PTFE ce qui conduit à la diminution du caractère hydrophobe des GDL, et donc leur capacité à évacuer efficacement l'eau [12]. La combinaison de la perte de PTFE et de la corrosion conduit ainsi à une altération progressive des performances de la GDL. En fonctionnement normal, l'oxydation lente du carbone est souvent négligée, car sa cinétique est faible. Cependant, lors de conditions plus sévères, comme les phases de « démarrage et d'arrêt » (ou « start-up/shut-down »), cette corrosion peut devenir significative et accélérer la dégradation de la couche de diffusion gazeuse [13].

Les GDL de référence utilisées pour les travaux de thèse sont des GDL Sigracet 22BB. Pour réaliser le test de recherche d'erreur, les GDL 22BB sont changées par des GDL Freudenberg H15C14, côté anode et cathode. Les taux de compression sont identiques pour les AME assemblés avec les GDL 22BB et les GDL H15C14, soit 20 % par rapport à leurs épaisseurs initiales (adaptation de l'épaisseur du jeu de cales en PET pour l'assemblage en cellule différentielle car la 22BB est plus épaisse que la H15C14 : 175µm pour 22BB et 150µm pour H15C14). Les deux échantillons passés en cellule différentielle possèdent

donc des paires de GDL différentes, en revanche les AME utilisés sont identiques et proviennent du même lot de fabrication (même procédé de transfert, chargement cathode/anode similaire, etc).

La figure 4.11 montre l'ensemble des caractérisations électrochimiques réalisées sur ces deux échantillons, avant et après tests de dégradations accélérés de type AST-C.

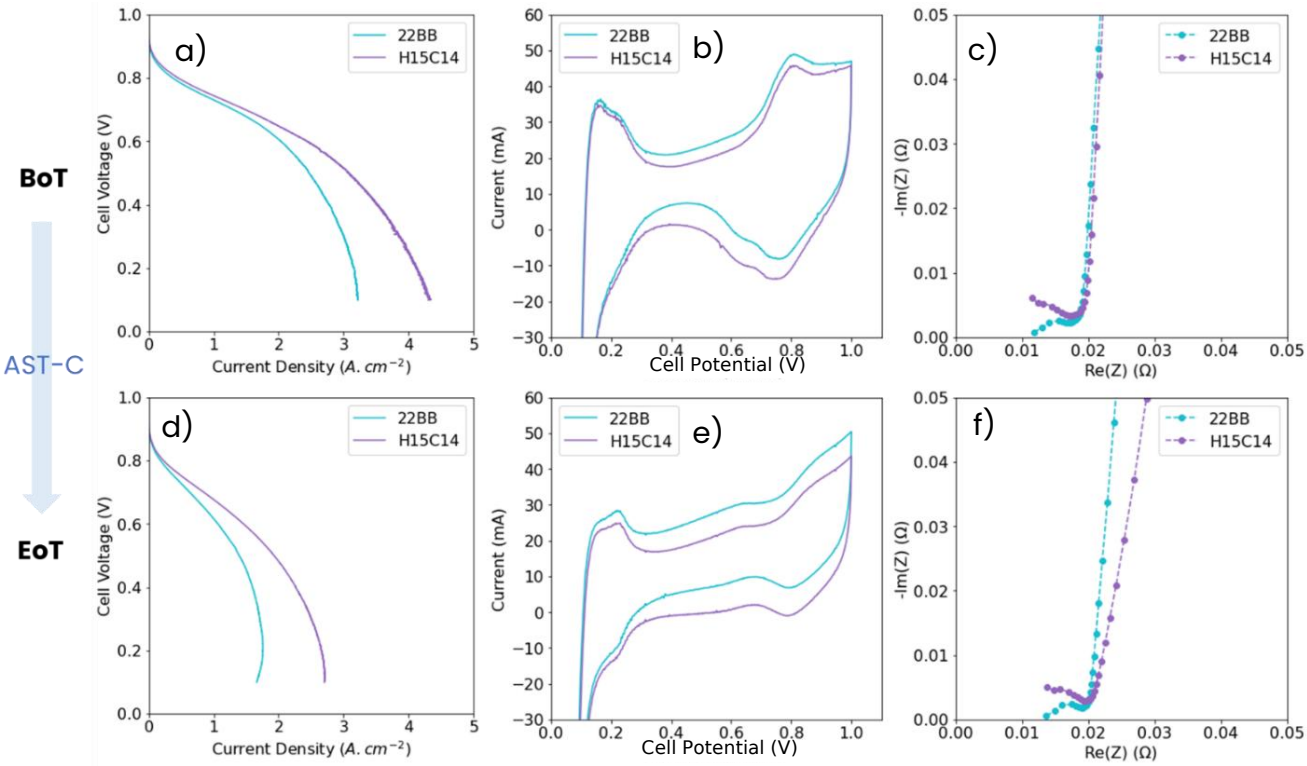


Figure 4.11. Courbes de polarisation avant dégradation à 80 °C et 100 %HR sous H_2/Air avec une vitesse de balayage de 10 mV.s^{-1}, a) au stade (BoT, « begin of test ») et c) au stade EoT (« end of test »), Voltampérométries cycliques à 80 °C et 100 %HR sous H_2/N_2 à 100 mV.s^{-1} au stade b) BoT et e) EoT, Spectres d'impédance électrochimique potentiostatiques à 0,4 V de 100 kHz à 500 mHz BoT à 80 °C et 100 %HR sous H_2/N_2 avec une amplitude de 10 mV, au stade c) BoT et f) EoT.

Le changement de GDL a un fort impact sur les courbes de polarisation mesurées au stade BoT, notamment à forte densité de courant. Elles sont présentées figure 4.11-a. Cela traduit probablement une meilleure gestion du transport de matière par la GDL H15C14 que de la GDL 22BB. Au point de fonctionnement de 0,6 V à 80 °C et 100 %HR, on relève une densité de courant de 2.4 A.cm^{-2}, soit une augmentation de 20 % de la densité de courant par rapport à l'AME comprenant les GDL 22BB de référence. La figure 4.11-d présentent les courbes de polarisation obtenues après tests de dégradations AST-C au stade EoT. Comme pour le stade BoT, les meilleures densités de courant sont obtenues pour l'AME assemblé avec les GDL H15C14 : au point de fonctionnement de 0,6 V, on obtient une densité de courant de 1,4 A.cm^{-2}, ce qui représente une diminution de 40 % par rapport à la valeur au stade BoT. En comparaison, l'AME comprenant les GDL 22BB présente une densité de courant de 1,1 A.cm^{-2} en EoT, ce qui représente une diminution de 48 % après AST-C par rapport à sa valeur initiale. Après tests de dégradation, l'AME avec les GDL H15C14 semble mieux conserver les performances du système, en particulier à haute densité de courant.

Les voltampérométries cycliques sont présentées sur la figure 4.11-b pour le stade BoT. L'inclinaison globale de l'allure des courbes peut être expliquée par le courant de perméation traversant la membrane (de l'ordre de 6 mA.cm^{-2} pour l'échantillons avec les GDL H15C14 contre 9 mA.cm^{-2} pour

les échantillons avec les GDL 22BB). Outre cet aspect, les deux voltamogrammes présentent des pics caractéristiques similaires de désorption des protons (HUPD) pour des potentiels inférieurs à 0,4 V ainsi que d'oxydation et réduction du Pt/oxyde de Pt pour des potentiels supérieurs à 0,6 V. Il est possible d'extraire l'ECSA à partir du pic HUPD pour les deux échantillons, les valeurs sont présentées dans la figure 4.12. Les deux échantillons présentent des valeurs similaires au stade BoT : l'ECSA mesurée pour l'assemblage avec les GDL 22BB donne 35,1 $m^2.g^{-1}$ tandis que l'échantillon avec les GDL H15C14 donne 37,2 $m^2.g^{-1}$. C'est un résultat attendu pour des AME identiques, dans les mêmes conditions de fonctionnement. De la même manière, la figure 4.11-e présente les voltampérométries cycliques au stade EoT. Les pics caractéristiques sont toujours présents, bien qu'impactés par les AST-C, en particulier ceux de réduction et d'oxydation du Pt. On peut noter également l'apparition d'un épaulement aux potentiels intermédiaires (aux alentours de 0,6 V), qui pourrait correspondre à la sollicitation des groupes quinone/hydroquinone et groupes oxydes en surface du support carboné de catalyseur. Ce large pic est présent sur les deux échantillons et est très similaire, les dégradations ont dû impacter dans un même ordre de grandeur les propriétés du support carboné du catalyseur. Puisque les couches cathodiques des deux AME sont identiques, c'est une observation qui n'est pas inattendue. La figure 4.12 récapitule également les ECSA calculées à partir du pic HUPD en EoT. Il est intéressant de constater une diminution de cette surface électrochimique entre les stades BoT et EoT pour les deux échantillons, puisqu'on obtient une ECSA de 16,2 $m^2.g^{-1}$ avec les GDL 22BB et une ECSA de 19,6 $m^2.g^{-1}$ pour les GDL H15C14 en EoT. On conserve également un même ordre de grandeur en terme de diminution d'ECSA (de l'ordre de 50 % par rapport à la valeur initiale).

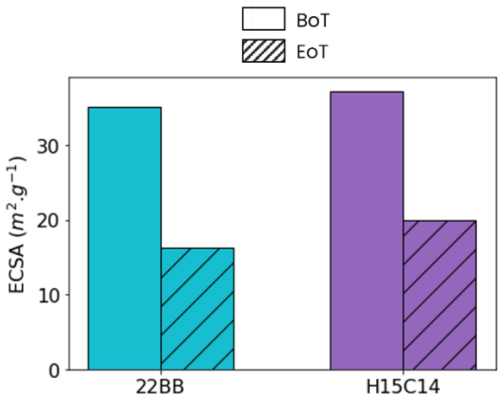


Figure 4.12. Extraction des ECSA en BoT (avant test de dégradation) et EoT (après test de dégradation) des AME assemblés avec les GDL 22BB et H15C14 obtenues à partir des voltampérométries cycliques à 80 °C et 100 %HR

Des spectres d'impédances potentiostatiques ont été réalisés sous H_2/N_2 à 0,4 V (en mode « électrode bloquante ») entre 100 kHz et 500 mHz à 80 °C et 100 %HR. Les spectres sont affichés au stade BoT sur la figure 4.11-c et pour le stade EoT sur la figure 4.11-f. Que cela soit en BoT ou EoT, les spectres présentent une allure similaire entre eux et caractéristique du mode « électrode bloquante », à savoir une pente à 45 ° aux hautes fréquences, suivie d'une asymptote tendant vers l'infini aux basses fréquences. Il est possible de modéliser ces spectres par un modèle en ligne de transmission classique afin de déterminer les résistances hautes fréquences (HFR) et les résistances protoniques des couches actives cathodiques. Les résistances extraites des spectres présentés dans la figure 4.11 sont résumées dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5. Extraction des résistances haute fréquence HFR et protoniques R_P en BoT (avant test de dégradation) et EoT (après test de dégradation) des AME assemblés avec les GDL 22BB et H15C14 à partir des spectres potentiostatiques à 0,4 V à 80 °C et 100 %HR

GDL	HFR (mΩ.cm²)		R_P (mΩ.cm²)	
	BoT	***EoT***	***BoT***	***EoT***
22BB	27,1	31,1	21,7	15,8
H15C14	26,1	29,6	29,1	23,5

Pour les résistances HFR modélisées, elles sont quasiment identiques au stade BoT entre les échantillons avec GDL 22BB ou GDL H15C14. De même, l'ordre de grandeur est similaire entre échantillon au stade EoT, mais aussi entre les stades BoT et EoT. Que cela soit entre échantillon ou aux différents stades de dégradation, l'évolution des HFR est quasiment nulle. Pour les résistances protoniques, l'AME avec les GDL 22BB présente des résistances légèrement moins importantes que pour l'AME assemblé avec les GDL H15C14, au stade BoT comme au stade EoT, mais les R_P restent dans les mêmes ordres de grandeurs. Il est cependant intéressant de remarquer que les deux échantillons présentent une baisse de cette résistance protonique au stade EoT par rapport au stade BoT : cet effet sera en parti abordé dans la section suivante et n'est a priori pas directement lié à l'impact du type de GDL.

Pour résumer, le type de GDL peut impacter les performances d'une AME, en améliorant notamment la gestion du transport de matière vers la couche active cathodique. Le choix pratique a été fait de travailler avec la GDL 22BB pour les études menées pendant la thèse. Dans une perspective d'amélioration de la durabilité des AME, il pourrait être intéressant de garder en mémoire que le type de GDL peut jouer sur les performances et la durabilité d'une AME, et que la GDL 22BB n'a pas présenté l'optimum de performances/durabilité pour notre cadre d'étude et conditions de fonctionnement de cellule différentielle retenue. De plus, il est intéressant de noter que les AST ciblant la corrosion du support carboné de catalyseur ne semblent pas impacter les propriétés et le fonctionnement des GDL au passage. Il aurait été intéressant de compléter ces résultats avec des mesures de courant limite éventuellement (évaluation de la diffusion de l'oxygène côté cathode), dans le but d'évaluer le gain entre les résistances de transport de masse des GDL et l'évolution après AST.

L'ensemble de ces études paramétriques a permis de valider la méthodologie de caractérisation physicochimiques et électrochimiques pour évaluer la durabilité des couches actives face à l'AST-C, ainsi que de se placer dans des conditions optimales d'analyses. L'étude suivante porte sur l'étude du rôle de la mésoporosité des supports carbonés de catalyseurs sur la durabilité des couches actives en utilisant toujours l'AST-C. Les supports carbonés retenus pour l'étude sont ceux qui présentaient les meilleures propriétés physico-chimiques à la fin du chapitre 2, à savoir Pt/µC-1, Pt/MC-1, Pt/MC-2 et enfin Pt/MC-3.

4.2 Rôle de la structure mésoporeuse sur la durabilité des couches actives : étude pour quatre supports carbonés

Ce travail étudie l'impact des structures carbonées mésoporeuses sur la durabilité des catalyseurs PEMFC, en se concentrant plus particulièrement sur leur résistance au phénomène de corrosion. Pour ce faire, quatre supports carbonés distincts issus du précédent chapitre ont été sélectionnés : µC-1, MC-1, MC-2 ainsi que MC-3 : les quatre catalyseurs synthétisés à partir de ces supports carbonés présentaient des propriétés physicochimiques intéressantes (porosité des carbones, tailles et dispersion des nanoparticules de platine sur les supports, etc). Ils possèdent chacun différentes caractéristiques qu'il sera intéressant de comparer ici (degré de graphitisation, hydrophilie, surface BET et volume mésoporeux, etc). Les supports carbonés et les catalyseurs Pt/C obtenus seront

caractérisés à l'aide de diverses techniques d'analyse physico-chimique afin d'évaluer et de comparer leurs propriétés structurales et chimiques. Les catalyseurs seront ensuite intégrés dans des couches actives cathodiques (fabriquées dans des conditions identiques, incluant la formulation de l'encre, le procédé d'enduction et le transfert sur membranes PEM). Leur stabilité électrochimique sera évaluée en cellule différentielle de 1,8 cm², en utilisant un protocole d'AST (AST-C) décrit au début de ce chapitre. Le processus de dégradation sera suivi grâce à des caractérisations électrochimiques sur plusieurs cycles à la cathode ainsi qu'à des analyses post-mortem complémentaires.

4.2.1 Propriétés morphologiques et surfaciques des supports carbonés sélectionnés

Les principales propriétés physico-chimiques et structurales des différents supports, sont résumées dans le tableau 4.6. Le support de carbone µC-1 est un carbone à structure principalement microporeuse et à faible surface spécifique de 543 ± 2 $m^2.g^{-1}$. Les trois autres supports de carbone présentent un domaine majoritairement mésoporeux (diamètres de pores majoritairement compris entre 2 et 50 nm [14]) couplé avec un domaine microporeux. La taille des pores, la distribution des tailles de pores et les surfaces spécifiques varient d'un support carboné à l'autre. Les carbones MC-1 et MC-2 sont des noirs de carbone (avec des structures de particules de carbone primaires similaires, cf. chapitre précédent), le MC-2 présentant un volume mésoporeux disponible et une surface spécifique supérieurs à ceux du MC-1. En effet, le MC-1 présente une surface spécifique de 796 ± 5 $m^2.g^{-1}$ et le MC-2 de 1 368 ± 8 $m^2.g^{-1}$. Le carbone MC-3 produit par « hard-templating » présente un volume provenant des mésopores et une surface spécifique plus élevés que le MC-1 et le MC-2 : la surface spécifique du MC-3 est de 1 833 ± 7 $m^2.g^{-1}$ (cf. tableau 4.6).

Tableau 4.6. Propriétés physico-chimiques et structurales des supports de carbone analysés par adsorption/désorption de gaz N_2 à 77 K, Raman et XPS

Carbone	Surface BET ($m^2.g^{-1}$)	Volume pore total ($cm^3.g^{-1}$)	Volume microporeux par t-plot ($cm^3.g^{-1}$)	Volume mésoporeux par NLDFT ($cm^3.g^{-1}$)	I_{D1}/I_G	Concentration atomique C1s (%)	Concentration atomique O1s (%)
µC-1	543 ± 2	0,53	0,16	0,32	0,83	94,0	6,0
MC-1	796 ± 5	0,90	0,08	0,76	1,20	99,1	0,9
MC-2	1368 ± 8	2,39	0,03	2,05	1,27	99,1	0,9
MC-3	1833 ± 7	3,13	0,09	2,62	0,89	94,5	5,5

Les volumes totaux absorbés sont également très différents d'un support carboné à l'autre : µC-1 et MC-1 ont des volumes poreux totaux inférieurs à 1,0 $cm^3.g^{-1}$, tandis que MC-2 et MC-3 ont des volumes poreux totaux entre 2,7 et près de 6 fois supérieurs. De même, la contribution des volumes mésoporeux et microporeux au volume total diffère selon les échantillons. Ainsi, le volume microporeux de µC-1 contribue à hauteur de 30 % au volume poreux total, tandis que son volume mésoporeux y contribue à hauteur de 60 %. Le volume mésoporeux du MC-1 contribue à 84 % de son volume poreux total, celui du MC-2 à 86 % et celui du MC-3 à 84 % (les volumes microporeux contribuent à moins de 8 % pour ces derniers matériaux).

L'étude de l'intensité de certaines bandes caractéristiques du carbone sur les spectres Raman, comme les bandes D1 (~ 1350 cm^{-1} associées au degré de désordre dans le réseau graphitique) et G (~ 1585 cm^{-1} pour un réseau graphitique idéal) permet d'évaluer le taux d'arrangement (suivi du ratio I_{D1}/I_G notamment) dans la structure des matériaux [9], [15]. Cela permet de compléter les observations

réalisées à partir des diffractogrammes des quatre carbones. Cependant, deux catégories peuvent être distinguées : la première avec µC-1 et MC-3 (voie de synthèse par « hard-template ») qui ont un rapport I_{D1}/I_G inférieur à 1, et la seconde avec MC-1 et MC-2 (noirs de carbone) avec un rapport I_{D1}/I_G supérieur à 1. Ainsi, µC-1 et MC-3 présentent une structure plus ordonnée que les deux noirs de carbone MC-1 et MC-2.

De plus, des caractérisations XPS ont été réalisées afin d'analyser la composition de l'extrême surface de chaque échantillon de carbone. Il est possible de classer les supports carbonés en deux groupes distincts selon la chimie de surface des matériaux, notamment l'oxydation de surface via la teneur en oxygène. Les carbones MC-1 et MC-2 ont une concentration atomique en oxygène similaire et inférieure à celle de µC-1 et MC-3. Une façon de suivre cette tendance est de calculer le rapport de concentration atomique O1s/C1s. Par conséquent, MC-1 et MC-2 ont un rapport O1s/C1s initial de 0,009, suivis de MC-3 avec un rapport O1s/C1s de 0,058 et enfin de µC-1 qui a le rapport O1s/C1s le plus élevé avec 0,063. Selon l'ajustement des données XPS, µC-1 et MC-3 ont plus de liaisons C-O et en particulier plus de liaisons O-H que MC-1 et MC-2. Pour résumer, les carbones poreux µC-1 et MC-3 ont montré une surface plus oxygénée que les carbones poreux MC-1 et MC-2.

4.2.2 Propriétés morphologiques des catalyseurs Pt/C synthétisés

Afin d'obtenir des catalyseurs Pt/C à partir des quatre supports carbonés poreux précédant, la voie de synthèse polyol (figure 4.13-a) détaillée dans le chapitre 2 (protocole P2) est appliquée pour chaque échantillon de support carboné. Le protocole de synthèse est rappelé en partie expérimentale. En sortie de synthèse polyol, les catalyseurs Pt/C présentent un chargement massique de platine assez proche de l'objectif théorique de 40 wt%Pt : le chargement massique de platine déposée sur µC-1 est de 36,1 wt%Pt, 40,9 wt%Pt pour MC-1, 35,7 wt%Pt pour MC-2 et enfin 37 wt%Pt pour MC-3 (mesurés par ATG). Les images TEM présentées dans la figure 4.13 montrent la dispersion des nanoparticules de Pt sur chaque carbone.

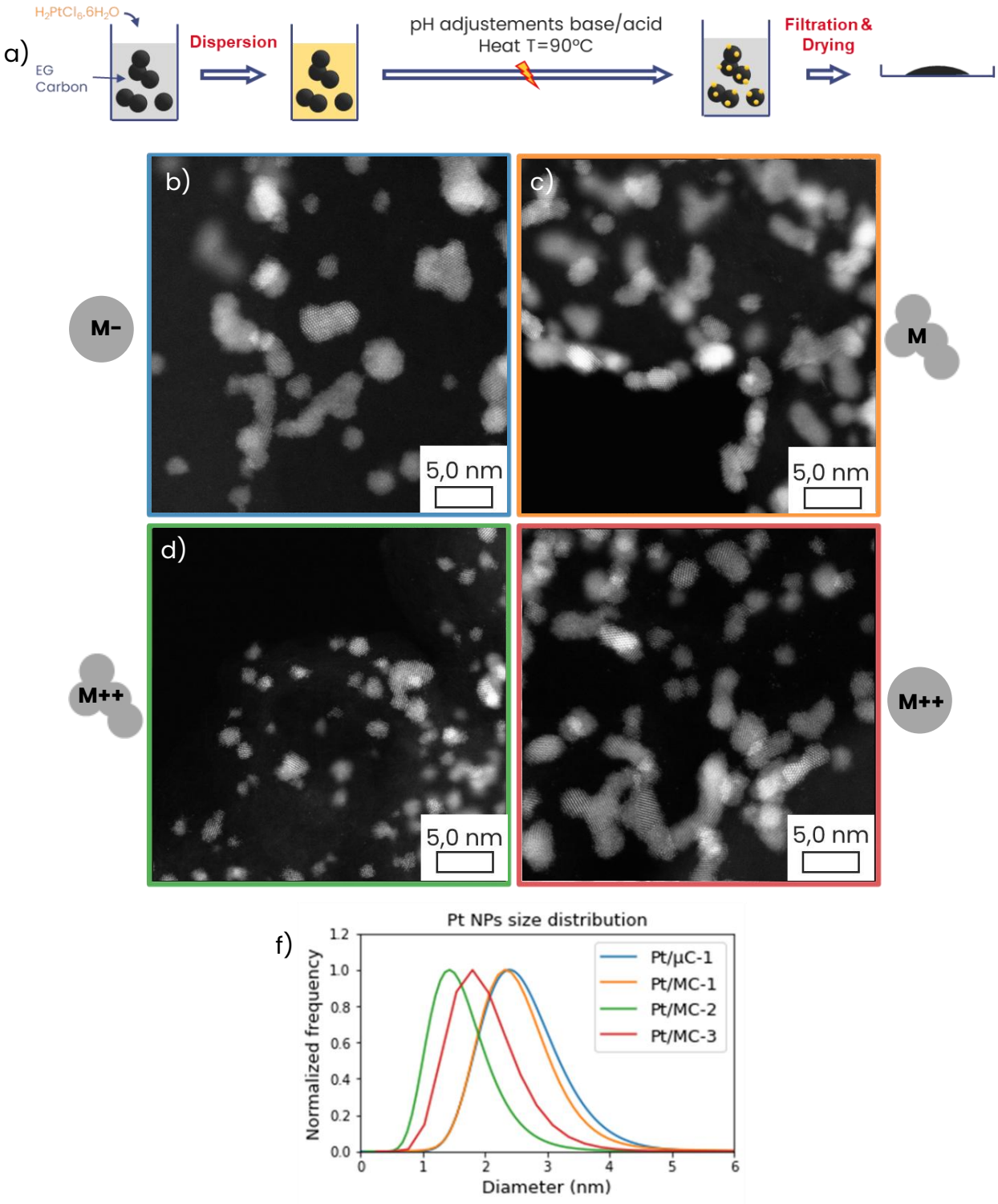


Figure 4.13. a) Représentation schématique de la voie de synthèse. Images HAADF par MET des catalyseurs Pt/C à 40 wt%Pt . Il s'agit des catalyseurs b) Pt/µC-1, c) Pt/MC-1, d) Pt/MC-2, e) Pt/MC-3. Les particules de platine se distinguent par un contraste blanc par rapport au carbone. f) Distribution des tailles de particules de platine sur les différents supports carbonés obtenus après analyse des données SAXS

Une bonne dispersion des nanoparticules de platine est obtenue sur Pt/MC-1 et Pt/MC-2 en particulier : les nanoparticules de platine sont bien définies et peu d'agglomérats de platine sont visibles à la surface du carbone. Les nanoparticules de platine sont également bien dispersées sur Pt/µC-1, mais des agglomérats localisés de platine peuvent être observés. Cependant, la dispersion

des nanoparticules de platine sur Pt/MC-3 est très différente et hétérogène par rapport aux catalyseurs précédents. Il apparaît deux populations de particules de platine : de petites particules similaires à celles observées sur Pt/MC-2 et de plus grands agglomérats de platine, présents assez fréquemment. Il semblerait que des nanoparticules de platine se soient effectivement déposées à l'intérieur des porosités de MC-1, MC-2 et MC-3, mais des analyses supplémentaires (tomographie, 3D-TEM, etc.) sont requises afin de valider cette hypothèse (et le cas échéant, quantifier le platine présent dans les porosités).

Pour compléter l'observation TEM, le traitement des données SAXS permet d'accéder aux distributions des tailles des nanoparticules de platine par modélisation log-normale (figure 4.13). Cette approche permet une analyse granulométrique moins localisée que le traitement d'images par comptage des particules de platine sur des images prises en microscopie. Les catalyseurs Pt/µC-1 et Pt/MC-1 présentent des distributions de taille de nanoparticules de platine similaires (centrées respectivement sur un diamètre de 2,4 nm et 2,3 nm). Le diamètre moyen des nanoparticules de platine varie de 1,4 nm pour Pt/MC-2 à 1,8 nm pour Pt/MC-3. Les résultats sont cohérents avec les observations précédentes issues des images MET des figures 4.13-b à 4.13-e (pour Pt/MC-3, les plus grosses nanoparticules (grands objets) de platine ne sont pas visibles sur les analyses SAXS présentées). À chargement massique de platine équivalent entre les catalyseurs synthétisés, ces observations peuvent s'expliquer par une surface d'ancrage disponible plus importante pour les nanoparticules de platine : MC-2 et MC-3 présentent une surface spécifique et un volume poreux plus importants et potentiellement plus accessibles que µC-1 et MC-1. Pour MC-2, l'agglomération des nanoparticules de platine est alors plus limitée lors de la voie polyol. Des tailles de particules de platine plus petites sont obtenues pour les matériaux présentant un volume mésoporeux, un volume poreux total et une surface BET plus élevés.

En résumé, la synthèse polyol permettant de déposer des nanoparticules de platine sur différents supports carbonés poreux a été mise en œuvre avec succès. La charge massique de platine cible a été presque atteinte pour tous les échantillons Pt/C. La taille moyenne des nanoparticules de platine varie entre 2 et 3 nm, ce qui correspond aux tailles observées dans la littérature pour les applications PEMFC et ORR. La dispersion des nanoparticules de platine reste cependant variable selon les échantillons. Une très bonne dispersion des nanoparticules Pt est observée pour MC-2 et MC-1, qui ont des rapports I_{D1}/I_G plus élevés que µC-1 et MC-3, ainsi qu'un rapport O1s/C1s plus faible pour les carbones initiaux MC-1 et MC-2.

4.2.3 Impact de la synthèse polyol sur la porosité des supports carbonés et des catalyseurs

Après avoir étudié la morphologie des sites actifs de platine, il est intéressant d'étudier l'impact du dépôt de ces nanoparticules sur la structure poreuse des catalyseurs Pt/C. Pour cela, des analyses par isothermes de sorption d'azote ont été effectuées à 77K sur les différents catalyseurs synthétisés.

Les surfaces développées des catalyseurs évaluées par sorption d'azote à 77 K après application du modèle BET sont présentées dans le tableau 4.7 ci-dessous. On présentera la surface BET « brute » des échantillons (surface développée BET par masse de catalyseur), ainsi que leur surface développée normalisée à partir des différents chargements massiques wt%Pt mesurés par analyse thermogravimétrique (surface développée BET par masse de carbone). Les surfaces BET des supports carbonés (cf. tableau 4.6) est également rappelée.

Tableau 4.7. Comparaison des surfaces BET des différents supports carbonés poreux et de leurs catalyseurs Pt/C, normalisés par la masse de carbone ou la masse de catalyseur

	BET ($m^2.g^{-1}_{carbone}$)	**BET ($m^2.g^{-1}_{catalyseur}$)**
µC-1	543 ± 2	
Pt/µC-1	583 ± 4	373 ± 2
MC-1	796 ± 5	
Pt/MC-1	759 ± 7	449 ± 4
MC-2	1368 ± 8	
Pt/MC-2	1252 ± 10	805 ± 6
MC-3	1833 ± 7	
Pt/MC-3	1370 ± 10	863 ± 6

On observe une évolution des propriétés structurales des matériaux entre les supports carbonés sélectionnés et les catalyseurs Pt/C synthétisés associés, notamment au niveau de la structure poreuse. On constate une diminution de la surface BET après le dépôt des nanoparticules sur le support carboné. La normalisation de la surface BET par la masse de carbone des catalyseurs Pt/C ne permet pas de retrouver la surface initiale de supports carbonés (elles restent inférieures aux surfaces BET initiales), ce qui peut suggérer qu'une partie des nanoparticules de platine a obstrué certaines porosités du carbone. Plus les supports carbonés de catalyseurs présentent une haute surface spécifique, plus cette différence semble marquée : on note une différence de 25 % après normalisation de la surface BET par la masse de carbone pour MC-3, de 9 % pour MC-2, de 5% pour MC-1. L'échantillon µC-1 est le seul qui présente une augmentation de la surface BET après normalisation de cette dernière.

Le paragraphe suivant présente plus en détail les analyses des surface BET, des isothermes de sorption d'azote à 77k, des volumes disponibles dans les échantillons de catalyseurs Pt/C, ainsi que des distributions de taille de porosité. Les résultats sont affichés figure 4.14 ci-dessous.

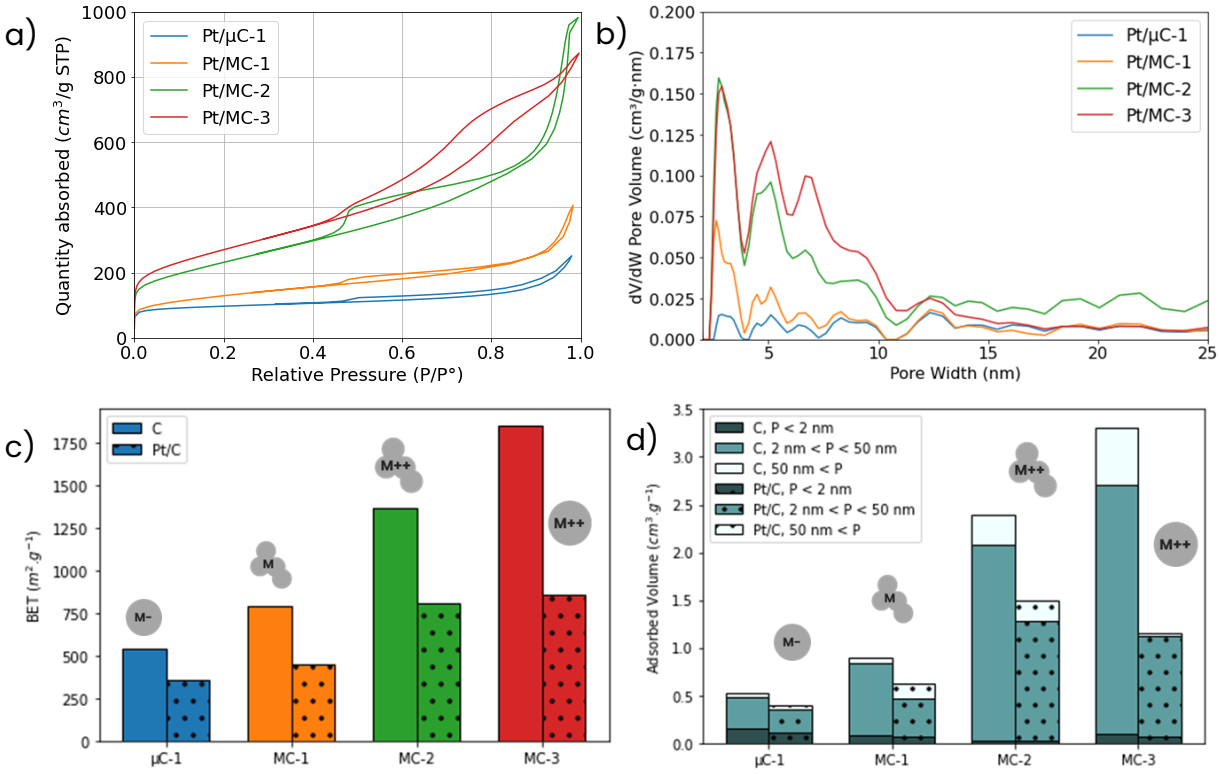


Figure 4.14. Propriétés structurales des supports carbonés poreux et de leurs catalyseurs associés étudiées par sorption de N_2 à 77 K. a) Isothermes de sortie de N_2 à 77 K des supports carbonés, b) Distribution de la taille des pores (PSD) des différents supports carbonés obtenue par NLDFT dans le domaine de mésoporosité entre 2 nm et 25 nm, c) Comparaison des surfaces BET des différents supports carbonés poreux et de leurs catalyseurs Pt/C, d) Comparaison de la contribution des volumes microporeux, mésoporeux et totaux dans le volume total absorbé de N_2 à 77 K pour les différents carbones (avant la synthèse polyol) et les catalyseurs Pt/C (après la synthèse polyol).NB : Les pics visibles sur les distributions des tailles de porosité des carbones résultent probablement d'artefacts du modèle utilisé et n'ont pas de signification physique particulière.

La figure 4.14-c montre une diminution de la surface BET des quatre matériaux étudiés (carbones et catalyseurs) après synthèse du polyol (sans normalisation par le chargement de platine pour les catalyseurs). Après le dépôt des nanoparticules de platine, la surface BET du support carboné µC-1 diminue de 34 %, de 43 % pour MC-1, de 41 % pour MC-2 et de 54 % pour MC-3. On observe également sur la figure 4.14-d une réduction des volumes microporeux et mésoporeux accessibles (calculés par NLDFT), ainsi que du volume poreux total. Ces pertes ne semblent pas proportionnelles : une perte de volume mésoporeux de 22 % est observée pour µC-1 après dépôt de platine, de 47 % pour MC-1, de 39 % pour MC-2 et enfin de 60 % pour MC-3. De plus, le carbone MC-3 présente un volume mésoporeux plus important que le MC-2, mais après dépôt de nanoparticules de platine, le Pt/MC-2 présente un volume mésoporeux légèrement supérieur à celui du Pt/MC-3 (1,25 $cm^3.g^{-1}$ et 1,05 $cm^3.g^{-1}$).

Les isothermes de sorption de N_2 à 77 K pour les différents catalyseurs synthétisés sont montrées figure 4.14-a (pour rappel, les isothermes des carbones poreux sont présentées dans le chapitre 3). Les isothermes de Pt/MC-1 à Pt/MC-3 sont plus proches d'une hystérésis de type IV et d'une hystérésis mixte H3/H4 selon la classification de l'IUPAC [14]. Ce type d'isotherme est caractéristique des absorbants comprenant un domaine mésoporeux (avec phénomène de cavitation induite). Cependant, la forme de l'hystérésis, qui peut tendre vers H4, pourrait suggérer la présence d'un domaine microporeux pour ces échantillons, en plus du domaine mésoporeux. L'échantillon Pt/µC-1 présente une isotherme de sorption plus proche d'un type II caractéristique d'un absorbant microporeux,

accompagnée d'une hystérésis de type H4. Ce carbone présente un domaine mésoporeux très faible par rapport aux échantillons de carbone précédents. Il est important de noter que tous les échantillons de catalyseurs Pt/C présentent un volume adsorbé total inférieur à celui des carbones poreux d'origine.

Il est possible d'extraire la distribution de la taille des pores à partir de ces isothermes de sorption en utilisant un modèle NLDFT adapté aux matériaux poreux carbonés. Les distributions de taille des pores de chaque catalyseur Pt/C sont présentées sur la figure 4.14-b. La distribution de la taille des pores des matériaux diminue en volume absorbé, mais aucun changement de taille n'est observé. Ces observations peuvent s'expliquer par une obstruction potentielle de tous les types de pores par les nanoparticules de platine synthétisées et déposées sur les supports carbonés. Le Pt/MC-3 présente une distribution plus large et un pic d'absorbance large pour des diamètres de pores compris entre 2 et 10 nm. Le catalyseur Pt/MC-2 présente une distribution de taille de pores similaire à celle du Pt/MC-3, mais s'étend jusqu'à une mésoporosité d'environ 50 nm. Enfin, le catalyseur Pt/MC-1 présente une faible mésoporosité, avec une distribution de taille de pores comprise entre 2 et 6 nm. Le Pt/µC-1 présente une distribution de taille de pores absorbant principalement dans le domaine microporeux. Bien que les résultats obtenus par sorption de N_2 à 77 K suggèrent qu'une partie des nanoparticules de Pt soit effectivement intégrée dans les porosités des supports carbonés, la quantification précise de la distribution du platine à l'intérieur et à l'extérieur des structures poreuses reste difficile.

En résumé, le dépôt de nanoparticules de platine (via la synthèse polyol) influence la surface développée ainsi que le volume poreux total initial des carbones sélectionnés. Le volume des mésoporosités est le plus impacté par le dépôt de Pt. Bien que le volume adsorbé des mésopores soit plus petit pour les catalyseurs Pt/C que pour leurs carbones associés, la distribution de taille des mésoporosités reste préservée avant et après la synthèse polyol (obstruction partielle de certaines mésoporosités après synthèse polyol).

4.2.4 Analyse de la chimie de surface des carbones et des catalyseurs Pt/C synthétisés

Afin de caractériser les propriétés chimiques des matériaux étudiés, des mesures par XPS (tableau 4.6 pour les carbones et tableau 4.7 pour les catalyseurs Pt/C) et DVS (*figure* 4.15) ont été réalisées sur les supports carbonés et les catalyseurs.

Les analyses XPS ont été réalisées sur les catalyseurs synthétisés afin de comparer la chimie de surface aux carbones initiaux (cf. tableau 4.6). Les concentrations atomiques mesurées sont présentées dans le tableau 4.8 ci-dessous.

Tableau 4.8. Concentrations atomiques en carbone, oxygène et platine (en %) sondées par XPS pour les quatre catalyseurs Pt/C synthétisés.

	Carbon (%)	Oxygen (%)	Platinum (%)	O1s/C1s (%)
Pt/µC-1	81,48	11,44	7,08	0,15
Pt/MC-1	87,54	9,82	2,64	0,11
Pt/MC-2	94,28	3,44	2,28	0,04
Pt/MC-3	78,49	14,09	7,42	0,18

L'extrême surface de chaque échantillon est naturellement composée de carbone (entre 78 et 99 %), d'oxygène en plus faible quantité (de 1 à 14 %) et de platine (de 2 à 7 %) selon les échantillons. Bien que les chargements massiques de chaque catalyseur soient similaires (entre 35 wt%Pt et 40 wt%Pt),

on peut noter que le platine n'est pas à la même concentration atomique à l'extrême surface des différents échantillons Pt/C. Une des hypothèses pour expliquer ce phénomène est qu'une plus grande quantité de platine est située à l'intérieur des pores des carbones poreux, en particulier pour les échantillons de catalyseurs Pt/MC-1 et Pt/MC-2. Cela serait également cohérent pour Pt/µC-1 car ce dernier est principalement microporeux, de sorte que peu de particules de Pt peuvent s'insérer et s'ancrer dans la structure µC-1. Cela pourrait donc impliquer aussi que la majorité des nanoparticules de platine pour Pt/MC-3 sont situées à la surface du support de carbone MC-3, si l'hypothèse est vérifiée. Il est important de noter que la profondeur de sondage XPS coïncide avec la taille des mésoporosités moyennes, dans lesquelles les nanoparticules de platine sont ancrées. Des caractérisations complémentaires seraient nécessaires, notamment par tomographie ou imagerie 3D-TEM, pour confirmer ces hypothèses.

Les concentrations en oxygène sont plus élevées après la synthèse polyol pour tous les échantillons de catalyseurs, en comparaison avec les carbones poreux initiaux. Le rapport O1s/C1s pour les échantillons Pt/C est respectivement de 0,14 pour Pt/µC-1, 0,11 pour Pt/MC-1, 0,04 pour Pt/MC-2 et enfin 0,18 pour Pt/MC-3. Ceci pourrait s'expliquer par la présence et la contribution d'oxyde de Pt et de groupes oxygénés qui se sont greffés à la surface des carbones lors du procédé de synthèse polyol.

Pour la détermination des environnements chimiques, les déconvolutions des spectres XPS haute résolution pour chaque échantillon de catalyseur Pt/C révèlent que les carbones sont présents principalement sous forme de liaisons C-C/C-H, avec une minorité sous forme de liaisons C-O pour tous les catalyseurs. Des carbonates sont également observés sur les catalyseurs Pt/µC-1, Pt/MC-1 et Pt/MC-3. Le platine est présent sous forme métallique et sous forme oxydée PtO dans des proportions similaires sur tous les catalyseurs Pt/C. En résumé, les résultats XPS montrent l'obtention d'échantillons de catalyseur possédant une surface de carbone oxygénée après la synthèse polyol. Ils suggèrent également, dans une certaine mesure, que les nanoparticules de platine sont ancrées dans la structure du carbone et la porosité, en particulier pour Pt/MC-1 et Pt/MC-2.

En plus des caractérisations XPS, les analyses par « dynamic vapour sorption » (DVS) sont utilisées pour évaluer le couplage entre les propriétés de surface et les propriétés structurales des matériaux. La DVS permet d'évaluer le comportement des matériaux en présence d'eau notamment. Ce dernier étant l'un des principaux facteurs contribuant à la corrosion des couches actives, l'étude du comportement de sorption d'eau des matériaux est particulièrement pertinente[16], [17]. Les isothermes de sorption d'eau ont été réalisées à 25 °C en faisant varier le taux d'humidité d'une enceinte hermétique et en enregistrant la masse de l'échantillon une fois l'équilibre atteint (figure 4.15). Cette caractérisation permet d'évaluer le comportement hygroscopique des échantillons et, par extension, le caractère hydrophile/hydrophobe des matériaux (ce caractère étant conditionné à la fois par la chimie de surface du matériau et à sa structure poreuse).

La figure 4.15-a illustre les différentes isothermes de sorption et de désorption de l'eau par les supports carbonés initiaux à 25 °C. Toutes les isothermes présentent une allure de type V selon la classification de l'IUPAC, qui est attribué à des interactions adsorbant-adsorbat relativement faibles. Cela semble cohérent, puisque les carbones sont des matériaux naturellement plus hydrophobes et qui présentent une très faible affinité avec l'eau.

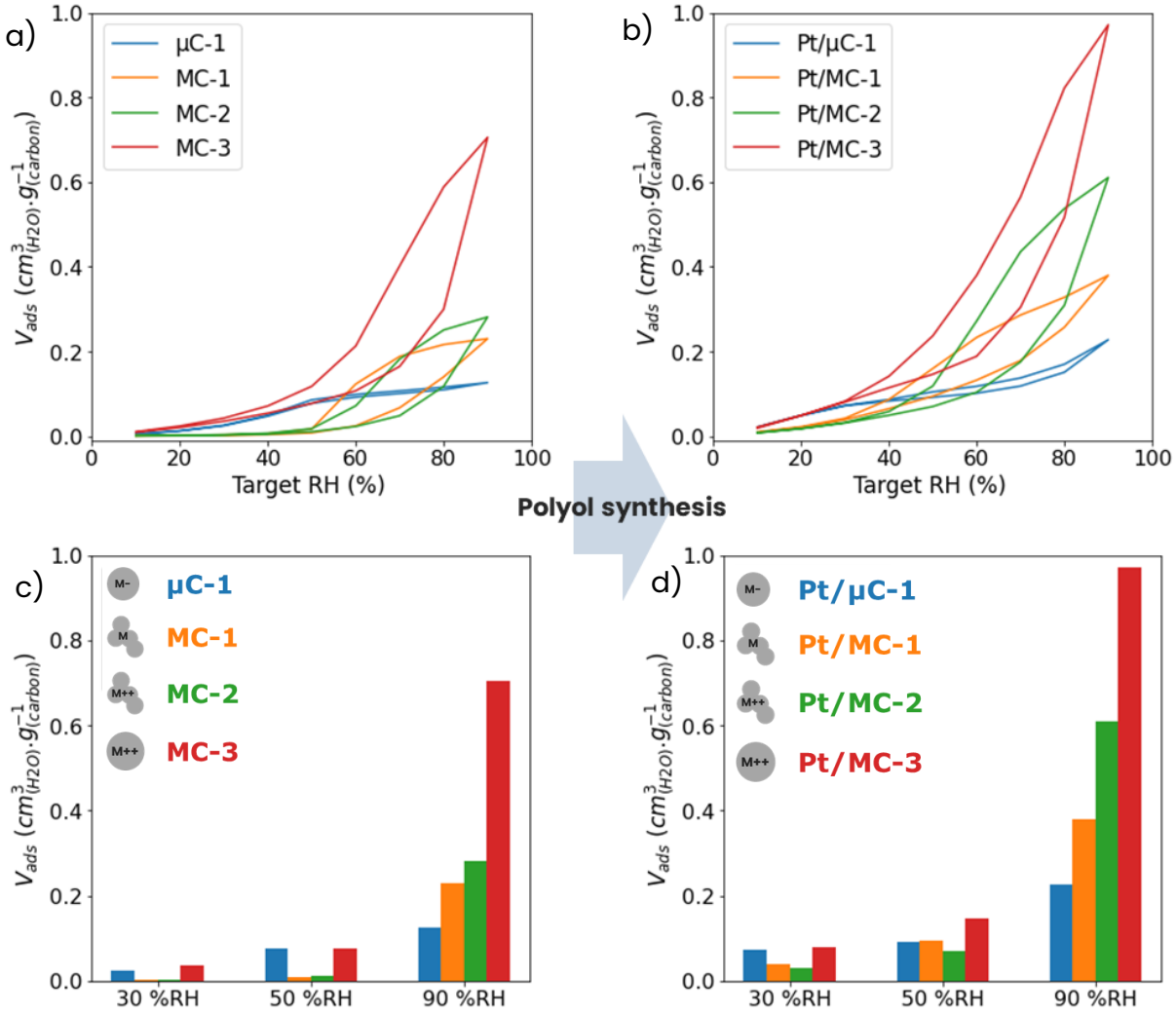


Figure 4.15. Propriétés hygroscopiques des supports carbonés poreux et de leurs catalyseurs associés étudiées par sorption d'eau à 25 °C. a) Isothermes de sorption pour différents %HR des supports carbonés poreux, b) Valeurs du volume d'eau adsorbé normalisé par la masse de carbone sec enregistrées pour différents %HR à partir des isothermes des carbones poreux, c) Isothermes de sorption pour différents %HR des catalyseurs Pt/C associés, d) Valeurs du volume d'eau adsorbé normalisé par la masse de carbone sec enregistrées pour différents %HR à partir des isothermes des quatre catalyseurs Pt/C

À faible humidité relative, MC-3 et μC-1 présentent une meilleure affinité avec l'eau que MC-1 et MC-2 (volume adsorbé des échantillons plus important par rapport à la masse sèche initiale à 25 °C) : à 30 %HR, la figure 4.15-c montre que MC-1 et MC-2 ont un gain de volume d'eau absorbé de 0,3 %, tandis que μC-1 et MC-3 ont un gain de volume d'eau absorbé de 2,6 % et 5,2 % respectivement. À humidité relative intermédiaire (50 %HR), les microporosités sont remplies par condensation d'eau comme cela est rapporté dans la littérature[18]. Ceci est cohérent avec les résultats et avec le volume absorbé d'eau de Pt/μC-1 et Pt/MC-3 qui ont un domaine de microporosité plus important. À une humidité relative plus élevée, les porosités des matériaux jouent un rôle plus prépondérant dans le comportement de sorption observé : par conséquent, par ordre croissant de volume d'eau absorbé par rapport à l'échantillon sec initial à 90 %HR, on trouve d'abord μC-1 (12,6 %), suivi de MC-1 (23,0 %), MC-2 (28,1 %) et MC-3 (70,6 %). Ces observations sont liées et corrélées aux observations structurales de ces matériaux présentées précédemment dans la figure 4.14.

La figure 4.15-b présente les isothermes de sorption des échantillons de catalyseur. La forme des isothermes reste de type V selon la classification IUPAC, mais on observe un volume absorbé en eau

par gramme de carbone supérieur à celui des carbones seuls. De plus, le dépôt de platine sur supports carbonés semble avoir un impact important sur le caractère hydrophile des matériaux à faible humidité relative. Cette observation est conforme aux études précédentes[19], [20]. La figure 4.15-d présente les isothermes de sorption d'eau des catalyseurs Pt/C à 25 °C. À 30 % HR, le catalyseur Pt/µC-1 présente un gain de masse de 4,6 %, soit une augmentation de 1,8 fois par rapport au support carboné µC-1 seul. La même tendance est observée pour tous les catalyseurs synthétisés. Le gain de volume absorbé d'eau du Pt/MC-1 est près de 9 fois supérieur à celui du MC-1, 6 fois supérieur pour le Pt/MC-2 par rapport au MC-2 et 1,2 fois supérieur pour le Pt/MC-3 par rapport au MC-3. La synthèse polyol et les nanoparticules de platine semblent influencer le caractère hydrophobe des supports carbonés en les rendant plus hydrophiles. Les analyses XPS semble confirmer cette hypothèse (détection de groupes oxygénés en surface tel que carbonyle, hydroxyle, etc.).

En résumé, les propriétés d'adsorption d'eau à humidité relative élevée dépendent de la porosité des supports carbonés choisis : plus le volume des pores est important, plus l'absorption d'eau est importante. A l'inverse, les propriétés de sorption à faible humidité relative sont majoritairement régies par la chimie de surface des catalyseurs Pt/C : les nanoparticules de platine confèrent au catalyseur un caractère hydrophile (oxydation du carbone et du platine partiellement après synthèse polyol) par rapport au carbone initial (naturellement plus hydrophobe), et les catalyseurs comportant davantage de groupes oxygénés favorisent l'affinité des catalyseurs pour l'eau. En effet, les catalyseurs Pt/MC-3 et Pt/µC-1, qui présentent la teneur en oxygène la plus élevée en XPS, sont également les catalyseurs qui semblent les plus hydrophiles et adsorbent le plus grand volume d'eau à 30 %HR en DVS à 25 °C.

L'ensemble de ces études structurales et physicochimiques devrait permettre de mieux comprendre le phénomène de corrosion du support carboné du catalyseur dans un petit système électrochimique réel.

4.2.5 Évaluation de la durabilité des AME par AST-C pour ces quatre catalyseurs Pt/C

Les AME sont fabriqués de manière à pouvoir comparer les catalyseurs synthétisés intégrés à la couche active cathodique : les mêmes composants sont utilisés (GDL, membrane, ionomère, etc.), avec le même protocole de fabrication (formulation des encres, rapport I/C, procédé de dépôt, chargement des électrodes en platine, protocole d'assemblage des AME). Le protocole de conditionnement des AME en cellule différentielle est également identique. Le montage de la cellule et le montage électrochimique sont présentés dans la figure 4.16-a. Le chargement en platine pour chaque couche active cathodique est respectivement de 0,158 $mg_{Pt}.cm^{-2}$ pour AME Pt/µC-1, de 0,161 $mg_{Pt}.cm^{-2}$ pour AME Pt/MC-1, de 0,168 $mg_{Pt}.cm^{-2}$ pour AME Pt/MC-2 et enfin de 0,169 $mg_{Pt}.cm^{-2}$. Les analyses électrochimiques présentées ci-dessous sont obtenues à 80 °C, 100 %HR et 1,5 bars absolus (sur-stoechiométrie, H_2/Air ou H_2/N_2, selon les analyses souhaitées).

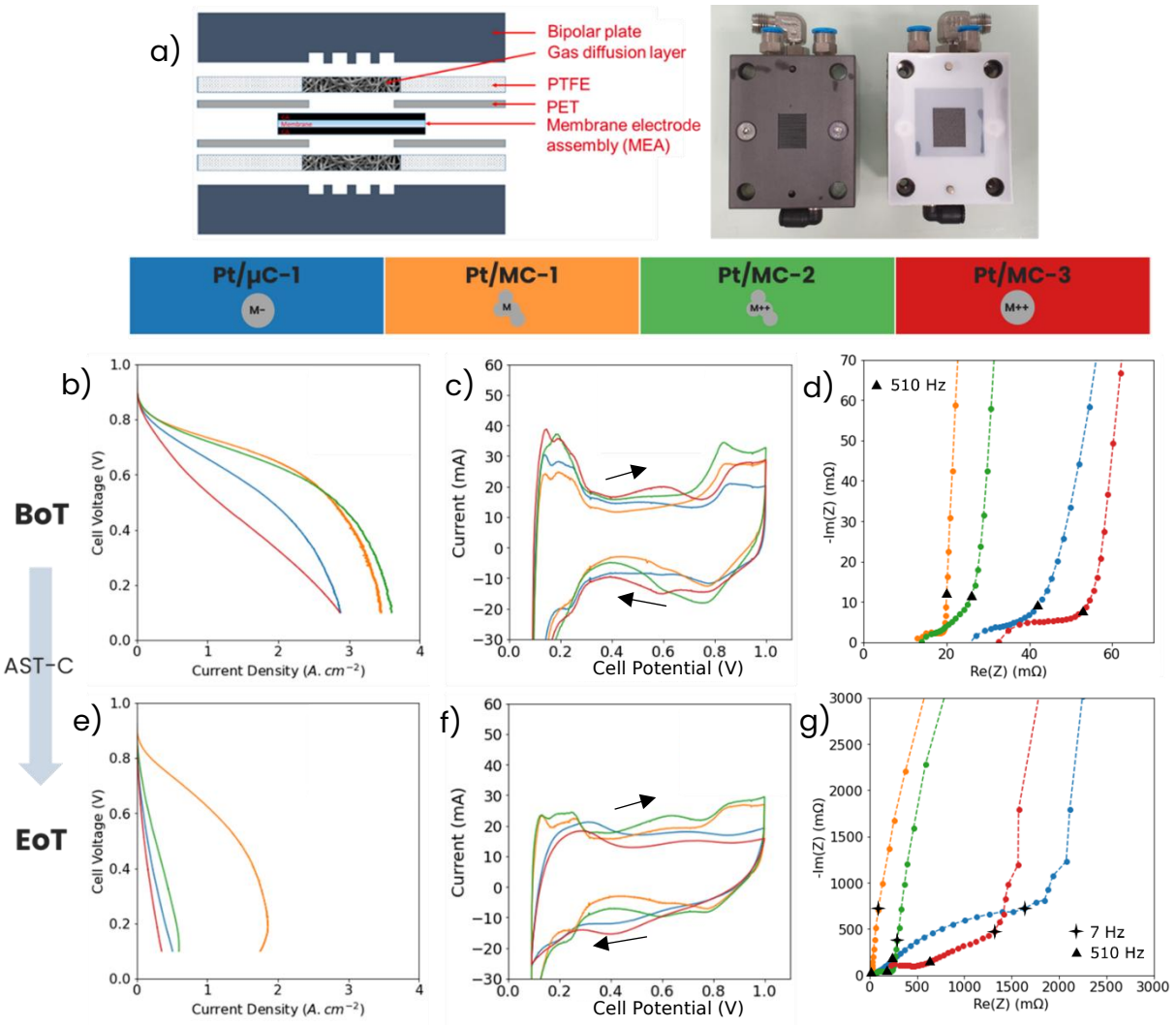


Figure 4.16. a) Schéma de principe de l'assemblage de la cellule diférentielle pour réaliser les caractérisations électrochimiques, b) Courbes de polarisation de début de test (BoT) et e) de fin de test (EoT) à 80°C et 100%RH sous H2/Air, c) BoT et f) Voltamétrie cyclique EoT à 30°C et 100%RH sous H_2/N_2, d) BoT et g) Spectres d'impédance électrochimique potentiostatique EoT à 0,4V de 100kHz à 500mHz BoT à 80°C et 100%RH sous H_2/N_2, pour les quatre AME fabriqués avec les catalyseurs Pt/C synthétisés

La figure 4.16-b présente les courbes de polarisation initiales avant les tests de durabilité, au stade « début de test » (BoT, « begin of test »). Les quatre échantillons présentent des tendances similaires, cependant, les AME composés avec les catalyseurs Pt/MC-1 et Pt/MC-2 présentent des densités de courant bien plus élevées à potentiel de fonctionnement équivalent que les AME composés de Pt/µC-1 et Pt/MC-3. À un potentiel de fonctionnement de 0,6 V, le Pt/MC-1 délivre une densité de courant de 2,3 A.cm^{-2}, l'AME avec Pt/MC-2 atteint 2,2 A.cm^{-2} au même potentiel, tandis que les AME composés de Pt/µC-1 et Pt/MC-3 donnent respectivement 1,4 A.cm^{-2} et 0,7 A.cm^{-2} au même potentiel de fonctionnement.

Les courbes de polarisation BoT et EoT sont présentées respectivement sur les figures 4.16-a et 4.16-e. On observe que les performances (densités de courant obtenues pour un même potentiel de travail) varient d'un AME à l'autre, avant et après les cycles d'AST-C. Des tendances similaires peuvent être observées pour les AME Pt/MC-1 et Pt/MC-2. Les diminutions de densité de courant obtenues pour les AME Pt/MC-3 et Pt/µC-1 pourraient s'expliquer en partie par l'hétérogénéité des couches actives cathodiques.

Des voltampérométries cycliques (figure 4.16-c en BoT et 4.16-f en EoT) ont également été réalisées pour caractériser la structure des couches actives cathodiques. Tous les AME présentent un pic de désorption des protons pour des potentiels inférieurs à 0,35 V (courant positif I>0), dont l'intensité varie selon l'échantillon. La forme du pic HUPD (« underpotential deposited hydrogen ») varie selon l'AME : elle est similaire en apparence pour Pt/µC-1, Pt/MC-1 et Pt/MC-3 où l'on retrouve un pic intense autour de 0,15 V suivi d'un autre pic moins marqué autour de 0,2 V. En revanche, Pt/MC-2 présente un pic très intense dans le HUPD centré autour de 0,2 V. Pour un même système et des conditions opératoires identiques, ces différents profils dans le pic HUPD peuvent suggérer la présence de platine polycristallin, qui conduit à une désorption des protons différente selon la facette du cristal sur laquelle les H^+ sont adsorbés[21], [22]. Ceci peut également être associé à une pollution résiduelle sur les sites actifs du platine, en particulier dans le cas de Pt/MC-2. De plus, on observe un pic d'oxydation (courant I>0) entre 0,4 et 0,8 V, notamment pour l'AME Pt/MC-3. Ce pic redox est attribué au processus de transfert d'un électron impliquant des groupes quinone/hydroquinone décrit dans la littérature, ce qui pourrait suggérer la présence de groupes oxygénés en surface des supports carbonés des catalyseurs [9]. Enfin, on observe la présence de pics caractéristiques dès 0,8 V correspondant à l'oxydation (I>0) et à la réduction (I<0) du Pt ou des oxydes de Pt pour l'ensemble des AME. Cependant, on constate que l'intensité de ces pics et leurs positions ne sont pas exactement identiques selon les échantillons, notamment pour l'AME avec Pt/MC-3 (observation d'un décalage vers le potentiel le plus élevé).

Des spectres d'impédance ont également été enregistrés en mode électrode de bloquante afin de caractériser les résistances des couches actives de la cathode. Les données ont été modélisées et seront détaillées ultérieurement, notamment dans le tableau 4.8. La durabilité des différentes couches cathodiques fabriquées avec les catalyseurs synthétisés est évaluée dans une cellule différentielle à l'aide d'un type d'AST-C [23]. Diverses caractérisations électrochimiques sont réalisées avant (BoT) et après (EoT, « end of test ») dégradation accélérée AST-C, notamment des courbes de polarisation (visibles sur la figure 4.16), qui offrent une vue d'ensemble des performances d'un système donné.

Les spectres d'impédance potentiostatiques (PEIS) à 0,4 V sous H_2/N_2 des AME sont également présentés sur les figures 4.16-c et 4.16-g. Des « fréquences références » à 510 Hz et 7 Hz ont été placées sur les spectres afin de faciliter leur lecture et la comparaison entre les stades BoT/EoT. Des spectres caractéristiques du mode électrodes bloquantes peuvent être observés, avec des spectres similaires avant et après 500 cycles de dégradation pour l'AME fabriqué à partir de Pt/MC-1, tandis qu'une augmentation de la longueur de pente à 45° est observée pour les AME Pt/µC-1, Pt/MC-2 et Pt/MC-3. À partir de ces spectres, il est possible d'extraire les résistances haute fréquence et protonique des différentes couches actives cathodiques à partir d'un modèle classique de ligne de transmission. L'exploitation de ces spectres est essentielle pour comprendre les phénomènes de dégradation impactant la structure des couches actives, les interfaces et évaluer la durabilité des différentes AME.

Le tableau 4.9 résume les résistances haute fréquence (HFR, « high frequency resistance »), les résistances protoniques (R_P) obtenues à partir des PEIS de la figure 4.16. Les HFR sont des indicateurs du transport de charge de la cellule et des phénomènes de contact électrique dans le système : elles comprennent plusieurs composants, comme l'AME, la GDL, les câbles, etc. Pour un même montage expérimental, la contribution principale est souvent attribuée au transport de protons à travers la membrane échangeuse de protons PEM (en supposant que la conductivité de la couche active et du support carboné est négligeable par rapport à cette contribution). Au stade BoT, les AME composés

de Pt/MC-1 et Pt/MC-2 ont des HFR similaires et les plus faibles des 4 échantillons, à savoir 29,1 mΩ.cm² et 28,2 mΩ.cm² respectivement.

Tableau 4.9. Aperçu des résistances haute fréquence HFR, des résistances protoniques RP à BoT et EoT extraites de PEIS à 0,4 V à 80 °C, 1,5 bars^{abs} et 100 % HR sous H_2/N_2, et des résistances de transport de masse R_{MT} à BoT et EoT extraites de la mesure du courant limite O_2 à 80 °C et 80 % HR affichée à 1,5 bars^{abs} pour les quatre AME fabriqués avec les catalyseurs Pt/C synthétisés

Sample Name	**HFR (mΩ.cm²)**		**R_p (mΩ.cm²)**		**R_{MT} (S.m^{-1})**	
	BoT	**EoT**	**BoT**	**EoT**	**BoT**	**EoT**
AME Pt/µC-1	47,6	610,0	62,9	(5524,2) →∞	94,0	109,2
AME Pt/MC-1	29,1	33,6	19,3	15,3	93,5	248,6
AME Pt/MC-2	28,2	74,6	60,1	371,2	86,0	720,3
AME Pt/MC-3	65,6	1008,2	58,5	(3479,4) →∞	87,3	149,7

Les AME de Pt/µC-1 et Pt/MC-3 présentent des HFR environ deux fois supérieures à ceux des deux premiers AME. Le Pt/MC-3 présente une HFR de 65,6 mΩ.cm² et le Pt/µC-1 de 47,6 mΩ.cm². Après AST-C, les HFR globales des échantillons augmentent. L'AME avec Pt/MC-1 présente la HFR la plus faible en EoT avec une valeur de 33,6 mΩ.cm² (soit une augmentation de 15 %), suivi de l'AME avec Pt/MC-2 qui présente une HFR de 74,6 mΩ.cm² en EoT (soit une augmentation de 165 %). Les deux AME avec Pt/µC-1 et Pt/MC-3 présentent des HFR qui augmentent considérablement : nous observons une multiplication de la valeur HFR du Pt/µC-1 par 13 et de plus de 15 pour l'AME Pt/MC-3. La différence de HFR peut s'expliquer par une faible percolation des particules de carbone dans la couche active cathodique de Pt/µC-1 et Pt/MC-3, et probablement par une trop grande quantité d'ionomère associée à une mauvaise interface entre la membrane PEM et la couche active cathodique, au stade BoT (le procédé de fabrication de l'AME et de la formulation de l'encre n'est probablement pas optimale pour ce type de catalyseur). Au stade EoT, le phénomène de corrosion et de consommation du carbone pourrait avoir renforcé ce phénomène en entraînant une augmentation drastique de la résistance du système électrique global, en particulier pour Pt/µC-1 et Pt/MC-3. Ces hypothèses supposent que la membrane PEM elle-même n'a pas subi de dégradation interne lors de l'AST-C, ciblant uniquement la corrosion du carbone.

La mesure de la résistance protonique R_P permet de caractériser la résistance à la diffusion des protons au sein des couches actives cathodiques vers les sites électrochimiques actifs. En ajustant les résistances protoniques (voir le tableau 4.9), on constate des différences entre tous les AME. Au stade BoT, le même ordre de grandeur de résistances protoniques autour de 60 mΩ.cm² est observé pour les échantillons contenant Pt/µC-1, Pt/MC-2 et Pt/MC-3. En revanche, la résistance protonique de Pt/MC-1 au stade BoT est environ 3 fois plus faible. Au stade BoT et à structure carbonée équivalente, la R_P est plus faible pour Pt/MC-1 que pour Pt/MC-2. L'hypothèse principale est que les nanoparticules de platine sont moins accessibles aux protons pour les supports carbonés les plus mésoporeux, donc là où le platine est moins en contact direct avec l'ionomère. Pour le stade EoT, une proposition de modélisation a été faite pour les AME avec Pt/µC-1 et Pt/MC-3, bien que l'apparence des spectrogrammes présentés dans la Figure 4.16-g suggère que le modèle de ligne de transmission classique usuellement utilisé n'est plus valide (perte de la pente de 45° aux hautes fréquences en particulier, incertitudes du modèle élevées, l'hypothèse principale est que l'AST-C a conduit à un phénomène de type « court-circuit »). Ainsi, les AME avec Pt/µC-1 et Pt/MC-3 présentent des

augmentations de résistance protonique drastiques en EoT. L'AME avec Pt/MC-2 présente également une augmentation de plus de 6 fois de sa résistance protonique entre les étapes BoT et EoT. La résistance protonique modélisée pour l'AME fabriqué avec Pt/MC-1 diminue entre les étapes BoT et EoT, pour afficher une valeur de 15,3 mΩ.cm² en EoT. Avant AST-C, l'AME Pt/MC-2 présente une résistance protonique 5 fois supérieure à celle de l'AME Pt/MC-1. De même, après AST-C, la résistance protonique de l'AME Pt/MC-1 ne varie pas (une légère diminution est observée), tandis que celle de l'AME Pt/MC-2 est multipliée par près de 6. La principale hypothèse avancée pour expliquer ces observations est un réarrangement structural (voire un effondrement par corrosion du support carboné) de la couche active cathodique de l'AME Pt/MC-2 et/ou une formulation d'encre inadaptée aux catalyseurs Pt/µC-1, Pt/MC-2 et Pt/MC-3 synthétisés (en particulier, un volume mésoporeux plus important et une surface BET plus importante pour le MC-2 et le MC-3 par rapport au MC-1). De plus, la distribution du ionomère semble jouer un rôle majeur dans la durabilité obtenue par AST-C. Afin d'évaluer les résistances au transport de masse, la résistance au transport de matière (R_{MT}) est principalement associée à la résistance à la diffusion de l'oxygène vers les sites actifs des couches actives cathodiques de chaque AME. Elle permet de caractériser l'accessibilité des réactifs aux sites actifs électrochimiques. Pour simplifier la lecture des valeurs, les différentes résistances au transport de masse à 1,5 bars absolus pour une concentration en oxygène de 0,5 % pour chaque échantillon d'AME sont présentées dans le tableau 4.9. À l'état initial, tous les AME présentent une résistance à la diffusion de l'oxygène très similaire. Cela peut s'expliquer par le fait que chaque AME possède des couches actives similaires (encre catalytique similaire, chargement similaire, etc., en supposant que la contribution majeure soit la diffusion de l'oxygène à travers la GDL). Cependant, après dégradation de l'AST-C, on observe une nette différence et une augmentation générale de cette résistance à la diffusion de l'oxygène au stade EoT. Elle apparaît très marquée pour les AME avec les catalyseurs Pt/MC-2 et Pt/MC-3 avec des volumes mésoporeux plus importants : cela pourrait soutenir l'hypothèse d'effondrement de la structure de la couche active par corrosion du carbone.

Les voltampérométries cycliques à 30 °C sous H_2/N_2 sont présentées en BoT et EoT sur les figures 4.16-c et 16-f. Elles corroborent l'hypothèse d'effondrement structural dû à la corrosion du carbone et fournissent des informations complémentaires sur les sites actifs accessibles aux réactifs et notamment sur l'état de la structure de l'électrode cathodique. Au stade BoT, il est intéressant de noter la présence d'un épaulement significatif autour de 0,65 V/Réf (I>0) pour l'AME Pt/MC-3 ainsi qu'une intensité plus élevée de la double couche capacitive de carbone aux potentiels intermédiaires compris entre 0,4 V et 0,7 V (où il n'y a pas de contribution due au platine en théorie), en particulier pour les échantillons Pt/µC-1, Pt/MC-2 et Pt/MC-3. Ceci peut s'expliquer par les différentes chimies de surface des catalyseurs (voir les résultats XPS précédents), par la présence de groupes oxygénés à la surface des catalyseurs (quinone/hydroquinone par exemple) ainsi que par la haute surface spécifique des carbones[24]. À l'étape EoT, l'épaississement de la bande de double couche capacitive a été généralisé à tous les échantillons. De plus, on observe l'apparition d'un épaulement autour de 0,65 V pour tous les AME et très marqué pour l'AME Pt/MC-2.

À partir des pics HUPD (dans la région des courants positifs, potentiel inférieur à 0,4 V) pour les différents AME, il est possible de calculer l'ECSA. Toutes les ECSA BoT et EoT sont présentées dans la Figure 4.17-a. On observe une diminution plus ou moins marquée de l'ECSA pour tous les AME après AST-C entre les étapes BoT et EoT : les sites actifs accessibles à l'hydrogène sont dégradés et moins accessibles. Ceci peut s'expliquer par l'effondrement de la structure de la couche active et un

réarrangement du ionomère. Cette diminution de l'ECSA est la plus faible pour l'AME comprenant Pt/MC-1, suivi du AME comprenant Pt/MC-2.

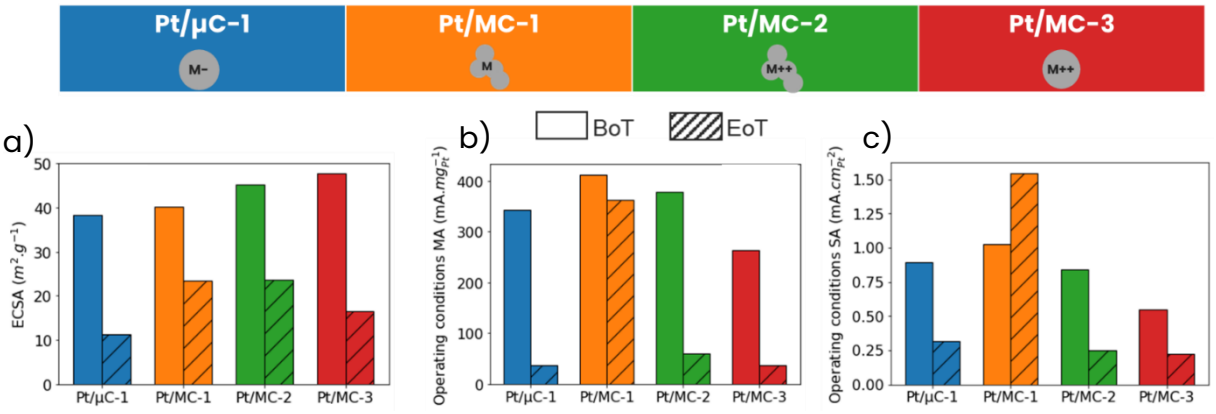


Figure 4.17. Comparaison de a) ECSA à 30 °C et 100 %HR à partir de voltamétries cycliques, b) Conditions opératoires (H_2/Air, 80 °C et 100 %HR) activités massiques (MA) et c) Conditions opératoires activités spécifiques (SA) BoT et EoT à 80°C et 100%HR extraites à 0,85 V.

On constate qu'au stade BoT, les ECSA semblent plus élevées pour les AME fabriqués avec les catalyseurs présentant la plus grande surface développée et les plus petites tailles de particules. Cependant, au stade EoT, la meilleure rétention d'ECSA est observée pour les échantillons Pt/MC-1 et Pt/MC-2, qui présentent des caractéristiques intermédiaires sur ces deux points.

Cependant, le lien entre l'ECSA et la durabilité des performances des AME doit être nuancé : on observe en effet que l'ECSA de l'AME Pt/MC-3 est la plus élevée au stade BoT (Figure 4.17-a), tandis qu'il délivre la plus faible densité de courant sur toute la plage de potentiel de la courbe de polarisation (Figure 4.16-b) par rapport aux autres échantillons. Il convient toutefois de rappeler que la formulation de l'encre et le procédé de fabrication de l'AME (identique pour les quatre échantillons) peuvent ne pas convenir à tous les catalyseurs et ne pas permettre d'obtenir leurs performances optimales, en particulier pour Pt/µC-1 et Pt/MC-3. Les figures 4.17-b et 4.17-c présentent les courants délivrés par les différents AME au point de fonctionnement à 0,85 V sous air/H_2, normalisés par la charge en platine des électrodes (« activité massique en condition de fonctionnement ») et par la surface de platine accessible dans les électrodes (« activité surfacique en condition de fonctionnement »). À l'étape BoT, l'AME Pt/MC-1 présente l'activité massique la plus élevée, suivie de Pt/MC-2, Pt/µC-1 et enfin Pt/MC-3. À l'étape EoT, seul l'AME Pt/MC-1 conserve une activité massique similaire, tandis que celle des trois autres échantillons s'effondre significativement. De même, une meilleure activité de surface est observée pour l'AME Pt/MC-1 en BoT. À l'étape EoT, tous les échantillons présentent une diminution, à l'exception de l'AME Pt/MC-1 qui présente une augmentation de ce paramètre. Ces mesures doivent être effectuées sous oxygène pur pour confirmer ces tendances initiales. En résumé, l'analyse électrochimique a montré que les catalyseurs Pt/MC-1 et Pt/MC-2 ont initialement obtenu les meilleurs résultats, avec des densités de courant élevées, de faibles résistances et des surfaces électrochimiques (ECSA) favorables. Le Pt/MC-1 s'est distingué par sa durabilité, conservant ses performances et sa structure après des tests de contrainte accélérés (AST-C), tandis que le Pt/MC-2 a subi une dégradation modérée. En revanche, les catalyseurs Pt/µC-1 et Pt/MC-3 ont présenté de faibles performances au fil du temps, affichant des augmentations significatives de la résistance et de la perte d'ECSA.

La figure *** présente les tests en reproductivité des analyses et caractérisations électrochimiques effectuées ci-dessus.

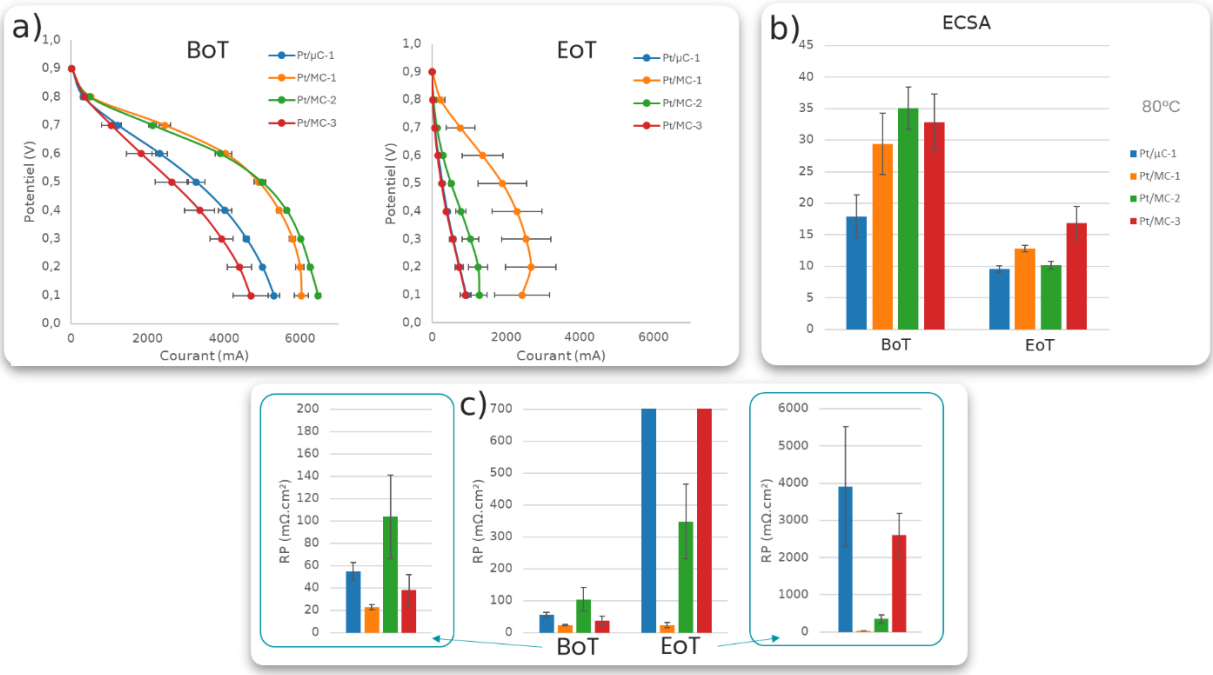


Figure 4.18. Reproductibilité des résultats pour 3 AME distincts (fabriqués selon procédés identiques et à partir des mêmes sets d'enduction pour chaque catalyseur Pt/C) pour les caractérisations électrochimiques aux stades BoT et EoT en cellule différentielle a) Courbes de polarisation, b) ECSA, c) Extraction de la résistance protonique

Les tendances affichées permettent d'appuyer la discussion des résultats présentés précédemment et de confirmer les tendances établies.

4.2.6 Analyses post-mortem des AME après AST-C

Des analyses post-mortem par MEB et spectroscopie Raman ont été réalisées sur les AME réalisés avec les catalyseurs Pt/MC-1, Pt/MC-2 et Pt/MC-3 respectivement, ayant subi le même test de vieillissement par AST-C. L'AME réalisé avec le Pt/µC-1 n'a pas pu être analysé correctement lors des analyses post-mortem (de plus, ce dernier présentait un intérêt limité au regard des performances démontrées précédemment). L'ensemble des résultats est présenté dans la figure 4.18. Ces analyses visent à compléter les observations électrochimiques réalisées dans la partie précédente.

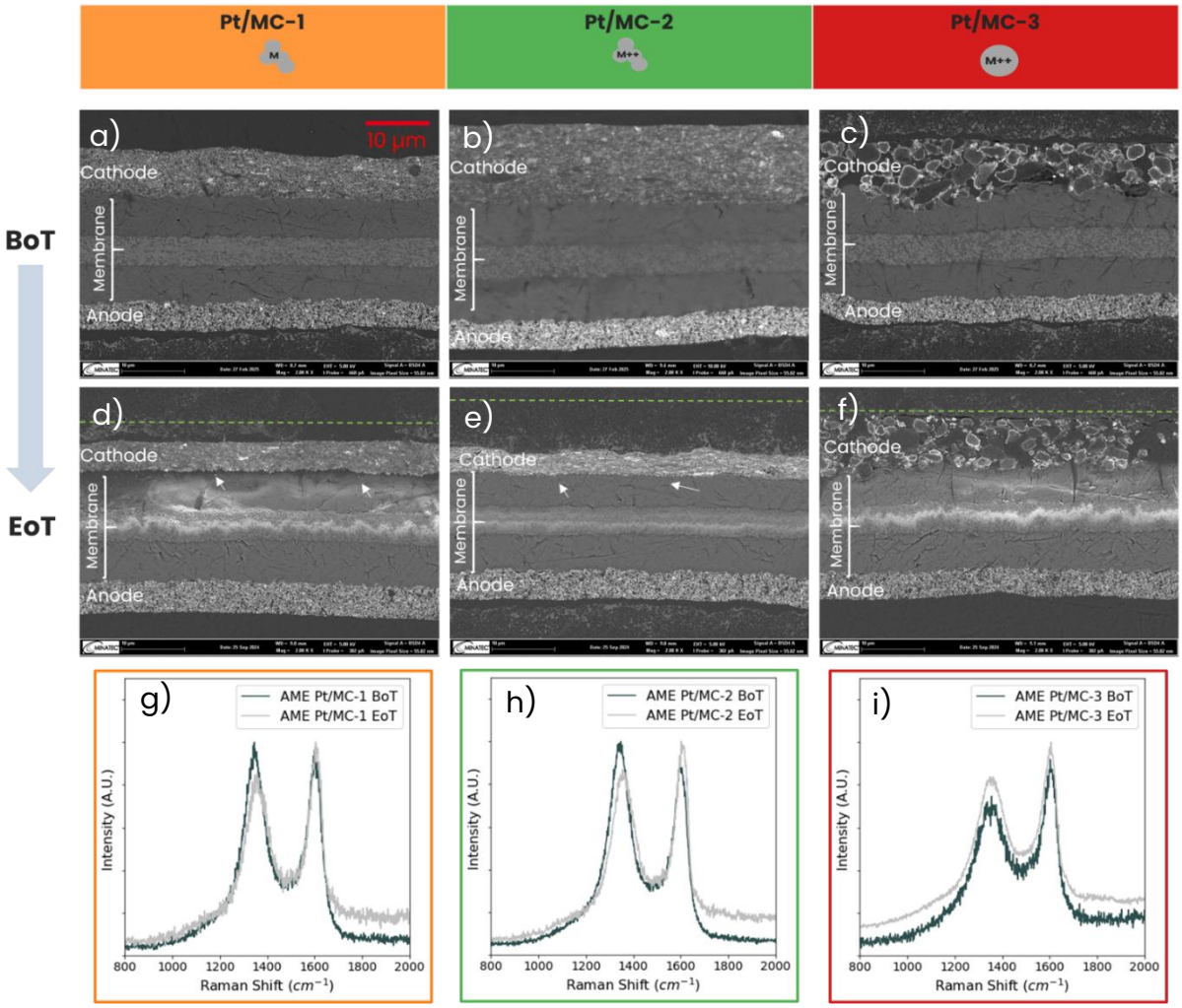


Figure 4.18. Images SEM en coupe transversale des AME contenant dans les couches actives de la cathode a) Pt/MC-1 BoT, b) Pt/MC-1 EoT, c) Pt/MC-2 BoT, d) Pt/MC-2 EoT, e) Pt/MC-3 BoT, f) Pt/MC-3 EoT, spectres Raman de BoT et EoT AME fabriqués avec les catalyseurs g) Pt/MC-1, h) Pt/MC-2 et i) Pt/MC-3

Les figures 4.18-a, 4.18-b et 4.18-c présentent les coupes d'AME réalisées avant les tests de dégradation, c'est-à-dire au stade BoT. Il est intéressant de noter que les cathodes diffèrent en épaisseur et en structure interne pour chaque AME (contrairement aux anodes, qui sont identiques pour chaque AME car issues du même lot d'enduction). L'AME avec le catalyseur Pt/MC-1 présente une couche active cathodique relativement homogène : une porosité interne homogène et une quasi-absence d'agglomérats de platine sont observées. Son épaisseur moyenne est de 7,0 µm. L'AME avec Pt/MC-2 présente une structure similaire à celle du premier échantillon et une porosité interne homogène. Ceci peut s'expliquer par le fait que les deux catalyseurs présentent des structures de support carboné et une granulométrie primaire de carbone similaires, bien que le volume mésoporeux induit soit différent. Cependant, on peut noter la présence de quelques agglomérats de platine minoritaires dans la couche active de l'AME Pt/MC-2 par rapport à l'AME Pt/MC-1. La principale différence entre les AME Pt/MC-1 et Pt/MC-2 réside dans l'épaisseur plus importante de la couche active cathodique Pt/MC-2 : l'épaisseur moyenne de la couche active cathodique Pt/MC-2 est de 12,3 µm. Plusieurs explications pourraient expliquer cette observation. La première est que les catalyseurs Pt/MC-1 et Pt/MC-2 présentent des charges massiques légèrement différentes (bien que similaires). Le Pt/MC-1 présente une charge massique mesurée de 40,9 % en poids de Pt par TGA, tandis que le Pt/MC-2 n'atteint que 35,7 % en poids de Pt, ce qui nécessite une épaisseur et une

quantité de matériaux plus importantes pour atteindre la même charge surfacique cible de Pt de 0,16 mgPt/cm². Un deuxième facteur pourrait provenir de la formulation de l'encre catalytique utilisée pour fabriquer les couches actives de la cathode : si la teneur en solide des encres diffère, cela peut également conduire à augmenter (ou réduire dans certains cas) l'épaisseur de la couche active pour obtenir la même charge surfacique de Pt dans l'électrode. Cette augmentation de l'épaisseur de la couche active cathodique peut également être à l'origine d'une plus grande résistance protonique (résistance à la circulation des protons au sein d'une couche active) ainsi que d'une plus grande résistance à la diffusion de l'oxygène (voir tableau 4.9). Enfin, l'AME composé avec le catalyseur Pt/MC-3 présente des propriétés structurales originales par rapport aux deux premiers échantillons. L'épaisseur moyenne de la couche active est de 8,3 µm, ce qui représente un intermédiaire entre les épaisseurs des couches actives cathodiques de Pt/MC-1 et Pt/MC-2. Le support carboné MC-3 présente des particules de carbone primaire de l'ordre de 2,1 µm en moyenne, ce qui correspond à l'ordre de grandeur de l'épaisseur des couches actives cathodiques des PEMFC (du µm à la dizaine de µm). Ainsi, une structure interne très hétérogène est obtenue, la porosité induite de la couche active étant gouvernée par la granulométrie du support carbone MC-3. De plus, la présence de quelques agrégats de Pt peut être observée. Les nanoparticules de Pt apparaissent moins bien dispersées et distribuées dans cette couche active que celles des AME Pt/MC-1 et Pt/MC-2. En conclusion, la granulométrie des supports carbonés influence la structure de la couche active avec des formulations d'encre équivalentes. Ceci peut influencer indirectement les performances mesurées lors des analyses électrochimiques, notamment sur les résistances à la diffusion des protons et de l'oxygène.

Les figures 4.18-d, 4.18-e et 4.18-f présentent les coupes transversales des AME obtenues après le test de dégradation AST-C, c'est-à-dire à l'étape EoT. De même, diverses observations peuvent être faites, notamment concernant les couches actives cathodiques (on note que la structure de l'anode est identique entre BoT et EoT).

L'AME fabriquée avec Pt/MC-1 présente une diminution d'épaisseur au niveau de la couche active cathodique. En EoT, l'épaisseur moyenne enregistrée est de 4,7 µm en moyenne, soit une diminution d'environ 33 % par rapport à l'épaisseur initiale. Cette diminution d'épaisseur s'accompagne d'un effondrement partiel de la porosité interne de la couche active cathodique (une faible porosité est toutefois toujours observée en EoT). On observe également une augmentation de la présence de petits agglomérats de platine dans la couche active. De plus, des agglomérats de platine sont également visibles dans la membrane PEM à proximité de la couche active cathodique. L'AME Pt/MC-2 présente une diminution drastique de l'épaisseur de sa couche active cathodique : en EoT, l'épaisseur moyenne enregistrée est de 3,7 µm, soit une diminution de 70 % par rapport à l'épaisseur initiale. La structure poreuse initiale de la couche active cathodique a pratiquement disparu. De nombreux agglomérats de platine sont observables sous forme de strates et d'empilements : les sites actifs semblent avoir été complètement dénaturés par rapport à leur état initial, la couche active étant devenue très hétérogène. De plus, des agglomérats de platine sont présents dans la membrane PEM près de l'interface avec la cathode. L'AME Pt/MC-2 semble présenter les mêmes phénomènes de dégradation, mais de manière beaucoup plus sévère et exacerbée. Comme pour les deux échantillons précédents, l'AME contenant le catalyseur Pt/MC-3 présente également une diminution de l'épaisseur de la couche active en EoT. L'épaisseur moyenne est de 7,8 µm, soit une diminution d'environ 7 %. La porosité intrinsèque de la couche active reste très hétérogène ; on peut toutefois noter que les particules de carbone primaires semblent plus isolées avec un lien de percolation plus faible entre elles que dans la couche active BoT. Des agglomérats de platine disséminés sont observés dans la couche active en EoT,

comme en BoT. Contrairement aux AME avec Pt/MC-1 et Pt/MC-2, la présence de platine dans la membrane n'est pas observée.

Lors de l'AST-C simulant les phases de démarrage et d'arrêt, le phénomène de corrosion du support carboné semble exacerbé. Le carbone est probablement consommé, entraînant la production de CO_2 libéré en sortie de cellule (des analyses par spectroscopie de masse pourrait être envisagée pour compléter les observations, comme du DEMS, «Differential Electrochemical Mass Spectrometry »). La corrosion du carbone entraîne alors un effondrement de la structure poreuse des électrodes, ce qui conduit à un blocage de l'accès aux sites actifs du platine, à une augmentation de la résistance à la diffusion des protons et à une diffusion de l'oxygène. Ce phénomène de dégradation provoque également le détachement de particules de Pt dans la couche active : ces dernières semblent reformer des agglomérats dans la couche active ou dans la membrane à proximité de la cathode. Un autre paramètre pouvant expliquer ces différents degrés d'effondrement est « l'épaisseur de paroi » (épaisseur de carbone entre deux pores) des supports carbonés, déjà rapportée dans la littérature [25], mais qui n'a pas pu être étudiée dans cette étude.

Des analyses par spectroscopie Raman ont également été réalisées sur les différents AME de BoT et EoT. L'objectif était de déterminer dans quelle mesure l'AST-C impactait la structure du carbone et l'évolution de l'arrangement structural des supports carbonés de catalyseur, en suivant le rapport des bandes D1 (1350 cm^{-1}, attribuées aux domaines de carbone amorphe et aux bords des plans cristallographiques de graphite) et G (1585 cm^{-1}, attribuées aux structures de graphite ordonnées). Les figures 4.18-g, 4.18-h et 4.18-i présentent les différents spectres Raman de BoT et EoT.

Les couches actives cathodiques composées de Pt/MC-1 et de Pt/MC-2 présentent des spectres Raman assez similaires au stade BoT. Les ratios calculés pour chacune des couches actives cathodiques sont respectivement I_{D1}/I_G (AME Pt/MC-1) = 1,10 et I_{D1}/I_G (AME Pt/MC-1) = 1,12 dans BoT. Pour l'AME composé de Pt/MC-3, ce rapport change et est mesuré à I_{D1}/I_G (AME Pt/MC-1) = 0,78 en BoT.

Après les tests de dégradation, les rapports des bandes D1 et G diminuent pour les deux premiers AME, puis passent à I_{D1}/I_G (AME Pt/MC-1) = 0,87 et I_{D1}/I_G (AME Pt/MC-2) = 0,85 en EoT. Une diminution de l'intensité de la bande D1 et un léger affinement de la bande G sont observés par rapport à l'étape BoT. De même, on observe un léger décalage de ces deux bandes, D1 semblant se décaler vers 1 375 cm^{-1} et la bande G semblant se décaler vers 1 600 cm^{-1}. Le décalage de la bande G suggère que la contribution de la bande D2 (également présente vers 1600 cm^{-1}) est plus importante dans l'étape EoT que dans l'étape BoT. Pour l'AME composé avec le catalyseur Pt/MC-3, nous notons une augmentation du rapport par rapport à l'étape BoT puisque I_{D1}/I_G (AME Pt/MC-3) = 0,86 dans l'EoT. Cela suggère que l'intensité de la bande D1 est plus importante dans l'EoT que dans le BoT, ce qui signifierait qu'il y a une augmentation du domaine amorphe dans la structure du support carboné. Par conséquent, cela pourrait suggérer l'existence de différents mécanismes de dégradation du carbone (induits par les AST-C) selon la nature du support carboné. En conclusion, la diminution de la bande D1 suggère que les domaines amorphes ont été préférentiellement oxydés pendant l'AST-C pour les couches actives contenant Pt/MC-1 et Pt/MC-2. Ceci a conduit à un effondrement plus ou moins significatif de la structure de l'électrode. La bande D1 semble avoir une contribution plus importante dans l'EoT que dans le BoT, ce qui pourrait également suggérer la formation de défauts de surface dans les domaines cristallins du carbone. Ces résultats sont conformes aux travaux de Castanheira et al. [9] qui observent également des évolutions dans l'intensité des bandes D1 fet G.

4.3 Conclusion

Cette étude examine la stabilité des structures carbonées mésoporeuses, en particulier face au mécanisme de dégradation par corrosion du carbone (simulé par AST-C, phases de « démarrage » et « d'arrêt ») dans les couches cathodiques des PEMFC. Quatre carbones aux propriétés structurales différentes ont été caractérisés et utilisés comme supports pour les catalyseurs Pt/C. L'objectif était d'évaluer les bénéfices et les liens entre la durabilité à la corrosion de ces matériaux et leur structure micro/mésoporeuse. À cette fin, des catalyseurs Pt/C ont été synthétisés à partir des quatre supports carbonés sélectionnés par une voie polyol identique et intégrés dans des couches actives cathodiques, puis dans des AME pour être testés par AST-C dans des systèmes réels à petite échelle.

- Le dépôt de nanoparticules de platine modifie significativement les propriétés texturales et physicochimiques des supports carbonés. Une diminution notable de la surface spécifique et du volume poreux total est observée, affectant particulièrement le domaine mésoporeux. Malgré cette réduction, la distribution de la taille des mésopores reste inchangée après la synthèse polyol, indiquant la stabilité structurelle du réseau poreux. L'XPS révèle une présence accrue de groupes fonctionnels oxygénés après dépôt de Pt, suggérant que les nanoparticules de Pt ne se déposent pas simplement à la surface, mais sont ancrées dans la structure du carbone, ce qui est particulièrement évident dans les échantillons Pt/MC-1 et Pt/MC-2.

- Le comportement d'adsorption d'eau varie avec l'humidité relative. À forte humidité, la capacité d'adsorption est principalement déterminée par la porosité du support carboné ; les matériaux présentant des volumes de pores plus importants et une distribution granulométrique plus large présentent une absorption d'eau plus importante. En revanche, à faible humidité relative, la chimie de surface joue un rôle prépondérant. La présence de Pt confère un caractère hydrophile aux catalyseurs, améliorant leur affinité pour l'eau par rapport au carbone initial, intrinsèquement plus hydrophobe. De plus, les groupes de surface oxygénés semblent contribuer de manière significative à cette hydrophilie accrue.

Ces quatre catalyseurs ont ensuite été intégrés dans des couches actives cathodiques, puis dans des AME pour être testés par AST-C dans des systèmes réels à petite échelle en cellule différentielle.

- Les caractérisations électrochimiques ont révélé que les AME avec catalyseurs Pt/MC-1 et Pt/MC-2 présentaient initialement les meilleures performances, avec des densités de courant élevées, de faibles résistances haute fréquence et protoniques, et des hautes surfaces électrochimiques ECSA. Le Pt/MC-1 a démontré une durabilité supérieure face à l'AST-C, conservant ses performances et en parti sa structure d'électrode poreuse, tandis que le Pt/MC-2 a présenté une dégradation modérée à forte. En revanche, les AME avec Pt/µC-1 et Pt/MC-3 ont montré une faible rétention des performances, marquée par des augmentations drastiques des résistances, des pertes ECSA et des signes d'effondrement structurel.

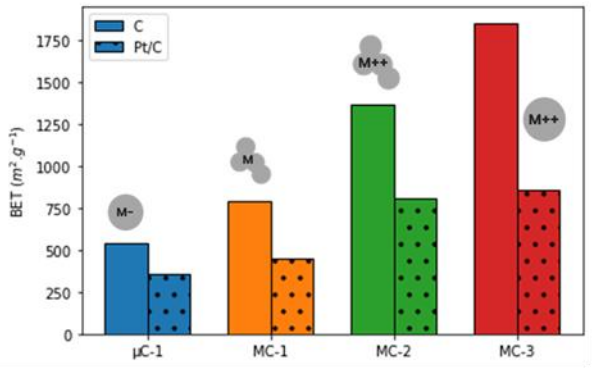
- Les analyses MEB post-mortem ont confirmé ces résultats. L'AME Pt/MC-1 a conservé une couche active cathodique relativement homogène après AST-C, avec une diminution modérée de l'épaisseur (33 %). L'AME Pt/MC-2 a présenté une dégradation structurelle importante, avec une réduction d'épaisseur d'environ 70 %, une perte quasi totale de porosité et une agglomération et une migration généralisées des particules de platine dans la membrane PEM. L'AME Pt/MC-3 n'a présenté qu'une légère réduction d'épaisseur (environ 7 %), mais une hétérogénéité interne est restée, probablement due à la taille micrométrique des particules,

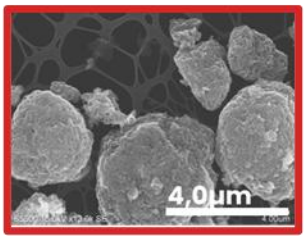
ce qui a entraîné une faible percolation des particules primaires de carbone avant et après AST-C.

- La spectroscopie Raman a permis de compléter les observations MEB plus en détail sur la dégradation du carbone dans les différentes AME. Les AME Pt/MC-1 et Pt/MC-2 ont présenté une diminution du rapport de l'intensité des bandes D1 et G après AST-C, indiquant une oxydation préférentielle des domaines de carbone amorphe. En revanche, l'AME Pt/MC-3 a présenté une augmentation de ce ratio après AST-C, suggérant une augmentation du désordre et la formation de défauts de surface, signes d'un mécanisme de dégradation différent. Le catalyseur Pt/MC-1, présentant l'un des niveaux d'hydrophobicité les plus élevés à humidité relative élevée et faible, conserve de bonnes performances après les tests de dégradation (AST-C), contrairement aux catalyseurs Pt/MC-2 et Pt/MC-3, qui subissent des effondrements structuraux plus prononcés malgré leur volume mésoporeux plus important. Ces résultats suggèrent que l'hydrophobicité et les interactions catalyseur-ionomère sont des facteurs clés pour comprendre la durabilité des couches actives. Ainsi, au-delà du critère de mésoporosité, qui reste bénéfique, la chimie de surface et l'hydrophobicité des matériaux jouent un rôle central dans la résistance à la corrosion du carbone et au vieillissement des couches actives des PEMFC.

Dans l'ensemble, les données démontrent que la structure du carbone et l'interaction catalyseur-ionomère jouent un rôle essentiel dans la durabilité des AME. Le Pt/MC-1 présente un équilibre optimal entre porosité, dispersion du Pt et structure du carbone : il semble offrir le meilleur compromis entre performances initiales et résistance à la corrosion du carbone dans le cadre de nos travaux de recherches. Ces résultats soulignent l'importance d'adapter la morphologie du carbone et la formulation des électrodes pour garantir une activité élevée et une stabilité à long terme des piles à combustible PEM dans des conditions de fonctionnement dynamiques.

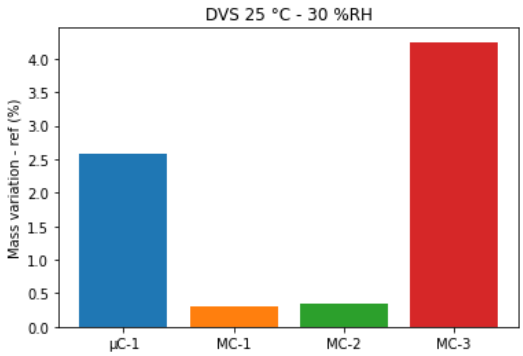
Un résumé visuel des résultats obtenus dans ce chapitre est présenté ci-dessous afin de proposer un classement des différents catalyseurs en termes de performances électrochimiques et de durabilité.











Ces travaux ont permis de montrer qu'il n'y avait pas de lien évident entre la structure mésoporeuse du carbone et la durabilité des piles évaluée par AST-C.

Il est donc apparu important, afin d'expliquer les phénomènes observés, d'étudier l'impact des propriétés hygroscopiques et de la chimie de surface des carbones sur les performances et la durabilité des piles via la post-fonctionnalisation des catalyseurs Pt/C. L'étude sera menée dans la suite du manuscrit sur le catalyseur Pt/MC-2.

4.4 Références

[1] C. Lafforgue, P. Toudret, F. Micoud, M. Heitzmann, J.-F. Blachot, et M. Chatenet, « Manufacturing of carbon-supported platinum cathodes for proton exchange membrane fuel cell using the doctor blade process: Microstructure and performance », *Journal of Power Sources*, vol. 627, p. 235851, janv. 2025, doi: 10.1016/j.jpowsour.2024.235851.

[2] Y.-X. Xiao, J. Ying, H.-W. Liu, et X.-Y. Yang, « Pt–C interactions in carbon-supported Pt-based electrocatalysts », *Front. Chem. Sci. Eng.*, vol. 17, nº 11, p. 1677-1697, nov. 2023, doi: 10.1007/s11705-023-2300-5.

[3] A. Kobayashi *et al.*, « Effect of Pt and Ionomer Distribution on Polymer Electrolyte Fuel Cell Performance and Durability », *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 4, nº 3, Art. nº 3, mars 2021, doi: 10.1021/acsaem.0c02841.

[4] O. Van Der Heijden, S. Park, R. E. Vos, J. J. J. Eggebeen, et M. T. M. Koper, « Tafel Slope Plot as a Tool to Analyze Electrocatalytic Reactions », *ACS Energy Lett.*, vol. 9, nº 4, p. 1871-1879, avr. 2024, doi: 10.1021/acsenergylett.4c00266.

[5] T. Li, J. Shen, G. Chen, S. Guo, et G. Xie, « Performance Comparison of Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Nafion and Aquivion Perfluorosulfonic Acids with Different Equivalent Weights as the Electrode Binders », *ACS Omega*, vol. 5, nº 28, p. 17628-17636, juill. 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c02110.

[6] P. Toudret, « Compréhension et optimisation des couches actives de pile à combustible à membrane échangeuse de protons », Université Grenoble Alpes (UGA), Grenoble, 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://theses.fr/2023GRALI124

[7] T. Mittermeier, A. Weiß, F. Hasché, et H. A. Gasteiger, « PEM Fuel Cell Start-Up/Shut-Down Losses vs Relative Humidity: The Impact of Water in the Electrode Layer on Carbon Corrosion », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, nº 16, p. F1349-F1357, 2018, doi: 10.1149/2.0931816jes.

[8] G. M. Carrabba, E. Sartoretti, E. Parisi, E. Simone, et A. H. A. Monteverde, « Carbon corrosion resistance in PEM fuel cells: Comparative study of short and long side chain perfluorosulfonic acid ionomers », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 133, p. 546-559, juin 2025, doi: 10.1016/j.ijhydene.2025.04.262.

[9] L. Castanheira *et al.*, « Carbon Corrosion in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells: From Model Experiments to Real-Life Operation in Membrane Electrode Assemblies », *ACS Catal.*, vol. 4, nº 7, Art. nº 7, juill. 2014, doi: 10.1021/cs500449q.

[10] H. Daimon, H. Inoue, et M. Inaba, « Pore Structure and Durability Improvement of CNovel® Mesoporous Carbon as a Support Material for Pt Catalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 172, nº 3, p. 034503, mars 2025, doi: 10.1149/1945-7111/adb945.

[11] F. Lapicque, M. Belhadj, C. Bonnet, J. Pauchet, et Y. Thomas, « A critical review on gas diffusion micro and macroporous layers degradations for improved membrane fuel cell durability », *Journal of Power Sources*, vol. 336, p. 40-53, déc. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.10.037.

[12] T. Arlt, M. Klages, M. Messerschmidt, J. Scholta, et I. Manke, « Influence of artificially aged gas diffusion layers on the water management of polymer electrolyte membrane fuel cells analyzed with in-operando synchrotron imaging », *Energy*, vol. 118, p. 502-511, janv. 2017, doi: 10.1016/j.energy.2016.10.061.

[13] Y. Pan, H. Wang, et N. P. Brandon, « Gas diffusion layer degradation in proton exchange membrane fuel cells: Mechanisms, characterization techniques and modelling approaches », *Journal of Power Sources*, vol. 513, p. 230560, nov. 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.230560.

[14] M. Thommes *et al.*, « Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, nº 9-10, p. 1051-1069, oct. 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.

[15] N. Ortlieb, T. Berestok, P. Elsässer, R. Thomann, M. Knäbbeler-Buß, et A. Fischer, « Tailoring Porous N-Doped Carbon Nanospheres for 3D Bottom-Up Electrode Design: A Versatile Synthesis Toolbox for Particle Size Independent Pore Size Control », *Small*, vol. 21, nº 2, p. 2407235, janv. 2025, doi: 10.1002/smll.202407235.

[16] X. Zhang, Y. Yang, L. Guo, et H. Liu, « Effects of carbon corrosion on mass transfer losses in proton exchange membrane fuel cells », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, n° 7, p. 4699-4705, févr. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.08.223.
[17] J. Zhao, Z. Tu, et S. H. Chan, « Carbon corrosion mechanism and mitigation strategies in a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC): A review », *Journal of Power Sources*, vol. 488, p. 229434, mars 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.229434.
[18] M. M. Dubinin, « Water vapor adsorption and the microporous structures of carbonaceous adsorbents », *Carbon*, vol. 18, n° 5, p. 355-364, 1980, doi: 10.1016/0008-6223(80)90007-X.
[19] T. Soboleva, K. Malek, Z. Xie, T. Navessin, et S. Holdcroft, « PEMFC Catalyst Layers: The Role of Micropores and Mesopores on Water Sorption and Fuel Cell Activity », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, n° 6, p. 1827-1837, juin 2011, doi: 10.1021/am200590w.
[20] Yu. M. Vol'fkovich, V. E. Sosenkin, et N. F. Nikol'skaya, « Hydrophilic-hydrophobic and sorption properties of the catalyst layers of electrodes in a proton-exchange membrane fuel cell: A stage-by-stage study », *Russ J Electrochem*, vol. 46, n° 4, p. 438-449, avr. 2010, doi: 10.1134/S1023193510040099.
[21] T. J. P. Hersbach, C. Ye, A. C. Garcia, et M. T. M. Koper, « Tailoring the Electrocatalytic Activity and Selectivity of Pt(111) through Cathodic Corrosion », *ACS Catal.*, vol. 10, n° 24, p. 15104-15113, déc. 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c04016.
[22] R. Gómez, J. M. Orts, B. Álvarez-Ruiz, et J. M. Feliu, « Effect of Temperature on Hydrogen Adsorption on Pt(111), Pt(110), and Pt(100) Electrodes in 0.1 M $HClO_4$ », *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, n° 1, p. 228-238, janv. 2004, doi: 10.1021/jp034982g.
[23] « FCTT AST and Polarization Curve Protocols for PEMFCs – USCAR ». Consulté le: 11 juillet 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://uscar.org/wpfd_file/fctt-ast-and-polarization-curve-protocols-for-pemfcs/
[24] J.-J. Jow, L.-Y. Hsieh, H.-P. Cho, H.-R. Chen, et C.-W. Kuo, « Determination of surface area of carbon-black by simple cyclic-voltammetry measurements in aqueous H2SO4 », *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 19, n° 5, p. 1730-1734, sept. 2013, doi: 10.1016/j.jiec.2013.02.013.
[25] D. Banham, F. Feng, T. Fürstenhaupt, K. Pei, S. Ye, et V. Birss, « Novel Mesoporous Carbon Supports for PEMFC Catalysts », *Catalysts*, vol. 5, n° 3, p. 1046-1067, juin 2015, doi: 10.3390/catal5031046.

Chapitre 5

Rôle de la chimie de surface et du caractère hydrophobe du support carboné sur la durabilité des PEMFC

Dans cette étude, le carbone « MC-2 » (support mésoporeux) issus du chapitre précédent a à nouveau été utilisé. Le catalyseur Pt/MC-2 synthétisé a ensuite était fonctionnalisé de trois manières distinctes.

- Différents traitements de surface ont permis de modifier le caractère hydrophile/hydrophobe de Pt/MC-2, propriété évaluée par des analyses physico-chimiques et par des mesures de sorption dynamique de vapeur d'eau (DVS).
- Les catalyseurs obtenus ont été intégrés dans des encres catalytiques pour fabriquer des AME selon un protocole de préparation identique, puis soumis à des tests de vieillissement accélérés afin d'étudier leur durabilité, en particulier face à la corrosion du carbone.

Chapitre 5. Rôle de la chimie de surface et du caractère hydrophobe du support carboné sur la durabilité des PEMFC

Dans le cadre de cette étude, le carbone mésoporeux MC-2 a été utilisé afin de synthétiser par voie polyol un catalyseur appelé Pt/MC-2 avec un chargement massique cible de 40 wt%Pt. À partir de ce catalyseur de référence, différentes stratégies de fonctionnalisation de surface ont été mises en œuvre, dans le but de moduler le caractère hydrophile ou hydrophobe des matériaux ainsi élaborés. L'objectif principal est d'évaluer l'influence de ce paramètre sur la durabilité des couches actives de piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC), en particulier face aux phénomènes de corrosion du carbone.

Les catalyseurs fonctionnalisés issus du Pt/MC-2 ont ensuite été soumis à un ensemble d'analyses physico-chimiques, permettant d'en caractériser les propriétés chimiques et structurales. Compte tenu du rôle déterminant joué par l'eau dans le fonctionnement des assemblages membrane-électrode (AME), des mesures de sorption dynamique de vapeur d'eau (DVS) ont été réalisées afin d'examiner la capacité d'adsorption d'eau des matériaux étudiés (carbones, catalyseurs et couches actives cathodiques), ainsi que leur comportement hygroscopique.

Les catalyseurs obtenus ont par la suite été incorporés dans une encre catalytique destinée à la fabrication de couches actives cathodiques, selon un protocole reproductible comprenant la formulation de l'encre, son dépôt sur substrat de PTFE, puis le transfert thermique sur membranes PEM. Enfin, afin d'évaluer leur durabilité, les AME ainsi préparés ont été soumis à des tests de vieillissement accéléré (AST-C) dans une cellule différentielle de 1,8 cm².

5.1 Impact de la chimie de surface et du caractère hydrophile/hydrophobe d'un catalyseur Pt/C sur la durabilité d'une couche active face à la corrosion du carbone

Cette première partie décrit la mise en place de protocoles simples pour moduler la chimie de surface du catalyseur Pt/MC-2, présenté dans les chapitres précédents. Les différents catalyseurs synthétisés et traités seront ensuite intégrés en AME afin d'effectuer les tests de durabilité par AST-C.

5.1.1 Méthodes de fonctionnalisation hydrophile/hydrophobe du catalyseur Pt/MC-2

Ce premier paragraphe expose de manière détaillée les protocoles ainsi que les différentes voies de fonctionnalisation retenues. L'objectif de ces approches est de modifier la chimie de surface du catalyseur Pt/MC-2, afin de moduler son caractère hydrophile/hydrophobe.

5.1.1.1 Synthèse du catalyseur Pt/MC-2

Le catalyseur Pt/C avec le support carboné MC-2 montrait une dégradation importante face à la corrosion du carbone engendrée par l'AST-C dans le chapitre 4. Toutefois, ce dernier présente des propriétés structurales et électrochimiques intéressantes en BoT (« begin of test »). Il sera repris dans ce chapitre, afin d'évaluer si la chimie de surface et le caractère hydrophile/hydrophobe des fonctionnalisations effectuées sur le catalyseur Pt/MC-2 peuvent contribuer à l'amélioration de la durabilité des couches actives, et tendre ainsi vers la durabilité de la couche active composée avec Pt/MC-1, face à la corrosion induite par AST-C.

La couche active cathodique basée sur le catalyseur Pt/MC-2 a démontré dans le chapitre 4, une dégradation marquée vis-à-vis de la corrosion du carbone induite par le protocole AST-C (perte de

performances, écroulement de la structure poreuse de l'électrode, etc.). Néanmoins, elle présente en conditions initiales de fonctionnement (« begin of test », BoT) des propriétés structurales et électrochimiques remarquables (équivalentes à l'AME composé avec Pt/MC-1). Dans ce chapitre d'ouverture, le catalyseur Pt/MC-2 est de nouveau étudié afin de déterminer dans quelle mesure la modification de sa chimie de surface, ainsi que l'ajustement de son caractère hydrophile/hydrophobe par fonctionnalisation, peuvent contribuer à renforcer la durabilité des couches actives. L'objectif est d'approcher la stabilité observée pour les couches actives élaborées à partir du catalyseur Pt/MC-1, face à la corrosion du carbone induite par l'AST-C.

Le protocole de synthèse ayant permis l'élaboration du catalyseur Pt/MC-2 (protocole P2) a été présenté dans le chapitre 2. Cette procédure a été reproduite à plusieurs reprises afin d'obtenir une quantité suffisante de catalyseur pour servir de base aux différentes étapes de fonctionnalisation. Le choix méthodologique retenu a consisté, dans un premier temps, à modifier directement le catalyseur Pt/MC-2, c'est-à-dire à mettre en œuvre une post-fonctionnalisation (appliquée après la synthèse polyol), plutôt qu'une pré-fonctionnalisation du support carboné MC-2 en amont du dépôt de platine. Cette approche permet d'écarter l'influence des paramètres liés à la synthèse polyol, ainsi que les éventuelles variations de dispersion et de morphologie des nanoparticules de platine formées sur les différents catalyseurs fonctionnalisés (sachant que les propriétés chimiques de surface du support carboné jouent un rôle déterminant dans le contrôle de leur dispersion et de leur croissance). À plus long terme, une perspective de recherche consisterait à fonctionnaliser le support carboné MC-2 avant la synthèse polyol et le dépôt du platine ; cette option, cependant, ne sera pas explorée dans le cadre du présent manuscrit.

5.1.1.2 Voies de fonctionnalisation du catalyseur Pt/MC-2

Afin d'étudier l'impact du caractère hydrophile/hydrophobe d'un catalyseur sur la durabilité de la couche active en cellule différentielle, plusieurs protocoles de fonctionnalisation ont été mis en place. Le choix méthodologique s'est orienté vers des voies de fonctionnalisation permettant de préserver autant que possible la morphologie initiale du catalyseur Pt/MC-2, tout en modifiant sa chimie de surface ainsi que son caractère hydrophile/hydrophobe. En effet, les traitements thermiques à hautes températures accroissent le caractère hydrophobe des catalyseurs et améliorent leur résistance à la corrosion en favorisant la graphitisation du support carboné [1]. Cependant, ils entraînent en parallèle une augmentation de la taille des nanoparticules de platine ainsi qu'un effondrement de la structure poreuse du support carboné [2]. L'impact des différentes voies retenues de fonctionnalisation sur la structure des catalyseurs obtenus sera discuté dans la partie suivante.

Trois types de traitement post-synthèse ont été mis en place afin de modifier les propriétés de chimie de surface du catalyseur Pt/MC-2 :

- Le premier est un traitement en solution avec de l'acide nitrique. Le but recherché est de rendre ce dernier plus hydrophile. Pour cela, 500 mg de Pt/MC-2 ont été mis en suspension dans une solution de 100 mL à 0,5 M d'acide nitrique, sous agitation pendant 2 h à 70 °C. La poudre de catalyseur est ensuite rincée à l'eau déionisée et filtrée. Le gâteau est séché à l'étuve à 90 °C pendant 24 h. Le gâteau sec est ensuite broyé manuellement au mortier pour obtenir le catalyseur sous forme de poudre. Ce catalyseur nommé « **Pt/MC-2 HNO_3** » est ensuite stocké dans un flacon sous atmosphère d'argon.

- Une deuxième fonctionnalisation en voie sèche est un traitement réducteur par voie thermique, le but étant de diminuer la présence des groupes/fonctions oxygénées à la surface du carbone pouvant avoir des affinités avec l'eau et donc de rendre le catalyseur plus hydrophobe. Pour cela, 500 mg de catalyseur Pt/MC-2 ont été placés dans un four tubulaire alimenté sous Argon hydrogéné à 5 % (mélange argon contenant 5 % de dihydrogène) pendant 12 h à 350 °C. Ce catalyseur appelé « **Pt/MC-2 ArH_2** » est ensuite récupéré et stocké sous atmosphère d'argon.
- La troisième fonctionnalisation réalisée en voie sèche est également un traitement réducteur par voie thermique, mais cette fois-ci, le catalyseur est placé sous atmosphère ammoniaquée. Pour cela, 500 mg de Pt/MC-2 sont placés dans un four tubulaire. L'échantillon est amené de la température ambiante à 350 °C avec une rampe de 3,75 °C/min sous atmosphère d'argon. L'échantillon est ensuite placé sous atmosphère NH_3 pendant 30 min à 350 °C, puis repassé sous atmosphère d'argon lors du refroidissement. Ce catalyseur appelé « **Pt/MC-2 NH_3** » est ensuite récupéré et stocké sous argon.

Les différentes voies de fonctionnalisation et paramètres utilisés pour traiter le catalyseur Pt/MC-2 sont brièvement récapitulés dans le tableau 5.1 ci-dessous :

Tableau 5.1. Récapitulatif des paramètres utilisés lors des différents traitements de post-fonctionnalisation sur le catalyseur Pt/MC-2

Nom référence	Voie	T (°C)	Temps (h)
Pt/MC-2 HNO_3	liquide	70	2
Pt/MC-2 ArH_2	gaz	350	12
Pt/MC-2 NH_3	gaz	350	0,5

Les propriétés physico-chimiques des catalyseurs Pt/MC-2 non traité et post-fonctionnalisés seront détaillées dans les sections suivantes.

5.1.2 Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs Pt/MC-2 fonctionnalisés

Les quatre catalyseurs (Pt/MC-2 ajouté aux trois voies de fonctionnalisation) qui font l'objet de cette étude possèdent le même support carboné mésoporeux (MC-2) et possèdent un chargement massique cible à 40 wt%Pt. Le catalyseur utilisé en référence est le catalyseur Pt/MC-2 qui n'a subi aucun traitement après synthèse par voie polyol. Son chargement massique en platine déterminé par ATG est de 35,7 wt%Pt. Le catalyseur nommé Pt/MC-2 HNO_3 est le catalyseur qui a subi un traitement après synthèse polyol pour rendre le matériau plus hydrophile. Son chargement massique en platine est évalué à 35,0 wt%Pt. De plus, deux traitements réducteurs par voie thermique ont été utilisés pour rendre Pt/MC-2 plus hydrophobe : ainsi, nous avons obtenu Pt/MC-2 ArH_2 chargé à 33,1 wt%Pt et Pt/MC-2 NH_3 chargé à 35,0 wt%Pt.

Les diffractogrammes de ces catalyseurs sont affichés figure 5.1-a. Sur ces derniers, il est possible d'observer les pics caractéristiques du Pt métallique pour l'ensemble des catalyseurs synthétisés. Les échantillons Pt/MC-2 non traité et Pt/MC-2 HNO_3 présentent des allures très similaires, signifiant que le traitement à l'acide nitrique n'a pas eu d'impact significatif sur la structure des cristallites de platine. En revanche, pour l'échantillon Pt/MC-2 ArH_2, nous pouvons observer une augmentation de l'intensité

des pics et un rétrécissement de la largeur à mi-hauteur de ces derniers, signifiant que la taille des cristallites a augmenté par rapport au catalyseur Pt/MC-2 non traité. Cette observation peut être expliquée par le fait que le Pt/MC-2 ArH_2 a subi un plus long traitement thermique à 350 °C. Pour le catalyseur Pt/MC-2 NH_3, nous pouvons noter la présence d'une contribution aux alentours de 22 ° : il s'agit d'un artéfact de mesure dû au fait que l'analyse DRX de Pt/MC-2 NH_3 été faite avec une quantité insuffisante de poudre (réponse du porte échantillon). Néanmoins, son diffractogramme et les tailles de cristallites sont très similaires à ceux de Pt/MC-2 non traité et Pt/MC-2 HNO_3 (légèrement supérieure). Ce dernier traitement réducteur sous atmosphère ammoniaquée (plus court en temps comparativement au traitement sous argon hydrogéné, cf. tableau 5.1) semble avoir eu un impact moins significatif sur la taille des cristallites de Pt.

Les tailles de cristallites calculées à partir des diffractogrammes de la figure 5.1-a avec le logiciel EVA.DIFFRAC sont présentées dans le tableau 5.2 ci-dessous :

Tableau 5.2. Tailles de cristallites calculées pour les pics de diffraction du platine (100) et (220) à partir des diffractogrammes des catalyseurs fonctionnalisés

	Tailles de cristallites	
	(100) / Å	**(220) / Å**
Pt/MC-2 non traité	21	33
Pt/MC-2 HNO_3	19	28
Pt/MC-2 ArH_2	44	40
Pt/MC-2 NH_3	27	27

Il est possible de noter une évolution des tailles de cristallites entre les différents traitements appliqués sur le catalyseur Pt/MC-2. Les catalyseurs Pt/MC-2 non traité et Pt/MC-2 HNO_3 présentent des tailles de cristallites similaires (celles de Pt/MC-2 HNO_3 sont légèrement plus petites), tandis que Pt/MC-2 NH_3 et Pt/MC-2 ArH_2 affichent des tailles de cristallites plus élevées (en particulier pour le plan (100) où on observe un doublement de la taille des cristallites entre Pt/MC-2 ArH_2 et Pt/MC-2 non traité. L'augmentation marquée de la taille des cristallites de platine pour les deux derniers échantillons peut être expliquée par le traitement thermique réalisé, qui a pu contribuer à l'agglomération ou à la croissance des cristallites de platine.

Il est possible de remarquer la présence d'asymétrie dans les pics de diffraction caractéristiques du platine sur les diffractogrammes de la figure 5.1-a. Un affinement a été réalisé et a permis de mettre en évidence la coexistence de plusieurs « phases » au sein des cristallites de platine avec différents paramètres de maille.

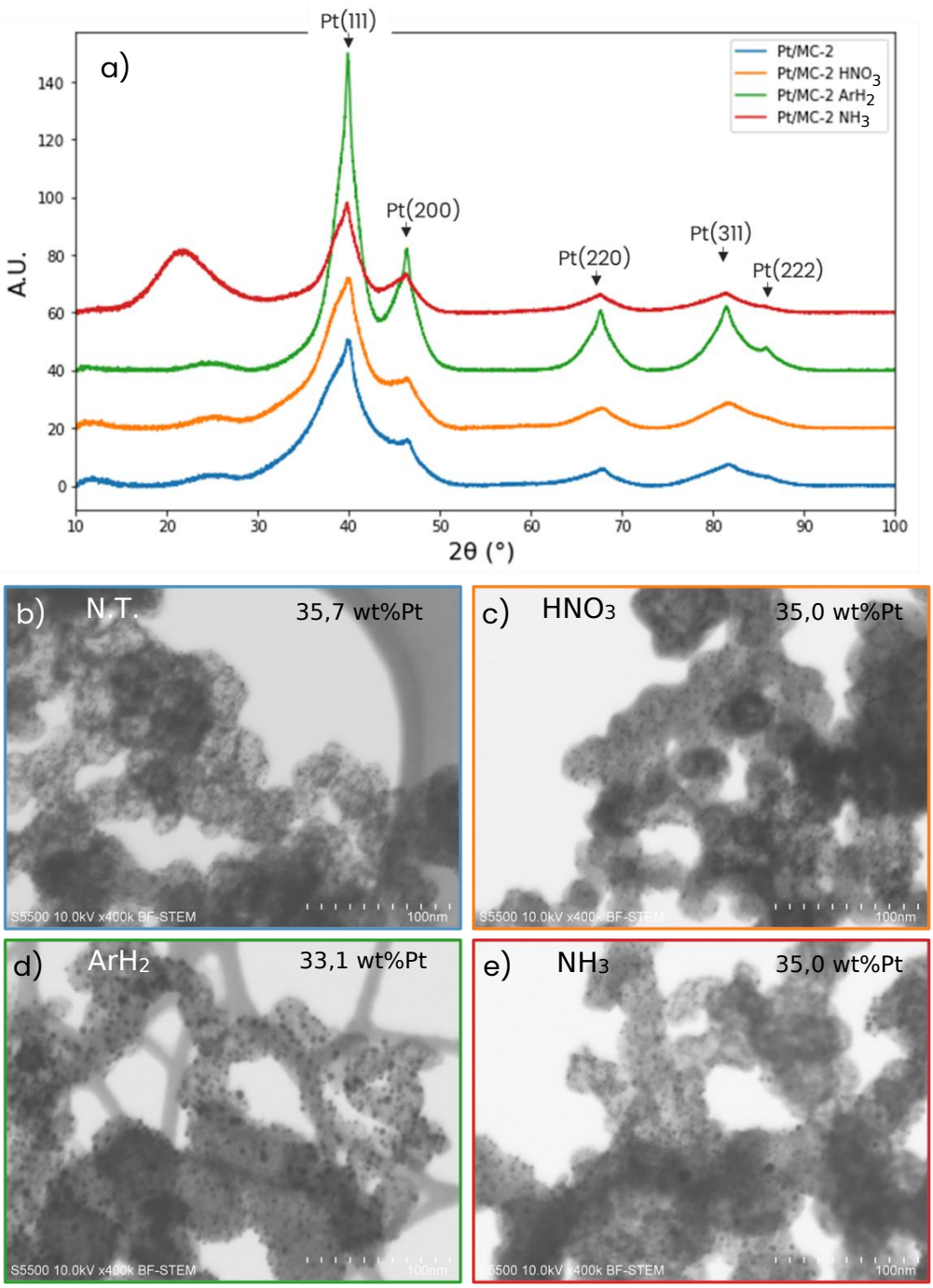


Figure 5.1. a) Diffractogrammes des catalyseurs Pt/MC-2 et des catalyseurs Pt-MC2 fonctionnalisés, images STEM réalisées avec le Hitachi S5500 à grandissement x400k : b) Pt/MC-2 non traité, c) Pt/MC-2 HNO_3, d) Pt/MC-2 ArH_2 et enfin e) Pt/MC-2 NH_3

Les observations réalisées à partir des diffractogrammes sont corrélées par les images STEM représentées sur les figures 5.1-b à 5.1-e. On observe une très bonne dispersion des nanoparticules de Pt sur le support carboné MC-2 pour les catalyseurs Pt/MC-2 non traité ainsi que Pt/MC-2 HNO_3. En revanche, on observe de plus grandes tailles de particules de Pt pour le catalyseur Pt/MC-2 ArH_2, ce qui est en adéquation avec les tailles de cristallites plus élevées évaluées par DRX. Malgré cela, les nanoparticules de Pt conservent une bonne dispersion sur le support carboné. Le catalyseur Pt/MC-2 NH_3 présente une dispersion des nanoparticules de Pt très similaire à Pt/MC-2 non traité et Pt/MC-2

HNO_3. Il est possible toutefois de remarquer des agrégats de Pt localement. Cette observation peut être expliquée par le fait que ce dernier traitement réducteur (sous atmosphère ammoniaquée) se déroule également à haute température, mais étant plus court en durée que celui utilisé sous ArH_2 (cf. tableau 5.1), l'effet d'agglomération est moins marqué : les nanoparticules de Pt s'agglomèrent donc moins que sur le catalyseur Pt/MC-2 ArH_2 durant le traitement thermique.

Pour compléter l'analyse des images STEM, les distributions des tailles de nanoparticules de platine ont été effectuées à partir des données SAXS (figure 5.2) pour chaque catalyseur traité.

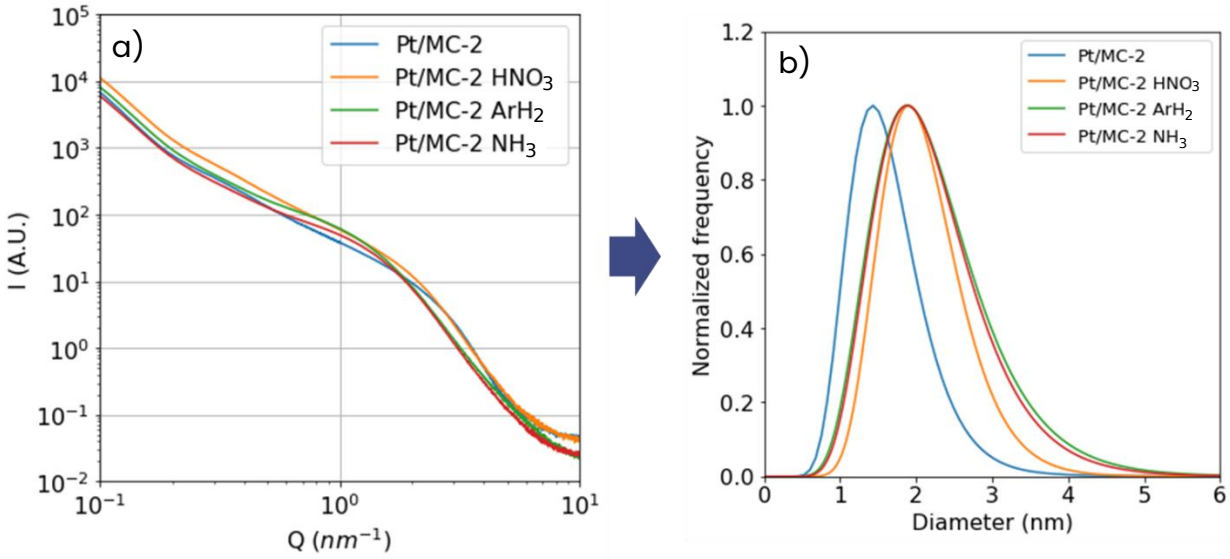


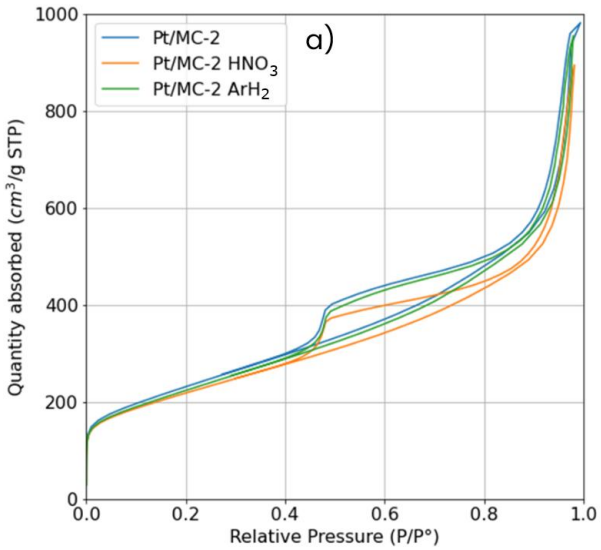
Figure 5.2. Profils de diffusion SAXS des catalyseurs Pt/MC-2 non traité et fonctionnalisés, b) Distribution des tailles des nanoparticules de platine obtenues après modélisation des profils SAXS de la figure a).

Les profils de diffusion SAXS sont présentés dans la figure 5.2-a. Il est possible de repérer un épaulement attribuer aux « objets » de type nanoparticules de platine, pour des valeurs de vecteurs de diffusion compris entre 0,3 et 5 nm^{-1} (cet intervalle sera retenu pour réaliser la modélisation de ce pic). Il est important de noter que certaines informations sont masquées par la contribution du platine, telles que certaines tailles de porosité du support carboné (tailles caractéristiques des objets similaires). Les profils de diffusion sont tous modélisés avec une loi « log normale » associée à un « fond » pour prendre en compte la présence du support carboné.

Les distributions des tailles de particules de platine sont présentées dans la figure 5.2-b. Le catalyseur référence Pt/MC-2 non traité (courbe bleue) présente des diamètres de nanoparticules de platine plus petits que sur les échantillons de catalyseurs fonctionnalisés. Les catalyseurs fonctionnalisés présentent des nanoparticules de Pt de diamètre moyen situé autour de 2 nm. Les dispersions et écart-types ne sont pas identiques en revanche d'un échantillon à l'autre : ils sont plus importants sur les échantillons fonctionnalisés que sur le catalyseur de référence Pt/MC-2 non traité. Les traitements ont donc eu un impact sur le diamètre initial des nanoparticules de platine de Pt/MC-2 : on observe de plus grands diamètres de nanoparticules de platine pour les catalyseurs traités. Il est important de remarquer que malgré cette évolution, les diamètres des nanoparticules de platine de Pt/MC-2 HNO_3, Pt/MC-2 ArH_2 ainsi que Pt/MC-2 NH_3 restent du même ordre de grandeur.

Des analyses par sorption d'azote à 77 K ont été réalisées afin d'évaluer l'impact des différentes fonctionnalisations sur la structure des catalyseurs Pt/MC-2 obtenus. Ce type de caractérisation

permet d'évaluer la structure poreuse d'un échantillon, de déterminer sa surface spécifique, la taille et la distribution des pores de ce dernier. Le catalyseur Pt/MC-2 NH_3 n'étant pas en assez grande quantité, sa caractérisation par sorption d'azote n'a pas pu être réalisée. Néanmoins, les isothermes sont présentées dans la figure 5.3 ci-dessous.



b)

	BET ($m^2.g^{-1}$)
Pt/MC-2	805 ± 5
Pt/MC-2 HNO_3	759 ± 4
Pt/MC-2 ArH_2	777 ± 5

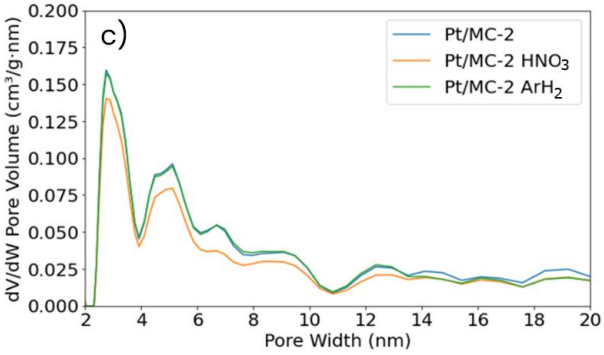


Figure 5.3. a) Isothermes de sorption d'azote à 77 K pour les différents catalyseurs Pt/MC-2 non traité et fonctionnalisé, b) tableau récapitulatif des surfaces développées en m^2 par gramme de catalyseur calculées avec le modèle BET et c) distributions des tailles de porosités pour chaque catalyseur obtenu avec un modèle NLDFT dans la zone des petites mésoporosités (2 à 20 nm de diamètre)

L'ensemble des catalyseurs présente des isothermes similaires, se rapprochant dans l'ensemble d'un type IV associé à des hystérèses de type H2 (cf. figure 5.3-a). Ce sont donc des matériaux micro-mésoporeux. Si les isothermes des catalyseurs Pt/MC-2 non traité et Pt/MC- ArH_2 sont quasiment superposées, il est possible d'observer une légère baisse du volume absorbé et désorbé par Pt/MC-2 HNO_3 pour les plus hautes pressions partielles.

La figure 5.3-b présente un tableau récapitulatif des surface BET calculées à partir de ces isothermes. On observe une légère diminution de la surface développée de Pt/MC-2 HNO_3 et Pt/MC-2 ArH_2 en comparaison avec Pt/MC-2 non traité. Cependant, ces diminutions sont peu marquées.

De même, il est possible de constater une modification de la distribution des tailles de porosité (cf. figure 5.3-c), en particulier pour le catalyseur Pt/MC-2 HNO_3. Le traitement à l'acide nitrique semble avoir modifié légèrement la structure poreuse du catalyseur Pt/MC-2 initiale. Le traitement thermique réducteur à l'argon hydrogéné également, mais semble avoir eu moins d'impact que le traitement à l'acide nitrique. De plus, la structure du catalyseur semble conservée (pas d'effondrement de structure notable à température de traitement moyenne).

Pour résumer, trois voies de fonctionnalisation ont été mises en place avec pour but de moduler la chimie de surface initiale du catalyseur Pt/MC-2 et de modifier son caractère hydrophile/hydrophobe. Les traitements choisis devaient néanmoins dénaturer le moins possible les propriétés structurelles du catalyseur Pt/MC-2 de départ. Les caractérisations physico-chimiques menées ci-dessus ont mis en évidence que les voies de fonctionnalisation modifiaient tout de même légèrement les caractéristiques initiales de Pt/MC-2. Ainsi, on note de plus grandes tailles de cristallites et de diamètre de nanoparticules de platine pour Pt/MC-2 ArH_2. De plus, il est possible d'observer une légère diminution

de la surface développée pour le catalyseur Pt/MC-2 HNO_3 (accompagnée d'une diminution du volume absorbé).

La section suivante sera consacrée à l'étude de la chimie de surface des catalyseurs Pt/MC-2 modifiés. Il sera détaillé dans quelle mesure ces voies de traitement ont permis de moduler le caractère hydrophile/hydrophobe des échantillons.

5.1.3 Propriétés de chimie de surface et analyse du comportement hygroscopique des catalyseurs fonctionnalisés Pt/MC-2

Des analyses XPS ainsi que des mesures par DVS (« Dynamic Vapour Sorption ») avec de l'eau à 25 °C ont été réalisées sur les catalyseurs traités ainsi que sur les couches actives cathodiques fabriquées. Les analyses XPS ont pour but de caractériser l'évolution de la chimie de surface des catalyseurs à l'issu des voies de fonctionnalisations utilisées. Les isothermes obtenues par DVS permettent d'analyser l'hygroscopie, le comportement de sorption en eau et le caractère hydrophile/hydrophobe des échantillons. Pour rappel, l'isotherme de sorption d'eau du carbone MC-2 sans platine est présentée dans le chapitre précédent. Le but de cette section est de montrer le lien étroit existant entre chimie de surface et hygrométrie d'un catalyseur.

5.1.3.1 Analyse XPS des différents traitements des catalyseurs Pt/MC-2 post-fonctionnalisés

Dans un premier temps, nous nous pencherons sur les analyses effectuées par XPS réalisées pour les différents catalyseurs traités. *Le but de cette section est de présenter de manière factuelle les observations faites ; le lien entre XPS et comportement de sorption vis-à-vis de l'eau, ainsi que la discussion des résultats seront effectués dans le prochain paragraphe consacré à la DVS.*

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) permet d'analyser la composition élémentaire et la nature chimique des surfaces sur quelques nanomètres de profondeur d'un échantillon. Elle permet donc d'obtenir des informations sur la chimie de surface des catalyseurs, et d'évaluer l'impact des voies de post-fonctionnalisation utilisées sur les propriétés chimiques surfaciques. La quantification de l'extrême surface de chaque échantillon par XPS est présentée dans le tableau 5.3 ci-dessous. Les éléments sondés principaux sont le carbone, l'oxygène et la platine.

Tableau 5.3. Quantification par XPS en pourcentage atomique (%at) des éléments présents à l'extrême surface des catalyseurs Pt/MC-2 non traité et fonctionnalisés

	Carbone (%at)	**Oxygène (%at)**	**Platine (%at)**
Pt/MC-2	94,3	3,4	2,3
Pt/MC-2 HNO_3	91,7	6,3	2,0
Pt/MC-2 ArH_2	95,0	2,6	2,4
Pt/MC-2 NH_3	93,7	4,2	2,1

L'extrême surface de chaque échantillon est majoritairement composée de carbone (entre 92 %at et 95 %at), d'oxygène en plus faible quantité (entre 2 %at et 6 %at) et de platine (en moyenne autour de 2 %at) selon les échantillons. Le platine est détecté en très faible pourcentage atomique sur l'ensemble des échantillons (bien que les taux de détection soient très similaires). L'hypothèse principale est que le platine non visible en XPS est potentiellement ancré dans les porosités du support carboné MC-2. Il est à noter qu'une partie du carbone et de l'oxygène détectée à l'extrême surface des échantillons puisse provenir de la pollution atmosphérique habituellement observée.

Pour obtenir plus d'informations et déterminer les environnements chimiques pour chaque échantillon de catalyseur, des spectres « haute résolution » ont été réalisés pour le carbone (pic C1s), l'oxygène (pic O1s) et le platine (pic Pt4f, doublet avec $Pt4f_{5/2}$ et $Pt4f_{7/2}$). Les spectres déconvolués pour le pic C1s sont présentés dans la figure 5.4 ci-dessous.

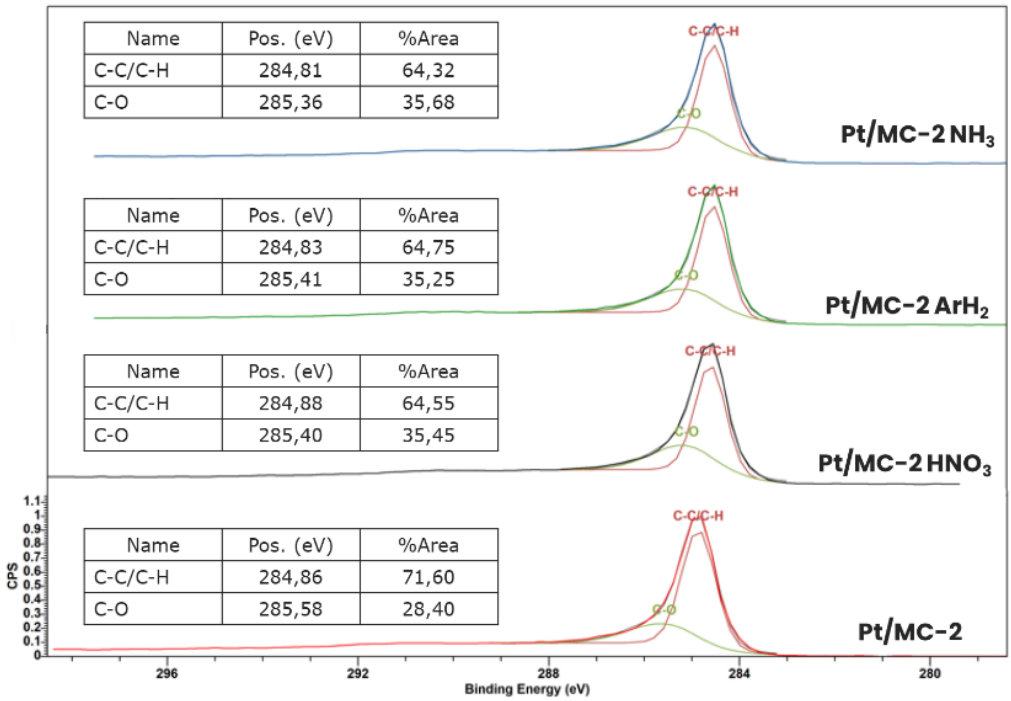


Figure 5.4. Spectres haute résolution et déconvolutions du pic C1s pour les catalyseurs Pt/MC-2 non traité et fonctionnalisés avec les 3 voies de traitement différentes

Le carbone est présent majoritairement sous forme de liaisons C-C/C-H, ainsi que minoritairement sous forme de liaisons C-O sur l'ensemble des catalyseurs issus de Pt/MC-2. Il est possible de noter une contribution des liaisons C-O et C-C/C-H au pic C1s après les différentes voies de traitement des catalyseurs Pt/MC-2. Le ratio de liaison C-O contribue de manière plus importante au pic C1s, dans des valeurs très similaires (quasi-identiques) pour les catalyseurs Pt/MC-2 HNO_3, Pt/MC-2 ArH_2 et Pt/MC-2 NH_3.

La figure 5.5 ci-dessous présente les spectres haute résolution pour le doublet attribué au Pt4f pour l'ensemble des catalyseurs Pt/MC-2 non traité et fonctionnalisés.

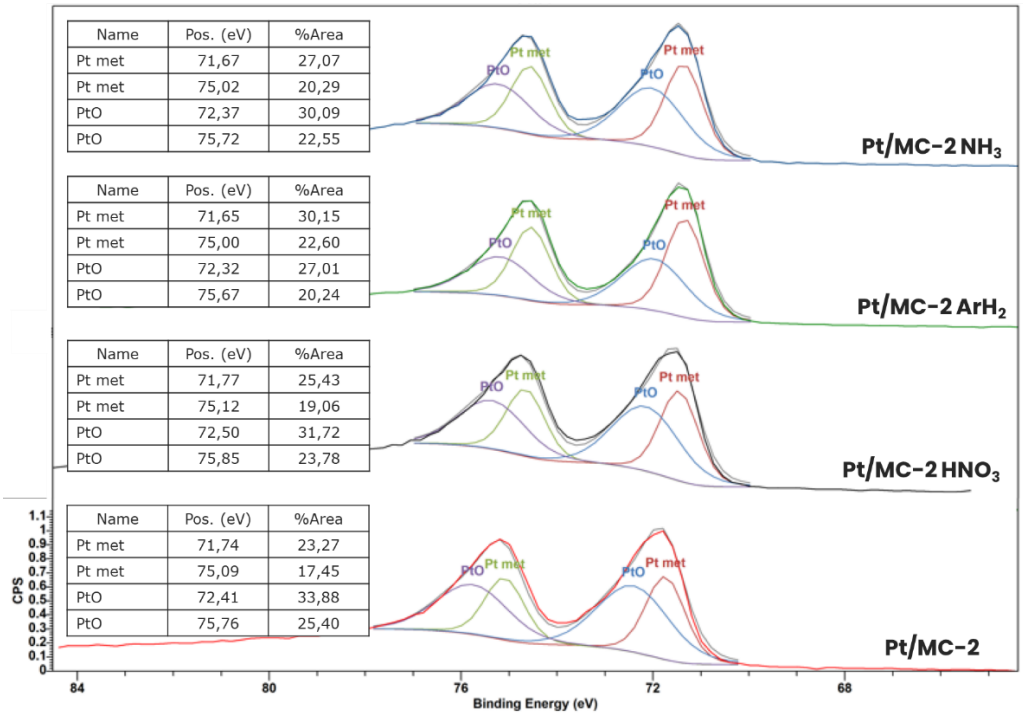


Figure 5.5. Spectres haute résolution et déconvolutions des pics $Pt4f_{5/2}$ et $Pt4f_{7/2}$ pour les catalyseurs Pt/MC-2 non traité et fonctionnalisés avec les 3 voies de traitement différentes

Le platine est présent sous forme métallique Pt^0 et sous forme oxydée PtO (ou Pt(+II)) en proportions similaires sur l'ensemble des catalyseurs issus de Pt/MC-2. On peut cependant noter que le catalyseur Pt/MC-2 ArH_2 présentent une contribution majoritaire provenant des liaisons Pt-Pt (correspondant au platine métallique Pt^0). A l'inverse, le catalyseur non traité Pt/MC-2 présente une contribution majeure au doublet Pt4f provenant de liaisons Pt-O (oxyde de platine ou Pt(+II)).

La figure 5.6 ci-dessous présentent les spectres haute résolution pour le pic de l'oxygène O1s et les déconvolutions associées pour l'ensemble des catalyseurs Pt/MC-2 non traité et fonctionnalisés.

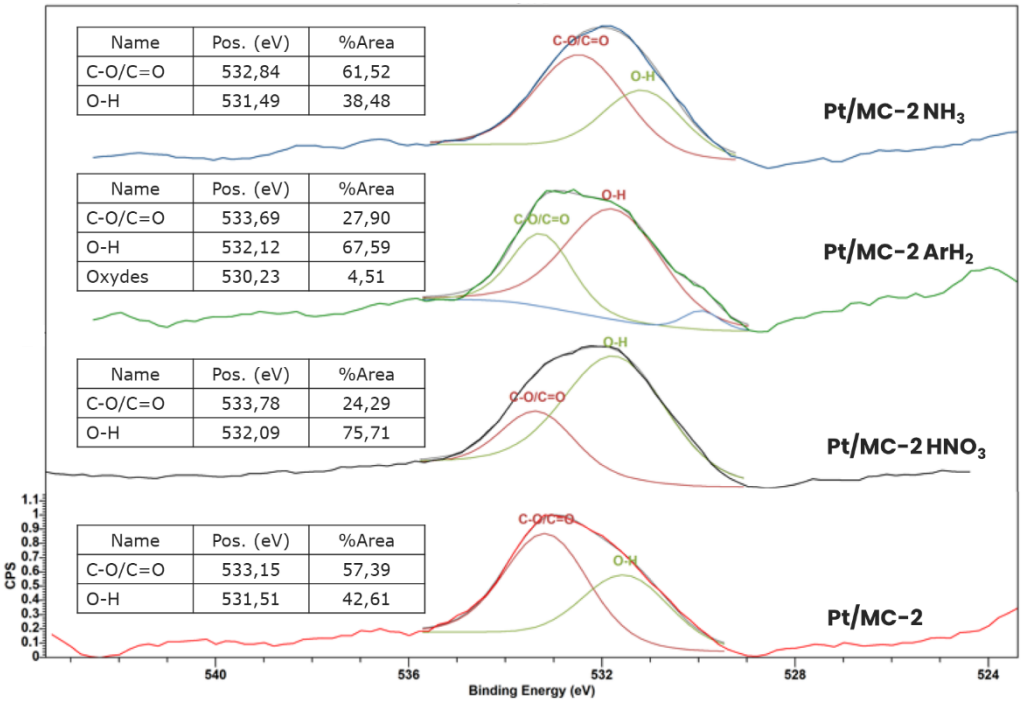


Figure 5.6. Spectres haute résolution et déconvolutions du pic O1s pour les catalyseurs Pt/MC-2 non traité et fonctionnalisés avec les 3 voies de traitement différentes

L'oxygène est présent sous forme de C-O/C=O et O-H sur l'ensemble des catalyseurs issus de Pt/MC-2, dans des proportions variables en fonction de l'échantillon. La contribution des liaisons O-H est majeure pour le catalyseur Pt/MC-2 HNO_3, suivi du catalyseur Pt/MC-2 ArH_2. Les catalyseurs Pt/MC-2 non traité et Pt/MC-2 NH_3 présentent des ratios similaires entre les contributions des liaisons C-O/C=O ou O-H.

Pour récapituler, il a été mis en évidence que les différentes voies de fonctionnalisation utilisées ont eu un impact sur la chimie et la composition de l'extrême surface des catalyseurs issus de Pt/MC-2. Le platine est sondé en proportion atomique similaire entre les échantillons de catalyseur autour de 2 %at (très légère diminution observée néanmoins pour Pt/MC-2 HNO_3). Le taux global d'oxygène le plus élevé est remarqué pour le catalyseur Pt/MC-2 HNO_3 (cf. valeurs données dans le tableau 5.3). Afin d'approfondir l'analyse des valeurs du tableau 5.3, des spectres haute résolution pour chaque élément présent à l'extrême surface sont réalisés : leur déconvolution permet d'apporter des informations supplémentaires sur l'environnement chimique du carbone, de l'oxygène et du platine. Les analyses du pic C1s ne mettent pas en évidence une modification notable entre les différents traitements appliqués au catalyseur Pt/MC-2 (bien qu'une augmentation de la contribution C-O soit observée après l'ensemble des traitements par rapport au Pt/MC-2 non traité). L'analyse du doublet pour le platine Pt4f permet de mettre en évidence la présence de Pt^0 (platine métallique) et Pt(+II) (oxyde de platine PtO) sur l'ensemble des échantillons : les contributions des liaisons PtO sont majeures pour les catalyseurs Pt/MC-2 non traité et Pt/MC-2 HNO_3. L'analyse du pic O1s permet de mettre en évidence les contributions des liaisons O-H (majoritaires pour Pt/MC-2 HNO_3 et minoritaires pour Pt/MC-2 NH_3).

Les tendances données par l'analyse XPS permettent d'obtenir des informations importantes sur l'efficacité des traitements des catalyseurs et sont complémentaires aux autres caractérisations physico-chimiques, notamment à la DVS qui sera étudiée dans le paragraphe suivant. Les résultats XPS ne permettent pas de mettre de manière très claire en évidence l'impact réducteur des traitements sous atmosphère ArH_2/NH_3. Néanmoins, les effets oxydants du traitement à l'acide nitrique semblent

un peu plus marqués sur la composition de la chimie de surface de Pt/MC-2 HNO_3. Les résultats des analyses XPS seront à mettre en corrélation avec les données issues de la DVS, qui sont présentés dans la section suivante.

5.1.3.2 Analyse DVS des différents catalyseurs Pt/MC-2 post-fonctionnalisés

Afin d'évaluer le comportement de sorption vis-à-vis de l'eau et hygroscopique des catalyseurs post-fonctionnalisés, des mesures DVS (« Dynamic vapour sorption ») avec de l'eau à 25°C ont été réalisées.

La caractérisation par DVS d'un matériau permet d'évaluer l'hygroscopicité, la capacité d'adsorption et la dynamique d'interaction d'un matériau avec l'humidité. Notamment, cela permet d'évaluer le caractère hydrophile/hydrophobe d'un échantillon. L'eau étant l'un des principaux facteurs de corrosion dans la couche active [3], il est important d'étudier la gestion de l'eau de ces matériaux. Les isothermes obtenues à 25°C pour les catalyseurs Pt/MC-2 non traité et fonctionnalisés sont récapitulées figure 5.7-a.

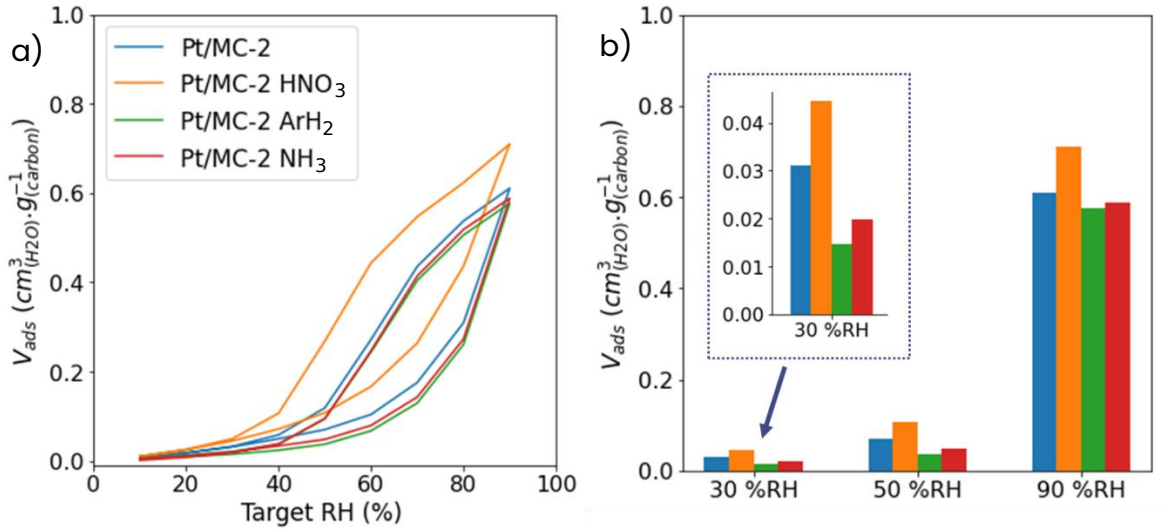


Figure 5.7. a) Isothermes de sorption à l'eau relevées à 25 °C entre 0 %HR et 90 %HR pour les catalyseurs fonctionnalisés issus de Pt/MC-2, b) Volume d'eau absorbé par masse de carbone pour différents taux d'humidité relative pour les catalyseurs fonctionnalisés issus de Pt/MC-2

L'ensemble des échantillons présente une allure d'isotherme se rapprochant d'un type V (faibles interactions entre absorbant/absorbat) et comportant une hystérésis se rapprochant le plus d'un type H3. Le catalyseur fonctionnalisé avec l'acide nitrique présente un volume d'eau absorbé bien supérieur aux 3 autres catalyseurs fonctionnalisés, à faible comme à haut taux d'humidité relative (courbe jaune). Ainsi, Pt/MC-2-HNO_3 absorbe un volume d'eau par masse de carbone de 0,05 $cm^3.g^{-1}$ à 30 %HR et de 0,71 $cm^3.g^{-1}$ à 90 %HR. Par rapport à l'échantillon de référence Pt/MC-2 non traité (en bleu), cela représente une augmentation d'un facteur 1,5 de la masse de l'échantillon sec à 30 %HR et de 1,2 à 90 %HR (cf. figure 5.7-b). La fonctionnalisation à l'acide nitrique semble avoir impacté le comportement en sorption du catalyseur et l'avoir rendu plus hydrophile. L'hypothèse principale est que la chimie de surface du catalyseur (sites actifs de platine et support carboné) a été probablement impactée et oxydée au cours de la fonctionnalisation, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus par XPS dans la partie précédente.

Les catalyseurs Pt/MC-2 ArH_2 et Pt/MC-2 NH_3 ont subi des traitements thermiques et réducteurs par voie gazeuse. Il est possible d'observer une légère diminution des prises en masse de ces derniers en

comparaison avec le catalyseur Pt/MC-2 non traité (en bleu) et Pt/MC-2-HNO_3 (en jaune), à haute et faible humidité relative. A 30 %HR, les catalyseurs ont absorbé un volume d'eau par masse de carbone de 0,015 $cm^3.g^{-1}$ pour Pt/MC-2 ArH_2 et de 0,020 $cm^3.g^{-1}$ Pt/MC-2 NH_3. Le volume d'eau absorbé est divisé par près d'un facteur 2 pour Pt/MC-2 ArH_2 en comparaison avec le catalyseur Pt/MC-2 non traité à 30 %HR. A plus haute humidité relative (à 90%HR), on obtient des valeurs de volume d'eau absorbé similaires en comparaison avec Pt/MC-2 non traité (légèrement plus faible pour Pt/MC-2 ArH_2 et NH_3).

Les traitements et fonctionnalisation effectués semblent avoir impacté la chimie de surface des catalyseurs issus de Pt/MC-2 à faible humidité relative (contribution majeure due aux interactions eau/catalyseur). Cela semble corroborer les analyses XPS : le catalyseur Pt/MC-2 HNO_3 qui présente un taux d'oxygène élevé en surface absorbe un volume d'eau plus important que les autres échantillons. A l'inverse, le catalyseur Pt/MC-2 ArH_2 qui présente le taux d'oxygène en surface le plus bas présente également le volume d'eau absorbé le plus faible à 30 %HR. Les catalyseurs Pt/MC-2-NH_3 et Pt/MC-2-ArH_2 semblent également avoir une nature plus hydrophobe que Pt/MC-2-HNO_3 à 30 %HR, sans pour autant qu'il y est un lien clair avec le taux d'oxygène sondé en XPS.

A haute humidité relative, la contribution majeure dans la sorption d'eau semble due aux porosités du support carboné à 25 °C en DVS (peu de modification dans le comportement de sorption pour des supports avec chimie de surface différente mais porosités similaires).

Toutefois, les voies de fonctionnalisation visant à rendre Pt/MC-2 plus hydrophobe à l'aide de traitements thermiques et réducteurs ne sont pas si différentes par rapport au Pt/MC-2 non traité (figure 5.7-a). L'hydrophilicité semble principalement due à la structure poreuse même du matériau aux hautes humidités relatives (cf. Chapitre 4), alors qu'aux plus faibles humidités relatives, elle est principalement due aux nanoparticules de platine ainsi qu'à la chimie de surface. Ces observations sont en accord avec les travaux de Soboleva et al. [4] qui montrent également que les molécules d'eau s'adsorbent d'abord sur les sites hydrophiles à faible humidité relative, tels que les nanoparticules de platine, les groupes fonctionnels contenant de l'oxygène sur le carbone et les bordures des cristallites de carbone. Néanmoins, nous pouvons observer une très légère diminution du volume d'eau absorbé sur l'ensemble des isothermes de Pt/MC-2 ArH_2 et Pt/MC-2 NH_3 en comparaison avec Pt/MC-2 non traité. Une hypothèse envisagée est que les post-traitements réducteurs ont en parti éliminé les groupes hydrophiles (groupements oxygénés tels que carbonyle, hydroxyle, etc.) en surface du catalyseur initial Pt/MC-2 (cf. résultats XPS, tableau 5.3).

Pour résumer, les propriétés hygroscopiques des catalyseurs post-fonctionnalisés ont été évaluées en DVS à 25 °C. Les voies de fonctionnalisations semblent avoir eu un impact sur les propriétés de sorption en eau des différents matériaux, comportement pouvant également être relié pour les extrema hydrophile/hydrophobe (traitement HNO_3 et ArH_2) au taux d'oxygène composant la surface des catalyseurs Pt/MC-2 évalué par XPS.

Après avoir établi le lien entre les propriétés de sorption en eau des catalyseurs fonctionnalisés et leur composition de surface, il est pertinent d'évaluer si des tendances similaires s'observent pour les couches actives d'AME. C'est dans ce cadre que différentes couches cathodiques ont été préparées (électrodes grattées à l'aide d'un scalpel pour obtenir une poudre analysable en DVS) à partir des catalyseurs Pt/MC-2 post-fonctionnalisés, afin d'étudier leur comportement hygroscopique en conditions plus proches de l'application réelle.

5.1.3.3 DVS sur couches actives cathodiques « grattées »

Différentes couches actives cathodiques sont préparées à partir des catalyseurs fonctionnalisés issus de Pt/MC-2 (formulation d'encre catalytique identique, I/C identique retenu de 1,1 (Nafion®), enduction sur substrat de PTFE, et chargement des électrodes en platine cible de 0,16 $mg_{Pt}.cm^{-2}$). Afin d'évaluer le comportement de sorption en eau par DVS des couches actives cathodiques fabriquées, ces dernières sont récupérées sur le substrat de PTFE et grattées au scalpel pour obtenir une poudre (contenant catalyseur Pt/MC-2 fonctionnalisé ou non et ionomère).

Les analyses DVS à 25 °C avec de l'eau ont donc été conduites sur les couches actives fabriquées et « grattées » à partir des catalyseurs fonctionnalisés. Les données sont disponibles sur la figure 5.8.

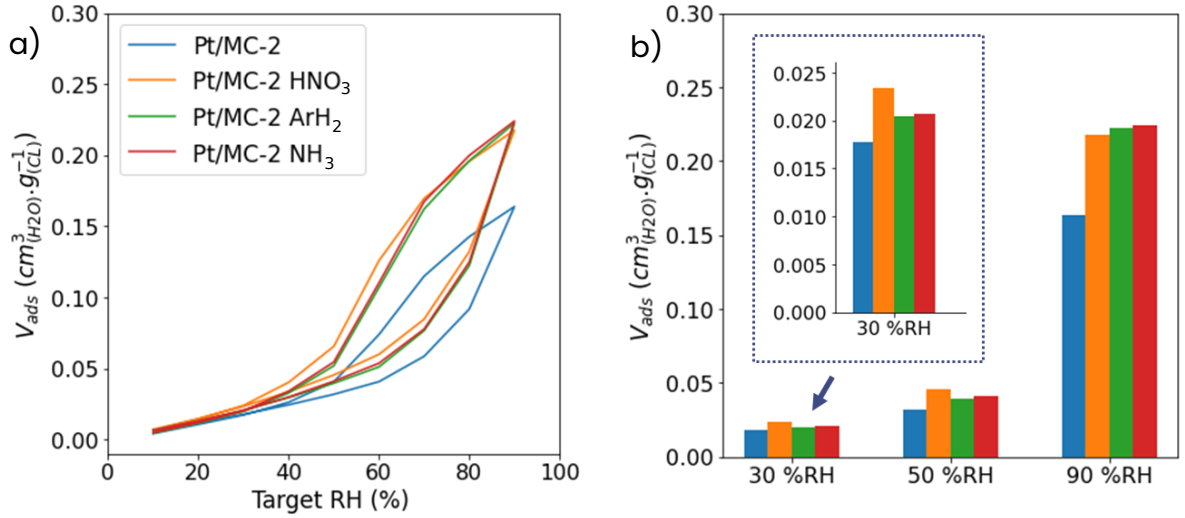


Figure 5.8. a) Isothermes de sorption à l'eau relevées à 25 °C entre 0 %HR et 90 %HR pour les couches actives cathodiques contenant les catalyseurs fonctionnalisés issus de Pt/MC-2, b) Volume d'eau absorbé par masse de couche active grattée pour différents taux d'humidité relative pour les couches actives contenant les catalyseurs fonctionnalisés issus de Pt/MC-2

L'allure des isothermes semblent être conservée pour l'ensemble des couches actives fabriquées, après ajout du ionomère aux différents catalyseurs. Nous pouvons observer des isothermes se rapprochant d'un type V et comportant une hystérésis se rapprochant le plus d'un type H3. En revanche, comparativement au catalyseur Pt/MC-2 non traité (cf. figure 5.7), nous pouvons remarquer une baisse du volume d'eau absorbé de manière générale, en particulier aux plus hautes humidités relatives. L'ajout du ionomère semble jouer un rôle majeur dans le comportement en sorption des couches actives, son influence est encore étudiée dans la littérature car l'arrangement de ce dernier sur le catalyseur et sa structure sont également à prendre en compte [4], [5]. A 90 %HR, on constate une diminution du volume d'eau absorbé de 58 % entre Pt/MC-2 non traité et la couche active fabriquée à partir de Pt/MC-2 non traité à titre d'exemple. A 30 %HR, la baisse du volume d'eau absorbé est de l'ordre de 20 %.

L'hypothèse principale est que la plupart des porosités du support carboné MC-2 sont obstruées par l'ionomère (ce dernier recouvrant également certains sites actifs de platine), peu importe le catalyseur utilisé pour fabriquer la couche active. Finalement, nous notons peu de différence entre les isothermes des catalyseurs Pt/MC-2, entre les différentes fonctionnalisations. Le seul échantillon présentant une nette différence est la couche active composée avec le catalyseur Pt/MC-2 non traité : la différence

majeure se joue au-delà de 30 %HR, nous pouvons faire l'hypothèse que l'ionomère a obstrué plus de porosité que sur les autres échantillons de couches actives. Une analyse structurale des couches actives est requise pour confirmer cette hypothèse, mais par manque de quantité de matériau et par défaut de caractérisations/modèles adaptés aux échantillons de couches actives (sorption azote avec BET, DFT ou porosimétrie mercure), cela n'a pas pu être encore accompli. Des analyses au SAXS inspirées des travaux de thèse de Pierre Toudret sont en cours d'exploitation pour évaluer le remplissage des porosités de la couche active (et du catalyseur présent dans celle-ci) en fonction du taux d'humidité, ainsi que pour évaluer la dispersion du ionomère dans les couches actives sur le catalyseur (sous forme d'agrégats ou film fins) [5], [6].

Ainsi, le caractère hydrophile ou hydrophobe des catalyseurs ne semble pas avoir d'influence majeure sur le comportement en sorption en eau des couches actives. A haute humidité relative, les porosités semblent suivre un comportement de sorption similaire, hormis pour la couche active Pt/MC-2 non traité. A 30 %HR, la couche active comportant Pt/MC-2 HNO_3 présentent le volume d'eau absorbé le plus important sur l'ensemble des échantillons. Il s'agit également de l'échantillon présentant le plus haut taux d'oxygène en surface d'après les analyses XPS.

Il est important de rappeler que ces caractérisations sont menées « hors fonctionnement » et à 25 °C (limitation de l'équipement de mesure), ce qui nous place dans des conditions d'analyse non représentatives des conditions réelles de fonctionnement (température de cellule différentielle à 80 °C, fonctionnement à 100 %RH, génération d'eau durant le fonctionnement de la couche active). Par conséquent, ces analyses DVS sont à relativiser car les comportements en sorption sont susceptibles d'être modifiés lors du fonctionnement des AME. Il s'agit tout de même d'une caractérisation intéressante pour étudier le comportement hygroscopique des supports carbonés, des catalyseurs ainsi que des couches actives.

5.1.4 Caractérisations électrochimiques et AST-C

Diverses caractérisations électrochimiques ont été menées afin d'analyser les performances et la durabilité des AME fabriqués à partir des catalyseurs synthétisés et fonctionnalisés ci-dessus. Afin d'éliminer toute contribution parasite et de comparer les catalyseurs, toutes les couches actives cathodiques ainsi que les AME sont fabriqués suivant le même processus (cf. Chapitre 2). Le chargement cible des couches actives cathodiques est de 0,16 $mg_{Pt}.cm^{-2}$.

La figure 5.9 montre les courbes de polarisation réalisées sous H_2/Air à 80 °C et 100 %HR avant dégradation par AST-C, ici appelé BoT (« begin of test ») et après tests de dégradation par AST-C au bout de 500 cycles, ici appelé EoT (« end of test »).

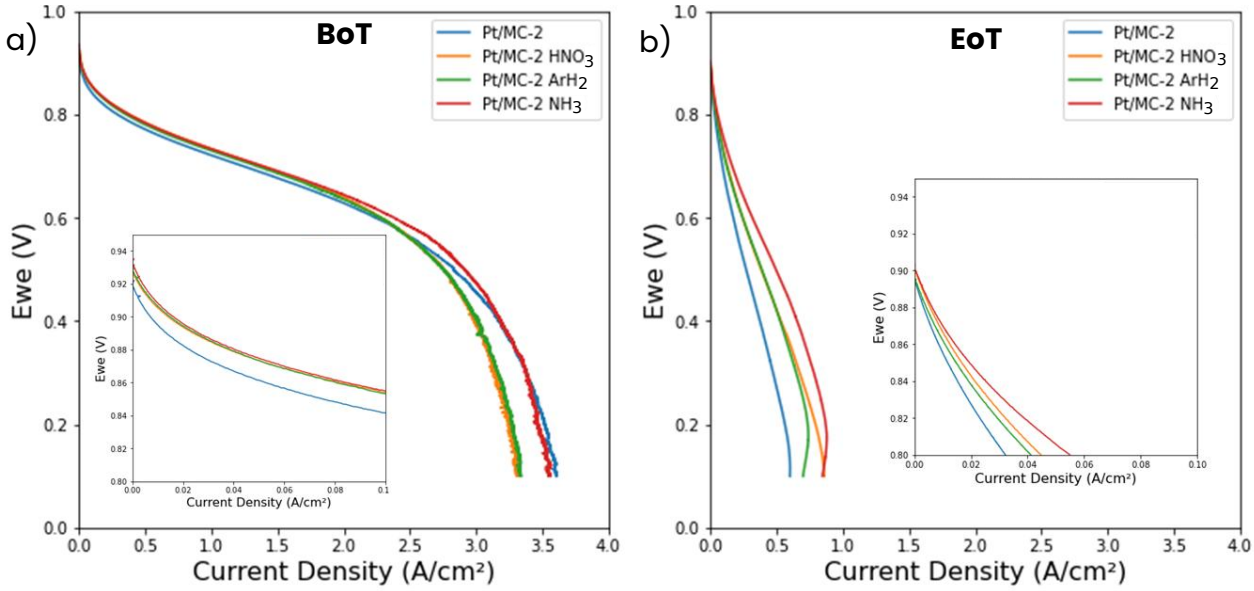


Figure 5.9. Courbes de polarisation à 80 °C, 100 %HR sous H_2/Air et à 1,5 bars absolus (balayage à 10 mV.s^{-1}) pour les AME fabriqués avec les catalyseurs fonctionnalisés issus de Pt/MC-2 en a) BoT et b) en EoT (et zooms en encart pour des potentiels compris entre 0,94 V et 0,80 V)

La figure 5.9-a présente les courbes de polarisation avant test de dégradation. Les courbes de polarisation au stade BoT sont très similaires entre AME fabriqués. Cependant, l'AME fabriqué à partir du catalyseur Pt/MC-2-NH_3 présente des performances légèrement supérieures aux autres échantillons sur l'ensemble de la plage de fonctionnement. On peut aussi remarquer que les catalyseurs fonctionnalisés semblent démontrer une meilleure activité, notamment dans la région de limitation cinétique à l'ORR (aux faibles densités de courant) en comparaison avec le catalyseur Pt/MC-2 non traité.

Après test de dégradation au stade EoT (figure 5.9-b), il est possible de noter une diminution marquée des performances pour tous les AME fabriqués. En revanche, l'AME fabriqué à partir de Pt/MC-2-NH_3 présente la courbe de polarisation EoT la moins impactée en performance. Au contraire, l'AME intégrant Pt/MC-2 non traité présente les performances les plus diminuées après 500 cycles d'AST-C.

Afin de trouver des pistes de réflexion pour expliquer les tendances affichées figure 5.9-b, des spectres d'impédance électrochimique potentiostatique ont été réalisés en mode « électrode bloquante » (sous H_2/N_2) afin de caractériser la structure des couches actives cathodiques, pour les stades BoT et EoT. Les données sont présentées figure 5.10. Des « fréquences références » à 510 Hz et 70,4 Hz ont été placées sur les spectres afin de faciliter leur lecture et la comparaison entre les stades BoT/EoT. Avant test de dégradation, les spectrogrammes des différents AME présentent des allures similaires avec une pente à 45 ° aux hautes fréquences et une asymptote tendant vers l'infini aux basses fréquences (allure caractéristique et représentative du mode « électrode bloquante »).

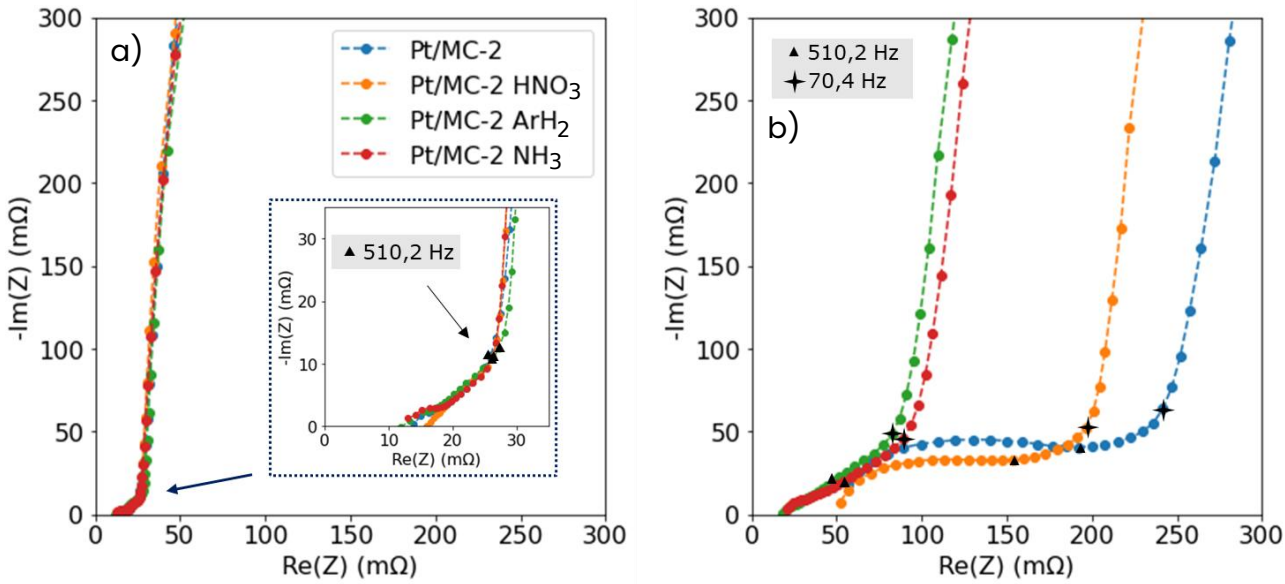


Figure 5.10. Spectres d'impédance électrochimique potentiostatique réalisés à 0,4 V entre 100 kHz et 500 mHz, avec une amplitude V_a de 10 mV à 80 °C, 100 %HR à 1,5 bars absolus sous H_2/N_2 pour les différentes AME fabriqués à partir des catalyseurs Pt/MC-2 fonctionnalisés au stade a) BoT et au stade b) EoT.

En revanche, bien que ces allures soient conservées au stade EoT pour trois des AME fabriqués, l'AME intégrant le catalyseur Pt/MC-2 non traité suivi de l'AME contenant Pt/MC-2-HNO_3 affiche une dégradation qui semble bien plus prononcée. L'hypothèse principale est que l'échantillon a été « court-circuité » pendant la dégradation par AST : des augmentations brutales et des divergences en courant sont visibles lors des tests de dégradation par AST-C pour les AME Pt/MC-2 non traité et HNO_3 tandis que le phénomène n'est pas observé pour les AME Pt/ArH_2 et NH_3. Pour exemple, la réponse en courant des AME Pt/MC-2 non traité et Pt/MC-2 NH_3 sont présentées sur la figure 5.11 ci-dessous.

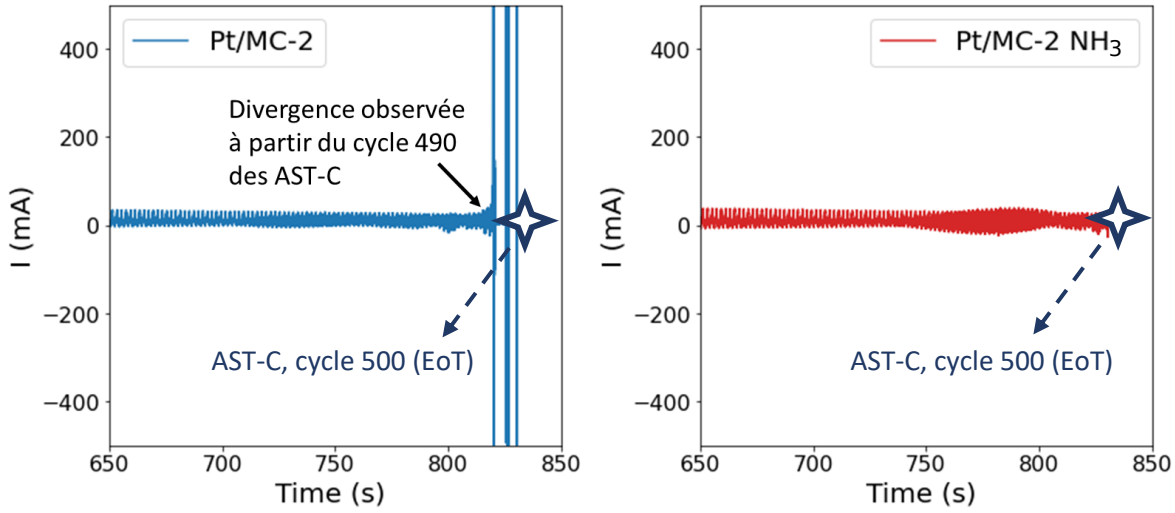


Figure 5.11 . Réponses en courant durant les cycles en potentiel de l'AST-C (1,0 V à 1,5 V avec une vitesse de balayage de 500mV.s^{-1}) des AME contenant a) Pt/MC-2 non traité et b) Pt/MC-2 NH_3

Il est possible à partir des spectres d'impédance présentés figure 5.10 de modéliser les résistances haute fréquence (HFR) et protoniques (R_P) pour chaque couche catalytique cathodique. Cependant,

les spectrogrammes des AME au stade EoT avec Pt/MC-2-HNO_3 et Pt/MC-2 non traité ne peuvent pas être modélisés car trop dégradés et hors cadre du modèle en ligne de transmission classiquement utilisé sur ECLab pour accéder aux résistances HFR et R_P. Les valeurs du reste des résistances BoT et EoT sont récapitulées dans le tableau 5.4.

Tableau 5.4. Résistances haute fréquence HFR et protoniques R_P pour les AME fabriqués à partir des différents catalyseurs Pt/MC-2 fonctionnalisés

	HFR (mΩ.cm²)		**R_P (mΩ.cm²)**	
	BoT	**EoT**	**BoT**	**EoT**
Pt/MC-2	28,1	-	60,1	-
Pt/MC-2 HNO_3	28,2	-	62,9	-
Pt/MC-2 ArH_2	26,9	43,7	73,7	313,2
Pt/MC-2 NH_3	28,6	54,4	59,2	311,6

Il n'y a pas d'écart majeur constaté entre les valeurs des différentes résistances HFR au stade BoT avant dégradation. Après test de dégradation au stade EoT, les HFR augmentent de manière significative. On constate une augmentation de 62 % pour Pt/MC-2 ArH_2 et de 90 % pour Pt/MC-2-NH_3 (il n'est pas possible de quantifier l'écart pour les deux autres AME, mais les spectres d'impédances suggèrent que les dégradations ont été beaucoup plus marquées pour Pt/MC-2 non traité et Pt/MC-2 HNO_3). Néanmoins, elles restent du même ordre de grandeur.

Les résistances protoniques R_P permettent quant à elle de caractériser le déplacement des protons jusqu'aux sites actifs au sein des couches actives cathodiques. Il est intéressant de remarquer qu'en BoT, les AME présentent différentes valeurs de R_P, la plus élevée étant attribuée à Pt/MC-2 ArH_2 et la plus faible à Pt/MC-2-NH_3 (les ordres de grandeurs restent toutefois proches). Après AST-C, l'AME le plus dégradé est celui comportant Pt/MC-2 non traité (non modélisable), suivi de Pt/MC-2 HNO_3 (non modélisable), puis Pt/MC-2 ArH_2 qui est similaire à Pt/MC-2 NH_3. Si l'on regarde les échantillons séparément, la résistance protonique de l'AME Pt/MC-2 ArH_2 a été multipliée par un facteur de 4,3 et celle du Pt/MC-2 NH_3 de 5,2 entre les stades BoT et EoT.

Après tests de dégradation par AST-C, nous n'observons pas de lien évident entre l'extraction des données obtenues par DVS des couches actives et l'évolution de la R_P. Il aurait été intéressant d'effectuer des analyses DVS en post-mortem sur les couches actives dégradées (malheureusement pas assez de quantité de matière à récupérer après test en cellule différentielle de 1,8 cm²). En revanche, nous constatons une tendance entre l'évolution des R_P avec les données DVS des catalyseurs : les couches actives formulées à partir des catalyseurs les plus « hydrophobes » (en particulier, peu d'affinité de la chimie de surface des catalyseurs avec l'eau remarquée à 30 %HR) présentent des R_P plus faibles au stade EoT.

Des voltampérométries cycliques (CV) ont été réalisées pour les différents AME aux stades BoT et EoT. Elles sont présentées dans la figure 5.12 ci-dessous.

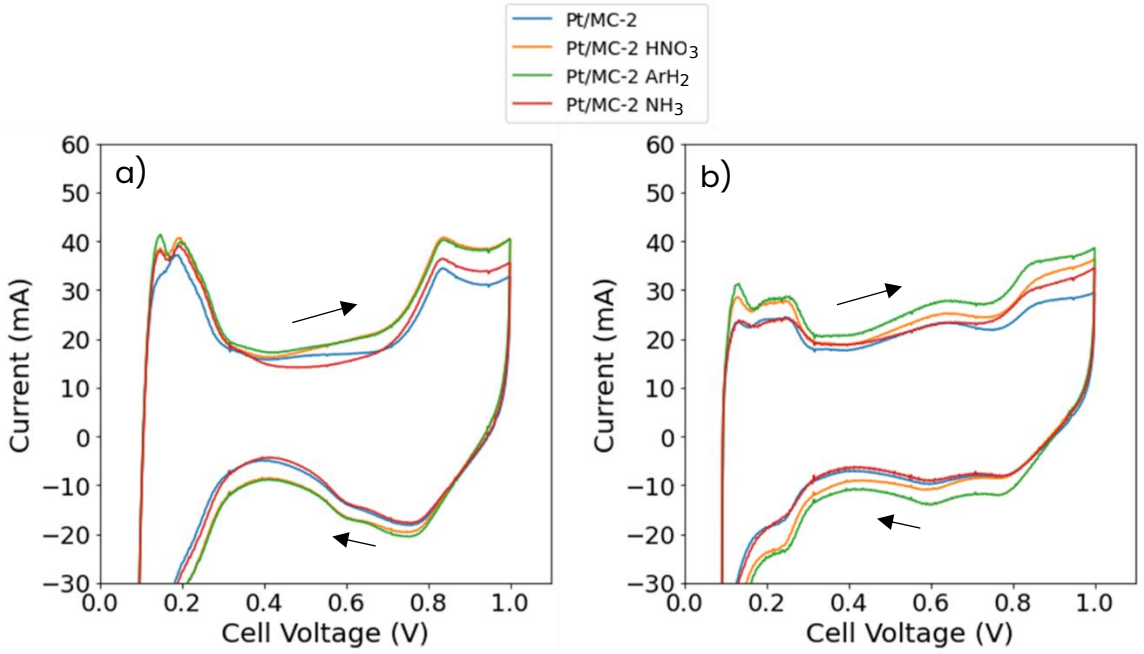


Figure 5.12. Voltampérométries cycliques à 30 °C et 100 %HR sous H_2/N_2 avec une vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} entre 0,1 V et 1,0 V pour les différents AME fabriqués à partir des catalyseurs fonctionnalisés Pt/MC-2 au stade a) BoT et b) EoT

Avant dégradation, les CV présentent toutes la même allure avec les pics caractéristiques correspondant au pic de désorption des protons HUPD (pour les courants positifs), à l'oxydation du platine (I>0) puis à la réduction des oxydes de platine pour les courants négatifs. Les pics HUPD ne présentent pas exactement tous la même allure : on note une différence dans le profil du pic HUPD entre les couches actives contenant Pt/MC-2 non traité (un seul pic « dominant ») et les couches actives contenant les catalyseurs Pt/MC-2 fonctionnalisés (deux pics « dominants »). Les pics d'oxydation et de réduction du platine et des oxydes de platine varient en intensité en fonction des échantillons, mais aucun décalage notable en potentiel n'est visible. On note une différence dans la double couche capacitive du carbone entre les échantillons au stade BoT : la moins marquée (intensité plus faible) est obtenue pour l'AME avec Pt/MC-2 NH_3 tandis que les plus élevées sont mesurées pour les AME Pt/MC-2 HNO_3 et ArH_2.

Après dégradation, on observe une évolution notable sur l'ensemble des domaines des CV. L'intensité des pics HUPD ainsi que leurs profils sont modifiés au stade EoT (forte diminution de l'intensité et disparition du profil avec deux pics « dominants » étroits). De même, les intensités des pics associés à la réduction et à l'oxydation du platine et des oxydes de platine sont fortement réduites. Cependant, on observe le décalage du pic d'oxydation du platine. Les pics de réduction des oxydes de platine sont légèrement décalés vers les plus hauts potentiels. Comme l'ont observé Maillard et al., cela pourrait être en parti attribué à l'augmentation du diamètre ou bien à l'agglomération des nanoparticules de platine [7]. Les doubles couches capacitives du carbone sont fortement impactées après AST-C : on observe un épaulement aux potentiels intermédiaires (entre 0,4 V et 0,7 V) qui peut être attribué à la présence des groupes quinone/hydroquinone, témoin de la corrosion du support carboné de catalyseur [8].

Il est possible de calculer l'ECSA à partir des pics HUPD présents sur les voltampérométries cycliques. Les valeurs avant et après AST-C sont présentées dans la figure 5.13.

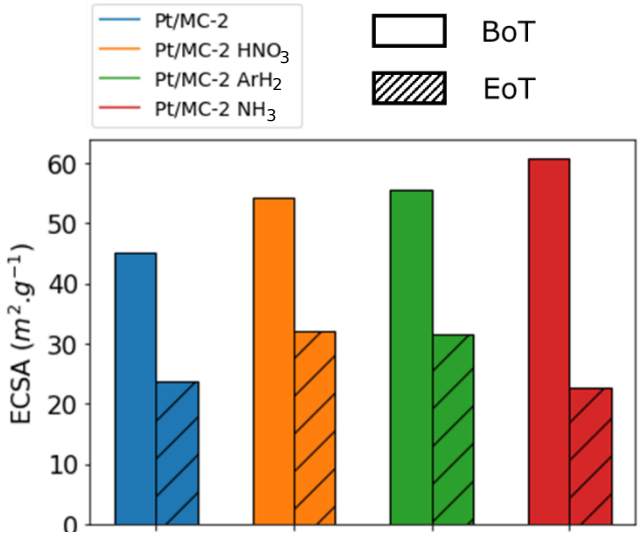


Figure 5.13. Surfaces ECSA calculées à partir de l'aire sous les pics HUPD présents sur les voltampérogrammes pour les différents AME fabriqués à partir des catalyseurs fonctionnalisés Pt/MC-2 à 30 °C et 100 %HR

Pour rappel, l'ECSA permet d'évaluer la surface électrochimique active accessible et visible par les protons au sein des couches actives cathodiques. Au stade BoT, les ECSA les plus hautes sont obtenues pour les couches actives composées avec les catalyseurs Pt/MC-2 fonctionnalisés. Ainsi, l'ECSA de la couche active contenant Pt/MC-2 NH_3 est évaluée à 60,8 $m^2.g^{-1}$ tandis que celle de Pt/MC-2 non traité est évaluée à 45,2 $m^2.g^{-1}$, ce qui représente un gain de 35 %.

Au stade EoT, les ECSA les plus hautes sont obtenues pour les couches actives cathodiques Pt/MC-2 HNO_3 (32,2 $m^2.g^{-1}$) suivie de Pt/MC-2 ArH_2 (31,6 $m^2.g^{-1}$), la plus faible étant obtenue pour Pt/MC-2 NH_3 (22,7 $m^2.g^{-1}$). Ainsi, on enregistre une diminution de 41 % pour Pt/MC-2 HNO_3, de 43 % pour Pt/MC-2 ArH_2, de 48 % pour Pt/MC-2 non traité et enfin de 63 % pour Pt/MC-2 NH_3. Ces tendances ne reflètent que partiellement les performances obtenues sur les courbes de polarisation en EoT : une partie de la surface de platine initiale reste « visible » par les protons, toutefois cela ne signifie pas que les sites actifs sont facilement accessibles aux réactifs (cf. les spectres impédances figure 5.10 notamment). L'ECSA n'est un bon facteur de suivi que si ce dernier est mis en perspective avec d'autres caractérisations électrochimiques et physico-chimiques.

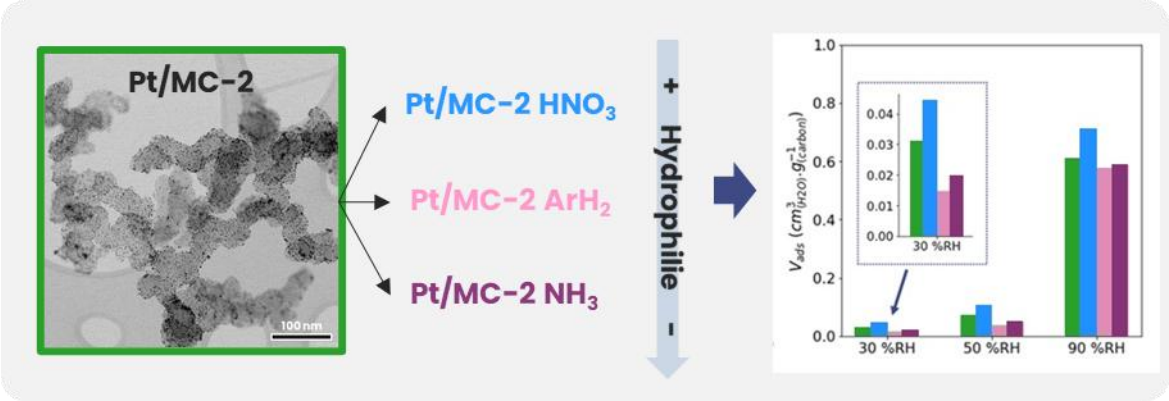
Pour résumer, la chimie de surface des différents catalyseurs fonctionnalisés à partir de Pt/MC-2 semble jouer un rôle important sur la durabilité des couches actives face à la corrosion du carbone induite par l'AST-C. Des caractérisations électrochimiques plus approfondies ainsi que des analyses post-mortem doivent encore être menées afin de confirmer l'impact positif des fonctionnalisations plus « hydrophobe », tel que le traitement sous atmosphère ammoniaquée. Des pré- ou post-traitements synthèse polyol plus poussés pour « augmenter » le caractère hydrophobe des catalyseurs pourrait être envisagé, notamment en employant des voies de fonctionnalisation avec des thiols, molécules avec des fonctions fluorées, etc. De la même manière, des analyses plus poussées doivent être menées (SANS, SAXS operando si possible) afin d'évaluer dans quelle mesure la modification de la chimie de surface de Pt/MC-2 influence les interactions entre support carboné/catalyseur et ionomère.

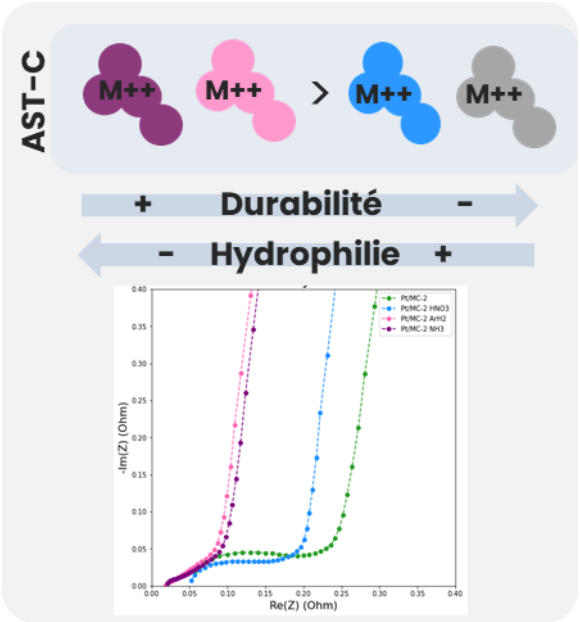
5.2 Conclusion sur les méthodes de fonctionnalisation pour améliorer la durabilité des couches actives de PEMFC face à la corrosion du carbone

Les travaux présentés montrent que la fonctionnalisation chimique des catalyseurs Pt/C, qu'il s'agisse de catalyseurs commerciaux comme le TEC10E40E ou de catalyseurs synthétisés sur support mésoporeux comme Pt/MC-2, peut influencer de manière significative les propriétés physico-chimiques et électrochimiques des couches actives cathodiques.

Les traitements appliqués aux catalyseurs Pt/MC-2 ont permis de moduler la chimie de surface, en rendant certains échantillons plus hydrophiles ou plus hydrophobes, sans dénaturer significativement la taille des cristallites ni la structure des nanoparticules de platine. Ces ajustements ont montré un effet positif potentiel sur la durabilité face à la corrosion du carbone, suggérant que la chimie de surface joue un rôle crucial dans l'interaction entre le support, le platine et l'ionomère. Toutefois, l'impact de ces modifications « douces » sur la durabilité globale des AME reste limité.

Un résumé visuel des résultats de ce dernier chapitre est proposé ci-dessous afin de mettre en lumière l'impact positif du post-traitement hydrophobe sur les performances et la durabilité des catalyseurs.





Une perspective intéressante à explorer serait de recourir aux voies de fonctionnalisation du support carboné avant ancrage des nanoparticules de platine (pré-traitement à comparer avec post-traitement effectués ici). Il faut néanmoins noter que cette méthode peut provoquer des problèmes lors du dépôt

du platine sur le support carboné lors de la synthèse polyol (dispersion et tailles des particules mal contrôlées, chargement massique à évaluer, baisse de la conductivité électrique, etc.). De plus, une meilleure compréhension des phénomènes observés pourrait se faire via l'étude plus poussée des interactions entre le carbone et le ionomère par mesure SAXS en humidité contrôlée.

5.3 Références

[1] I. Jiménez-Morales *et al.*, « Correlation between the surface characteristics of carbon supports and their electrochemical stability and performance in fuel cell cathodes », *Carbon Energy*, vol. 3, n° 4, p. 654-665, août 2021, doi: 10.1002/cey2.109.

[2] H. Daimon, H. Inoue, et M. Inaba, « Pore Structure and Durability Improvement of CNovel® Mesoporous Carbon as a Support Material for Pt Catalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 172, n° 3, p. 034503, mars 2025, doi: 10.1149/1945-7111/adb945.

[3] T. Mittermeier, A. Weiß, F. Hasché, et H. A. Gasteiger, « PEM Fuel Cell Start-Up/Shut-Down Losses vs Relative Humidity: The Impact of Water in the Electrode Layer on Carbon Corrosion », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, n° 16, p. F1349-F1357, 2018, doi: 10.1149/2.0931816jes.

[4] T. Soboleva, K. Malek, Z. Xie, T. Navessin, et S. Holdcroft, « PEMFC Catalyst Layers: The Role of Micropores and Mesopores on Water Sorption and Fuel Cell Activity », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, n° 6, p. 1827-1837, juin 2011, doi: 10.1021/am200590w.

[5] P. Toudret *et al.*, « Evidence of Well-Dispersed Ionomer in the Cathode Catalyst Layer of a PEMFC by Small Angle Scattering and the Effect of its Content on Performance », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 172, n° 3, p. 034515, mars 2025, doi: 10.1149/1945-7111/adc343.

[6] P. Toudret, J. Wolanin, G. Gebel, et A. Morin, « Investigation of ionomer hydration and local relative humidity in platinum and non-noble based catalyst layers in proton exchange membrane fuel cells using SAXS », *Journal of Power Sources*, vol. 586, p. 233671, déc. 2023, doi: 10.1016/j.jpowsour.2023.233671.

[7] F. Maillard, S. Schreier, M. Hanzlik, E. R. Savinova, S. Weinkauf, et U. Stimming, « Influence of particle agglomeration on the catalytic activity of carbon-supported Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 7, n° 2, p. 385-393, 2005, doi: 10.1039/B411377B.

[8] L. Castanheira *et al.*, « Carbon Corrosion in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells: From Model Experiments to Real-Life Operation in Membrane Electrode Assemblies », *ACS Catal.*, vol. 4, n° 7, Art. n° 7, juill. 2014, doi: 10.1021/cs500449q.

[9] O. V. Cherstiouk *et al.*, « Microstructure effects on the electrochemical corrosion of carbon materials and carbon-supported Pt catalysts », *Electrochimica Acta*, vol. 55, n° 28, p. 8453-8460, déc. 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2010.07.047.

Conclusion générale

L'hydrogène « vert », issu des énergies renouvelables, est considéré comme un vecteur énergétique stratégique pour la transition énergétique, en particulier pour décarboner les transports et stocker l'électricité renouvelable. Ses avantages (zéro émission directe de CO_2, densité énergétique massique élevée, recharge rapide) en font une option adaptée à la mobilité lourde, même si sa faible densité volumique, son coût de production et l'absence d'infrastructures limitent encore son déploiement à grande échelle.

Parmi les technologies associées, les PEMFC sont privilégiées pour les transports et certaines applications stationnaires. Leur efficacité repose sur l'assemblage membrane-électrode, où la couche catalytique, généralement composée de nanoparticules de platine sur support carboné, joue un rôle central. Ces catalyseurs représentent l'état de l'art mais souffrent de deux limites majeures : leur coût élevé et leur faible durabilité. La dissolution du platine et la corrosion du support carboné provoquent une perte progressive des performances, accentuée par les conditions de fonctionnement et les cycles de démarrage/arrêt.

Pour renforcer la stabilité des supports carbonés, plusieurs approches sont étudiées, dont l'utilisation de supports carbonés mésoporeux. Ils permettent d'obtenir une meilleure dispersion du platine, de réduire les phénomènes de dégradation s'attaquant aux sites actifs de platine, d'améliorer le transport de l'oxygène dans les couches actives, mais leur sensibilité persistante à l'oxydation (corrosion du carbone) reste problématique pour leur utilisation en tant que support de catalyseur pour PEMFC.

Les travaux de cette thèse, portant sur le rôle des supports carbonés mésoporeux de catalyseur Pt/C sur la durabilité des couches actives de PEMFC, se sont articulés autour de trois axes principaux. Le premier a porté sur le développement et l'analyse des mécanismes impliqués dans la synthèse de catalyseurs Pt/C à partir de supports carbonés poreux. Le second a examiné l'influence des paramètres structuraux des carbones mésoporeux sur leur résistance à la corrosion. Enfin, le troisième s'est concentré sur l'étude des mécanismes de sorption de l'eau (facteur clé de corrosion) dans les couches actives de PEMFC intégrant ces catalyseurs à supports mésoporeux.

Le protocole par voie polyol mis en place permet de synthétiser des catalyseurs Pt/C avec des nanoparticules de platine de 2 à 3 nm de diamètre, de manière simple et reproductible. Les conditions de synthèse (nature du carbone, conditions de synthèse, rapports H_2O/EG et NaOH/Pt) influencent la taille et la dispersion des particules. Les suivis par spectroscopie UV révèlent une cinétique de réduction similaire des complexes de platine, mais modulée par la nature du support carboné. L'oxydation partielle des carbones, mise en évidence par FTIR et XPS, pourrait jouer un rôle réducteur et impacter la stabilité des catalyseurs en PEMFC.

Différents carbones commerciaux et synthétisés par des partenaires ont été testés, classés en trois familles selon leur surface spécifique (< 500 $m^2.g^{-1}$, de 500 à 1000 $m^2.g^{-1}$ et > 1000 $m^2.g^{-1}$). Les analyses DRX confirment la formation de platine métallique sur tous les supports, avec des tailles de cristallites comprises entre 20 Å et 60 Å en fonction de l'échantillon. Le rendement de la synthèse polyol est globalement élevé (environ 88 %).

Quatre supports carbonés (et catalyseurs) présentant les propriétés structurales/physico-chimiques les plus intéressantes ont été retenus pour les tests de durabilité face à la corrosion en cellule différentielle. Des catalyseurs Pt/C ont été synthétisés par voie polyol et intégrés dans des AME pour des tests de vieillissement accéléré (AST-C). Les AME comprenant les catalyseurs synthétisés avec les supports carbonés MC-1 et MC-2 (BET comprise entre 500 $m^2.g^{-1}$ et 1000 $m^2.g^{-1}$ pour MC-1, BET > 1000 $m^2.g^{-1}$ pour MC-2) présente les plus hautes densités de courant obtenues au point de fonctionnement de 0,6 V en cellule différentielle (environ 2,2 $A.cm^{-2}$). Toutefois, c'est l'AME comprenant le catalyseur synthétisé avec le support carboné MC-1 qui présente la meilleure rétention de performance (densité de courant) à 0,6 V avec une perte de l'ordre de 53 % (contre 92 % pour MC-2). Les résultats montrent que la structure mésoporeuse d'un support carboné favorise la durabilité des couches actives lors des tests AST-C (durabilité très faible obtenue pour µC-1), mais elle n'explique pas à elle seule ces observations.

En effet, la chimie de surface et le comportement hygroscopique des supports carbonés mésoporeux semblent également jouer un rôle clé dans la résistance à la corrosion. Différentes méthodes de fonctionnalisation ont été appliquées pour moduler le comportement en sorption d'eau des catalyseurs et évaluer leur impact. De plus, les expériences récentes indiquent que les interactions entre l'ionomère, le catalyseur et le support carboné sont essentielles pour renforcer la stabilité des couches actives face à la corrosion.

Dans le but de comprendre le rôle de la chimie de surface sur la durabilité ainsi que du caractère hydrophile/hydrophobe des matériaux, des catalyseurs ont été traités par différentes voies et méthodes de fonctionnalisation. Chaque méthodologie possède ses avantages et inconvénients. Les post-traitements effectués ont permis de moduler l'hydrophobicité sans altérer significativement la structure des nanoparticules de platine, améliorant ainsi la durabilité face à la corrosion du carbone, mais de manière peu marquée. En effet, le catalyseur Pt/MC-2 NH_3 affiche une densité de courant améliorer de 10 % à 0,6 V avant dégradation, et une meilleure résistance aux AST-C (perte de densité de courant passant de 92 % à 86 %). La post-fonctionnalisation chimique des catalyseurs Pt/C influence leurs propriétés physico-chimiques et électrochimiques.

Les travaux menés lors de cette étude peuvent être positionnés sur le graphique récapitulatif de l'état de l'art présenté à la fin du Chapitre 1 :

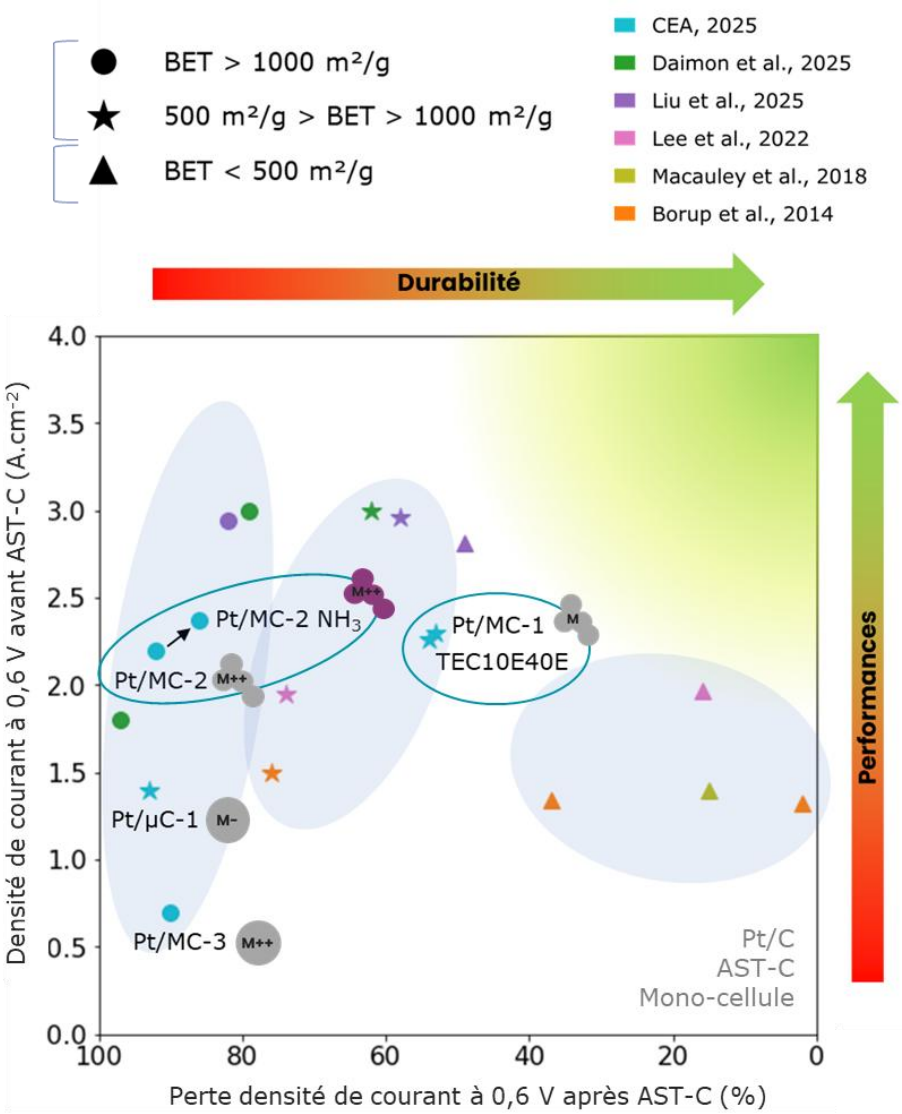


Figure 6.1. Récapitulatif des performances (densité de courant délivrée au point de fonctionnement à 0,6 V) et de la durabilité évaluée par AST-C des catalyseurs Pt/C dans la littérature. Les points bleus sont issus des travaux présentés dans ce manuscrit.

Bien que chacune des études présentées dans la figure 5.18 ne soit pas exactement comparable entre elles (chargement massique en Pt des catalyseurs, chargement en Pt des électrodes, formulation de l'encre et fabrication des couche actives, différence dans les conditions de fonctionnement, etc.), des tendances semblent apparaître : plus le catalyseur étudié possède une surface spécifique élevée, plus la densité de courant délivrée à 0,6 V est grande, mais plus sa résistance face aux AST-C (corrosion du carbone) est diminuée (le même constat a été dressé par Cherstiouk et al.). Cependant, les fonctionnalisations des supports carbonés semblent pourvoir limiter l'oxydation de ces derniers. Les traitements et fonctionnalisations peuvent avoir un impact positif comme négatif sur ces évolutions, ils doivent donc être bien contrôlés et adaptés en fonction du catalyseur Pt/C à intégrer dans la couche active.

Au-delà des résultats obtenus, plusieurs pistes de recherche méritent d'être explorées pour approfondir la compréhension des mécanismes de dégradation et améliorer la durabilité des couches actives dans les PEMFC. Elles peuvent intervenir à plusieurs niveaux, de la synthèse du support carboné, aux études post-mortem après dégradation des AME :

- **Développement de nouveaux carbones pour l'application PEMFC :** la synthèse de carbones poreux graphitiques et les carbones fonctionnalisés restent des axes de recherche prometteurs. L'utilisation de procédés de type « hard-template » pourrait être étudiée, tout en évaluant leur faisabilité à l'échelle industrielle (quantité de matériau produit, coûts, etc.). L'un des défis majeurs est d'obtenir des carbones à la fois poreux et avec une structure la plus ordonnée possible (graphitique, sans effondrement de la porosité). L'implémentation de traitement hydrophobe au moment de la synthèse du carbone pourrait également être envisagée.

- **Etudes mécanistiques de la synthèse polyol :** la spectroscopie XAS pourrait être utilisée pour suivre plus finement les mécanismes de nucléation du platine mis en jeu en présence de carbone dans le milieu réactionnel polyol. Une attention particulière serait portée sur l'influence de la chimie de surface du carbone utilisé et l'impact de cette dernière sur la morphologie et les propriétés physico-chimiques du catalyseur synthétisé. L'optimisation de la voie de synthèse polyol sur des carbones graphitiques pourrait également être envisagée afin d'obtenir une dispersion et une distribution de taille des nanoparticules de platine optimisées.

- **Volet fonctionnalisation :** Les traitements de type post-fonctionnalisation des catalyseurs Pt/C semblent avoir un impact positif sur la durabilité d'une couche active, notamment lorsque ces derniers rendent les matériaux plus « hydrophobes ». Il serait également d'effectuer des pré-fonctionnalisations sur les supports carbonés, avant la synthèse polyol. Pour augmenter ce caractère hydrophobe, le greffage de molécule fluorée suivi du dépôt de platine constitue une voie encourageante pour améliorer la durabilité des couches actives, mais pose des questions liées à la réglementation européenne et à l'impact environnemental. Un contrôle plus fin du greffage moléculaire et de la répartition du platine pourrait permettre de limiter la contamination des sites actifs tout en diminuant les sites corrodables du carbone. Enfin, l'intérêt d'une fonctionnalisation plus hydrophile des catalyseurs (a priori défavorable pour l'application PEMFC) pourrait être évalué dans le cas des AEM (électrolyse à membrane échangeuse d'anions en cathode sèche).

- **Formulation et mise en forme des couches actives :** il s'agit probablement de l'un des axes de recherche les plus impactant sur la durabilité d'une couche active. Une optimisation des procédés de formulation (nature du ionomère, rapport I/C, ratios de solvants utilisés dans l'encre catalytique, moyen de dispersion des encres, procédés de mise en œuvre des couches actives par enduction, spray coating, etc.) apparaît nécessaire afin d'adapter les conditions à chaque type de catalyseur. La fabrication de couches actives structurées (« gradient d'hydrophobicité » contrôlée) constitue également une perspective prometteuse pour l'amélioration de la durabilité.

- **Méthodes de caractérisation avancées des catalyseurs et couches actives :** Le développement d'outils de caractérisation représente un levier essentiel pour progresser dans la compréhension de nos systèmes. Les approches basées sur la mesure du potentiel zêta et la microcalorimétrie sont toujours en cours de développement pour étudier les carbones et catalyseurs. En parallèle, l'utilisation de la microscopie 3D-TEM pourrait permettre de quantifier plus précisément la localisation du platine sur un support carboné et dans une couche active. Des études SAXS/SANS en cellule à humidité contrôlée ou en operando pourraient apporter un éclairage nouveau sur les interactions ionomère/carbone.

- **Évaluation électrochimique et durabilité :** Des tests de durabilité en cellule de plus grande surface pourraient être envisagés (observation des hétérogénéités des dégradations induites à différents endroits d'une cellule, en entrée des gaz vs sortie des gaz). D'autres protocoles de tests de vieillissement accéléré visant la dégradation des sites actifs (AST-Pt) resteront indispensables pour évaluer la stabilité du platine et compléter les observations faites avec l'AST-C. Le développement de caractérisation post-mortem apparait également comme indispensable.

L'un des défis majeurs demeure la complexité multiparamétrique et multiphasique du système, qui rend difficile la décorrélation des phénomènes. De nouvelles approches seront nécessaires pour mieux comprendre les interactions entre les composants, ainsi que le rôle de la gestion de l'eau, dont l'impact sur la durabilité des AME reste encore insuffisamment élucidé.

Résumé

Au sein des couches actives des assemblages membranes-électrodes de PEMFC (« Proton Exchange Membrane Fuel Cells »), le catalyseur occupe une place déterminante. Il se présente sous la forme de nanoparticules métalliques dispersées sur un support de carbone. Le catalyseur est responsable de l'activation de l'ORR (« oxygen reduction reaction ») au niveau de la couche active cathodique de l'assemblage membrane-électrode (AME). Cependant, différents mécanismes de dégradation interviennent au cours du fonctionnement du système, parmi lesquels la corrosion du support carboné, entraînant une baisse des performances à long terme de l'AME. Limiter cette corrosion est donc essentiel pour que la durabilité des PEMFC ne constitue plus un obstacle à leur démocratisation.

Les stratégies classiques, telles que la graphitisation ou la fonctionnalisation des supports, permettent de limiter ce phénomène mais sont souvent accompagnées d'inconvénients pratiques (mauvaises performances, coût de production augmenté, mise en œuvre à grande échelle problématique). Récemment, les supports carbonés mésoporeux (diamètre des pores compris entre 2 et 50 nm) ont émergé comme des candidats prometteurs, car ils stabilisent efficacement les nanoparticules de platine.

Dans ce contexte, la première étape des travaux de thèse a consisté à mettre en place une voie de synthèse polyol simple, reproductible et efficace pour fabriquer des catalyseurs Pt/C sur différents supports carbonés poreux, en étudiant l'influence des paramètres de synthèse sur la dispersion et la morphologie des nanoparticules de platine formées. Des encres catalytiques ont été formulées en intégrant ces nouveaux catalyseurs (mélange d'ionomère, de catalyseurs et de solvant) et les couches actives cathodiques ont été fabriquées par procédé d'enduction, permettant un contrôle précis de l'épaisseur, de la porosité et de la distribution du catalyseur, avant d'assembler les AME par pressage à chaud avec une membrane échangeuse de protons.

La durabilité des catalyseurs a été évaluée par des tests de vieillissement accéléré (AST-C) sur banc d'essai en cellule différentielle (surface active de 1,8 cm^2), reproduisant les conditions dynamiques de fonctionnement et les phases de démarrage/arrêt responsables de la corrosion du carbone. Des analyses post-mortem ont été menées pour suivre les évolutions morphologiques, texturales et chimiques des supports des catalyseurs ainsi que des couches actives cathodiques, tandis que les caractéristiques électrochimiques ont permis de corréler structure et performances.

L'ensemble des résultats indique que la mésoporosité, la chimie de surface et l'hydrophobicité des supports sont des facteurs déterminants pour la durabilité des AME. Les catalyseurs présentant un équilibre optimal entre porosité, dispersion des nanoparticules et propriétés de surface offrent le meilleur compromis entre performance initiale et résistance à la corrosion du carbone. Ces observations soulignent l'importance d'une conception globale des électrodes (propriétés du catalyseurs, formulation de l'encre, procédé de fabrication), où la morphologie du carbone et les interactions catalyseur-ionomère doivent être prises en compte simultanément. Enfin, la prise en compte de l'hydrophilie/hydrophobicité des supports carbonés ouvre de nouvelles perspectives pour limiter le phénomène de corrosion, et renforcer la durabilité des catalyseurs ainsi que celle des couches actives cathodiques de PEMFC.